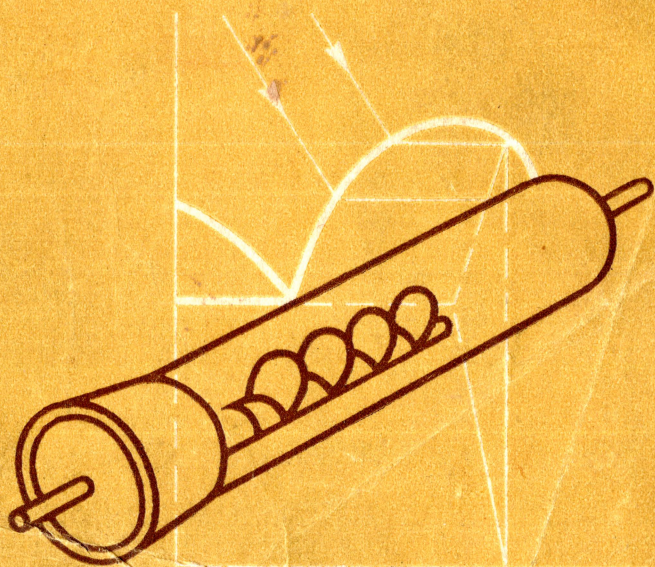


ПРАКТИКУМ
ПО ХИМИИ
И
ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ



ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ ПРОФ. Я. А. УГАЯ

*Д о п у щ е н о
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химических специальностей
высших учебных заведений*



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1978

ББК 24.5
П 69
УДК 54:537.311.33(075)

В. З. Анохин, Е. Г. Гончаров, Е. П. Кострюкова,
В. Р. Пшестанчик, Т. А. Маршакова

Рецензенты: проф. В. Н. Вигдорович (МИЭТ) и кафедра аналитической химии Томского государственного университета им. В. В. Куйбышева (зав. кафедрой проф. Г. А. Катаев)

Практикум по химии и технологии полупроводников: Учеб.
П 69 пособие для студентов вузов /Анохин В. З., Гончаров Е. Г., Кострюкова Е. П. и др. Под ред. Угая Я. А. — М.: Высш. школа, 1978. — 191 с., ил.
45 к.

В практикуме описаны лабораторные работы по химии и технологии полупроводников. Пособие предназначено для изучения основных методов физико-химического исследования конденсированных систем (ДТА, тензиметрические методы, построение P — T — x -диаграмм, методы микроструктурного анализа и микротвердости), различных методов синтеза, кристаллизационной очистки и выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений, а также знакомит с основными технологическими операциями в производстве полупроводниковых приборов (окисление, диффузия, эпитаксия, травление).

В каждой работе дано теоретическое введение, приводятся схемы приборов и оборудования, методы количественной обработки экспериментальных результатов.

П $\frac{20507-340}{001(01)-78}$ 56-78

ББК 24.5
540:539.9

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящем практикуме описаны экспериментальные работы по химии и технологии полупроводников. Этот практикум базируется на лекционных курсах по основам физики полупроводников, физико-химическому анализу полупроводников (с изложением основ термодинамики растворов и гетерогенных равновесий), химии твердого тела и полупроводников, химии кремния, а также технологии полупроводниковых материалов и приборов, которые читаются в течение ряда лет на кафедре общей и неорганической химии Воронежского ордена Ленина государственного университета им. Ленинского комсомола.

При выполнении практических работ студенты знакомятся с основными методами физико-химического исследования полупроводниковых систем, синтеза и очистки полупроводниковых материалов и, кроме того, с основными технологическими процессами, используемыми при изготовлении полупроводниковых приборов. Каждая работа содержит теоретическое введение, в котором конкретизируется материал, изложенный в соответствующих лекционных курсах, что позволяет проанализировать результаты эксперимента с теоретических позиций. Материал, представленный в этой части, дан в сжатой форме и поэтому для углубленного его усвоения необходимо использовать литературу, список которой приводится в конце работ.

Перед началом работы студенты должны сдать коллоквиум, предварительно изучив теоретическую часть и материал, освещенный в рекомендованной литературе. По окончании работы необходимо представить письменный отчет в рабочей тетради в соответствии с приведенной формой (в конце каждой работы).

Объекты исследования, предлагаемые в работах, выбраны с учетом их физико-химических свойств и требований техники безопасности при работе в учебных лабораториях (сравнительно невысокие температуры плавления и давление пара). Кроме того, авторы старались использовать, по возможности, недавно изученные соединения, свойства которых представляют определенный интерес. Поэтому наряду с классическими полупроводниковыми материалами (германий, кремний, соединения типа $A^{III}B^V$) рекомендуются такие фазы, как CuP_2 , $GeAs$, Bi_2Te_3 , и др. Для некоторых же традиционных материалов предлагаются нетрадиционные методы синтеза (например, синтез GaP из расплава в висмуте). Это позволяет повысить интерес студентов к практическим занятиям, расширить их кругозор и внести элементы исследовательской работы в учебный процесс. В зависимости от специфики научных исследований кафедры и возможностей учебной лаборатории могут быть использованы и другие объекты с аналогичными свойствами.

Технологические процессы изучаются в самой общей форме, поскольку в условиях учебной лаборатории невозможно воспроизвести детально все приемы, используемые при осуществлении основных технологических операций на производстве. Тем не менее с принципами базовой технологии студенты достаточно полно знакомятся в ходе выполнения предлагаемых лабораторных работ.

Лаборатория, предназначенная для выполнения практикума, должна быть соответствующим образом оборудована. В ней необходимо организовать специализированные участки: вакуумный участок с газовой горелкой для стеклодувных и кварцедувных работ; участок травления с местной вытяжной вентиляцией; термический участок, в котором сосредоточены печи для одно- и двухтемпературного синтеза, диффузии и других работ, требующих применения высоких температур; участок механической шлифовки и полировки образцов; участок физико-химических методов анализа, где расположены пирометрические установки, аппаратура для изучения давления диссоциации и т. п., а также участок физико-химических исследований и электрофизических измерений, где проводится изучение микроструктуры, измерение микротвердости, определение удельного сопротивления, термо-э.д.с., изучение вольт-амперных, вольт-емкостных характеристик и т. п.

Для проведения практикума рекомендуется лаборатория, включающая два помещения по 36—40 м². При размещении оборудования целесообразно предусмотреть отделение участков синтеза и подготовки материалов от участков физико-химических и электрических исследований. Работа в физико-химической лаборатории требует соблюдения ряда мер предосторожности. Важным этапом является подбор и подготовка контейнерного материала при синтезе. Универсальным контейнерным материалом считается плавленный кварц. Поскольку некоторые практические работы связаны с высоким давлением пара в ампуле, последняя должна быть достаточно прочной. Прочность ампулы увеличивается прямо пропорционально толщине стенок и обратно пропорционально квадрату диаметра (при прочих равных условиях). Однако эти зависимости часто не соблюдаются при наличии воздушных пузырьков, которые создают так называемую полосчатость кварцевого стекла. Поэтому для ответственных работ (связанных со значительными давлениями) необходимо использовать кварцевый контейнер с минимальным количеством воздушных включений, а еще лучше — кварцевое стекло двойной плавки, практически не содержащее включений.

Однако не все материалы инертны по отношению к кварцу. Так, галлий, хорошо смачивая поверхность кварцевого стекла, начинает взаимодействовать с ним уже при 700°C. Многие арсениды после синтеза с трудом отделяются от стенок кварцевой ампулы, поскольку As₂O₃, присутствующая в небольших количествах, образует с кварцем легкоплавкие арсеносиликатные стекла. Поэтому в таких случаях рекомендуется проводить синтез или в ампулах с двойными стенками (одна вакуумированная ампула помещается в другую, которая также вакуумируется); или в графитовых лодочках, введенных в кварцевую ампулу, или предварительно графитизировать внутренние

стенки ампулы (например, путем пиролиза паров ацетона, продуваемых через трубку, нагретую до 1000°C). Однако при высоких температурах кварц способен пропускать кислород, поэтому в процессе длительного синтеза графитизированный слой может «выгорать».

При синтезе арсенидов необходимо иметь в виду, что металлический мышьяк особой степени чистоты (ОСЧ) при контакте с воздухом легко окисляется, поэтому его измельчение, взвешивание и загрузку в ампулу следует производить в инертной атмосфере или по возможности быстро. При этом не следует измельчать компоненты до высокой степени дисперсности. Оптимальный размер зерна составляет 2—3 мм.

Хотя металлический мышьяк не ядовит, многие его соединения (летучие или растворимые в воде) чрезвычайно токсичны. Образование таких соединений возможно в процессе синтеза арсенидов (при наличии кислорода образуется As_2O_3), при травлении и механической обработке сплавов (за счет гидролиза, например, возможно образование AsH_3) и т. п. При взрыве ампулы в процессе синтеза арсенида необходимо экстренно проветрить помещение, а затем провести влажную уборку 10 %-ным раствором Na_2CO_3 и водой (в резиновых перчатках) для удаления следов As_2O_3 , осевшей на оборудовании.

Работа с красным фосфором (ОСЧ) требует особых мер предосторожности. Красный фосфор всегда содержит фракцию белого фосфора, энергично самовозгорающегося на воздухе. Поэтому при измельчении красного фосфора, при трении или ударе возможно возгорание. Необходимо куски красного фосфора измельчать, постепенно сдавливая в тисках и завернув предварительно в батистовую салфетку. При возгорании немедленно забросать фосфор влажным песком, а при попадании на кожу промыть пораженное место 10 %-ным раствором CuSO_4 .

Все установки для синтеза, измерения давления пара и т. п. должны быть снабжены предохранительными металлическими сетками во избежание несчастного случая при возможном взрыве ампулы. При закалке образцов в воде необходимо использовать защитные очки или предохранительную маску из оргстекла. **Вскрытие ампул для извлечения слитка следует производить, обернув их во влажное полотенце и одев защитные очки.** Разбивают ампулу или в месте отпайки (однотемпературный синтез), или в средней части (двухтемпературный синтез). Это позволяет сохранить слиток и избежать самовоспламенения фосфора, сконденсировавшегося в холодной части ампулы при двухтемпературном синтезе (для получения фосфидов). **Остатки красного фосфора (с примесью белого), сконденсировавшегося на стенках ампулы, необходимо сразу же сжечь в вытяжном шкафу.** Все работы, связанные с применением агрессивных реагентов и образованием летучих токсичных веществ (жидкостное, хлорное травление и т. п.), необходимо проводить в вытяжном шкафу.

Студенты, работающие в лаборатории, должны знать общие правила техники безопасности при работе в химических лабораториях, правила электробезопасности и порядок работы со сжатыми газами (в баллонах).

При планировании работ следует учесть, что большинство экспериментальных заданий связано с протеканием гетерогенных процессов на границе твердая фаза — жидкость и твердая фаза — пар. Эти реакции осуществляются весьма медленно и для приведения системы в равновесное состояние требуется значительное время.

Работы 1—3, 5—7, 9, 10, 13—15 написаны доц. В. З. Анохиным, доц. Е. Г. Гончаровым и старшим научным сотрудником В. Р. Пшестанчиком, работы 4 и 11 — доц. Т. А. Маршаковой, 8 и 12 — доц. Е. П. Кострюковой. Авторы выражают благодарность докт. техн. наук, проф. В. Н. Вигдоровичу и коллективу кафедры аналитической химии Томского государственного университета (зав. кафедрой докт. хим. наук, проф. Г. А. Катаев), взявшим на себя труд по рецензированию рукописи и сделавшим ряд ценных замечаний, позволивших улучшить качество книги. Авторы благодарят также доцентов О. Я. Гукова, Е. М. Авербаха и младшего научного сотрудника Л. Я. Твердохлебову за советы и замечания, высказанные ими при апробировании предложенных работ во время выполнения спецпрактикума.

Часть I

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

РАБОТА 1. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Дифференциальный термический анализ (ДТА) — один из основных методов физико-химического исследования. Он позволяет изучать характер фазовых превращений и осуществлять построение диаграммы состояния (ДС). Этот метод широко используется при исследовании металлических, солевых, силикатных и прочих систем. Большую роль метод ДТА сыграл в развитии современной химии полупроводников. Область применимости этого метода не ограничивается построением ДС. Он с успехом может быть применен при исследовании тепловых эффектов химических реакций, при изучении процессов диссоциации, для качественного и количественного определения фазового состава смесей и определения теплот фазовых переходов. Метод ДТА является наиболее универсальным из известных методов термического анализа. Так, метод визуального политермического анализа применим для исследования прозрачных объектов (главным образом, некоторых солевых систем). Метод кривых температура — время не обладает достаточной чувствительностью. Метод ДТА свободен от этих недостатков.

Существующая аппаратура позволяет автоматически регистрировать тепловые эффекты превращений и обладает высокой чувствительностью. В основу конструкции всех применяемых пирометров положена схема, предложенная Н. С. Курнаковым в 1903 г. (рис. 1). Э. д. с. термопары подается на высокочувствительный гальванометр 1, на рамке которого укреплено зеркальце. Луч света от источника, попадая на зеркальце, отражается и фокусируется на фотобумаге, закрепленной на вращающемся барабане 2. Угол поворота рамки с зеркальцем пропорционален э. д. с. термопары и, следовательно, температуре образца. При одновременном вращении барабана и перемещении зайчика во взаимно перпендикулярных направлениях на фотобумаге получается кривая в координатах температура — время.

При отсутствии в системе фазового превращения, сопровождающегося тепловым эффектом, кривая $T = f(\tau)$ идет монотонно. При наличии фазового перехода в результате выделения (при охлаждении) или поглощения (при нагревании) скрытой теплоты изменяется угол наклона (для моновариантных процессов) или регистрируется горизонтальная площадка ($T = \text{const}$ для невариантных процессов) (рис. 2). Если тепловой эффект превращения невелик, то вследствие низкой чувствительности прибора такая запись может его не зарегистрировать. Для увеличения чувствительности метода одновременно осуществляют так называемую дифференциальную запись. Схема

дифференциальной термопары приведена на рис. 3. Дифференциальная термопара представляет собой две включенные навстречу простые термопары, одинаковые по характеристикам. Одна термопара измеряет температуру исследуемого образца, другая — эталона, в качестве которого выбирается вещество, не претерпевающее фазовых превращений в изучаемом интервале температур. Нагрев образца и эталона ведется в одинаковых условиях. Так как э. д. с. обеих термопар равны и противоположно направлены, то при равенстве температур образца и эталона результирующая э. д. с. равна нулю и дифференциальная запись представляет прямую, параллельную оси времени. При выделении или поглощении теплоты вследствие фазового перехода в образце его температура отличается от температуры эталона и знак возникающей результирующей э. д. с. определяется экзотермичностью или эндотермичностью теплового эффекта. При этом на кривой дифференциальной записи наблюдается соответствующее отклонение (рис. 4). По окончании фазового превращения в процессе дальнейшего нагрева температура образца и эталона выравнивается и дифференциальная запись вновь представляет собой прямую линию, являющуюся продолжением исходной.

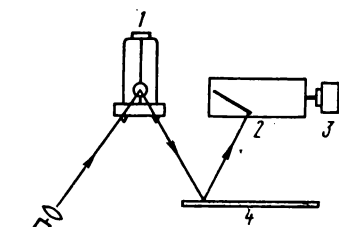


Рис. 1. Принципиальная схема пирометра Курнакова:

1 — зеркальный гальванометр; 2 — барабан с фотобумагой; 3 — мотор; 4 — отражающее зеркало; 5 — осветитель

Дифференциальная запись позволяет с высокой чувствительностью определять начало и конец теплового эффекта, соответствующего фазовому превращению (начало отклонения от прямой и начало возврата, соответственно точки *a* и *b*). Однако эта запись не позволяет отнести эффект к определенной температуре. Комбинация дифференциальной и простой

записи позволяет одновременно обеспечить высокую чувствительность при определении теплового эффекта и точно регистрировать температуру фазового перехода. Для этого удобно использовать так называемую комбинированную термопару. Между точками *a* и

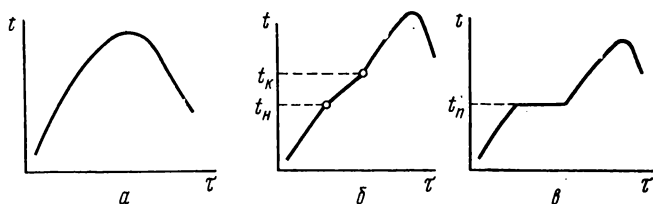


Рис. 2. Зависимость температуры от времени:

a — отсутствие теплового эффекта; *б* — моновариантный процесс; *в* — невариантный процесс

записи позволяет одновременно обеспечить высокую чувствительность при определении теплового эффекта и точно регистрировать температуру фазового перехода. Для этого удобно использовать так называемую комбинированную термопару. Между точками *a* и

b (см. рис. 3) включается гальванометр, позволяющий измерять температуру образца. Тогда на термограмме воспроизводятся простая и дифференциальная записи, совмещенные во времени. Применяемые обычно зеркальные гальванометры обладают высокой чувствительностью. Э. д. с., развиваемая термопарой, намного превышает измерительный диапазон гальванометров. Вследствие этого в цепи обоих гальванометров включаются добавочные сопротивления, гасящие значительную часть э. д. с. термопары. Кроме того, для улучшения режима работы гальванометров параллельно им включаются шунтирующие сопротивления, демпфирующие колебания рамки гальванометра, и конденсаторы, предохраняющие гальванометры от наводок по переменному току. Рабочая схема комбинированной термопары приведена на рис. 5. Величина добавочных сопротивлений подбирается экспериментально таким образом, чтобы отклонение зеркала гальванометра в измеряемом интервале температур не превышало длины шкалы пирометра. Расчет оптимальной величины шунтирующих сопротивлений гальванометров проводят по формуле

$$1/R_{\text{ш}} = 1/R_{\text{вн}} + 1/R_{\text{доб}},$$

где $R_{\text{вн}}$ — внутреннее сопротивление гальванометра; $R_{\text{ш}}$ — сопротивление шунта; $R_{\text{доб}}$ — добавочное сопротивление.

Введение в цепь добавочных сопротивлений сильно уменьшает чувствительность термопар. Особенно это сказывается на простой термопаре, поскольку добавочное сопротивление в ее цепи должно иметь

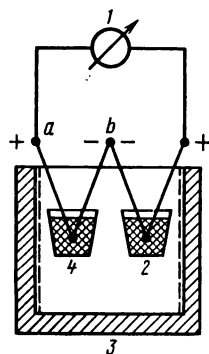


Рис. 3. Принципиальная схема дифференциальной термопары:

1 — гальванометр; 2 — эталон; 3 — печь; 4 — образец

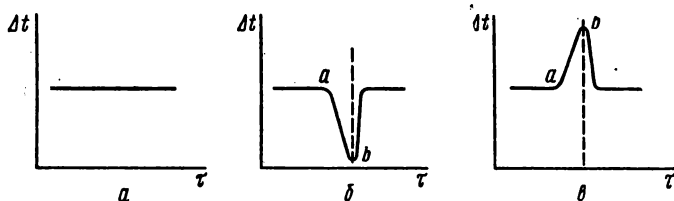


Рис. 4. Вид дифференциальной кривой:

a — при отсутствии эффекта; b — при эндотермическом эффекте; $в$ — при экзотермическом эффекте

значительную величину и гальванометр регистрирует лишь малую часть э. д. с. Для повышения чувствительности простой записи применяется компенсационная схема. В цепь простой термопары вводится э. д. с. (батарея и делитель напряжения на рис. 5), полярность которой противоположна э. д. с. термопары, что приводит к смещению нулевой точки в область высоких температур. Это

позволяет уменьшить добавочное сопротивление простой термопары и, следовательно, повысить ее чувствительность. Например, если предполагаемый термический эффект находится в интервале $700\text{--}800^\circ\text{C}$, то целесообразно вести запись не от комнатной температуры, а, скомпенсировав часть э. д. с., вести запись в более узком интервале ($650\text{--}850^\circ\text{C}$). При этом на ту же длину шкалы пирометра приходится значительно меньший интервал температур.

Для измерения температуры в процессе записи рекомендуется использовать потенциометр ПП-63 (для более точных измерений можно использовать ППТВ-1 или Р-307). Температура измеряется периодически через ~ 5 мин. В момент измерения температуры необходимо отключить осветитель гальванометра простой записи. Тогда на кривой нагревания или охлаждения образуются разрывы, фиксирующие температуру в момент измерения. Подобная методика значительно облегчает работу, так как не требует предварительной записи нулевой линии. Расшифровка термограмм осуществляется непосредственно по известным температурам, отмеченным в момент записи.

Наиболее широко в практике ДТА используются два вида термопар: хромель (+) — алюминь (—) (ХА) и платина (—) — платинородий 10% (+) (Pt—Pt/Rh или ПП). К достоинству ХА-термопары относится ее высокая чувствительность, обусловленная сравнительно большой термо-э. д. с. (40 мкВ/град), причем эта величина практически постоянна, т. е. зависимость $\alpha = f(T)$ линейная. Кроме того, термопара устойчива к окислению до 1200°C и позволяет работать в широком интервале температур от -200 до 1100°C .

Для исследований при более высоких температурах применяют обычно Pt—Pt/Rh-термопару, которая, несмотря на малую термо-э. д. с. (в среднем $10\text{--}12\text{ мкВ/град}$) и нелинейность, обладает высокой стабильностью до 1600°C . Пользоваться этой термопарой ниже 300°C не рекомендуется.

Определение температуры в градусах Цельсия по значениям э. д. с. ХА и Pt—Pt/Rh (10%)-термопар осуществляется при помощи специальных таблиц (см. табл. 5, 6 приложения). Эти таблицы составлены с учетом того, что холодные спаи термопар термостатированы при 0°C . Если термостатирование холодных спаев осуществляется при любой другой температуре, то необходимо вводить поправку. Напри-

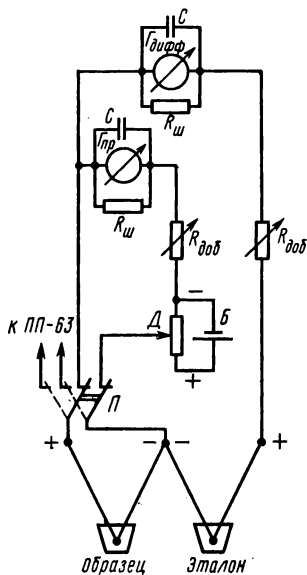


Рис. 5. Рабочая схема комбинированной термопары:
 C — блокировочный конденсатор;
 $\Gamma_{\text{пр}}$ — гальванометр простой термопары;
 $\Gamma_{\text{дифф}}$ — гальванометр дифференциальной термопары;
 $R_{\text{доб}}$ — добавочное сопротивление;
 $R_{\text{ш}}$ — шунт; B — батарея;
 D — делитель напряжения; P — переключатель

мер, если температура холодного спая ХА-термопары $+20^{\circ}\text{C}$ (вместо 0°C), то к измеренной величине э. д. с. необходимо прибавить э. д. с., соответствующую разности температур $0-20^{\circ}\text{C}$ (0,80 мВ). Если же необходимо создать в печи определенную температуру (например, 500°C), то в аналогичных условиях из табличной величины э. д. с. (20,7 мВ для ХА) необходимо вычесть ту же поправку (0,80 мВ). Холодные спаи термостатируются в сосудах Дьюара, наполняемых веществом со значительной теплоемкостью. При более точных измерениях используются термостаты с электронным регулированием.

Особое внимание следует уделить защите измерительных цепей от паразитных токов, возникающих как в различных регулирующих устройствах, так и в нагревательном элементе. Наводки от этих токов, наблюдаемые особенно при высоких температурах, сильно искажают запись и затрудняют анализ термограмм. Для устранения этих помех используются различные приемы. Прежде всего измерительные цепи обязательно экранируются, а экран заземляется (но не зануляется). Это экранирование не исключает полностью всех наводок, поскольку сами термопары находятся в электромагнитном поле печи. Поэтому необходимо предпринять ряд дополнительных мер: заземление печи и блока, экранирование самих термопар (однако при этом увеличивается тепловод от спая термопары, что уменьшает точность определения температуры). Кроме того, хорошие результаты дает бифилярная намотка нагревательного элемента или питание печи через разделительный трансформатор. Наконец, эффективным средством борьбы с помехами является питание печи постоянным током.

Количественная термография. Метод ДТА может быть успешно применен для количественного определения теплот (и энтропий) фазовых переходов, в частности плавления, которые вместе с температурой плавления являются параметрами стабильности, необходимыми для термодинамического расчета диаграмм состояния. Площадь пика на дифференциальной кривой, соответствующего тепловому эффекту фазового перехода, зависит от ряда факторов: 1) теплового эффекта, определяемого природой вещества; 2) массы вещества и эталона, их теплопроводности, теплоемкости и т. п.; 3) внешних условий (скорость нагрева, положение спаев термопар, форма сосудов, степень измельчения вещества, степень набивки сосуда и др.). Если стандартизировать условия записи, т. е. исключить влияние 2-й и 3-й групп факторов, то площадь пика дифференциальной записи будет пропорциональна величине теплового эффекта: $S = kQ$, где S — площадь пика; Q — тепловой эффект; k — коэффициент пропорциональности.

Для исключения k запись термограмм необходимо производить дважды: исследуемого вещества и некоторого стандартного вещества с известным тепловым эффектом при фазовом переходе. Если обе записи проведены в одинаковых условиях, то можно считать, что

$$S_x = kQ_x, \quad \text{и} \quad \frac{S_x}{S_{\text{ст}}} = \frac{Q_x}{Q_{\text{ст}}}. \quad (1.1)$$

Выбор стандартного вещества определяется следующими условиями: близостью физико-химической природы исследуемого и стандартного веществ и, как следствие этого, близостью температур и энтальпий фазового перехода. Оценивать тепловые эффекты по соотношению площадей можно только при условии равенства температур фазовых переходов обоих веществ, так как площадь пика на дифференциальной кривой определяется не только тепловым эффектом, но и условиями теплопередачи (теплопроводностью и температуропроводностью образца). На практике пользуются пересчетным коэффициентом, учитывающим влияние разности температур $\alpha = 1 + 0,00058\Delta t$.

Тогда соотношение (1.1) принимает вид

$$\text{если } T_{\text{ст}} > T_x, \text{ или} \quad Q_{\text{ст}}/Q_x = \alpha (S_{\text{ст}}/S_x). \quad (1.2a)$$

$$\text{если } T_x > T_{\text{ст}}. \quad Q_x/Q_{\text{ст}} = \alpha (S_x/S_{\text{ст}}). \quad (1.2b)$$

Для стандартизации условий наиболее целесообразно производить запись обеих термограмм на одном листе. Энтальпия плавления определяется из соотношения

$$Q_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} (m/M), \quad (1.3)$$

где m — навеска вещества; M — молекулярный вес; $\Delta H_{\text{пл}}$ — энтальпия фазового перехода; $Q_{\text{пл}}$ — экспериментально определенный тепловой эффект.

Тогда, подставляя (1.3) в (1.2, а) и (1.2, б), получим соответственно

$$\Delta H_{\text{пл}}^x = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^{\text{ст}}}{\alpha} \cdot \frac{m_{\text{ст}}}{m_x} \cdot \frac{M_x}{M_{\text{ст}}} \cdot \frac{S_x}{S_{\text{ст}}}, \text{ если } T_{\text{ст}} > T_x, \quad (1.4a)$$

$$\Delta H_{\text{пл}}^x = \alpha \Delta H_{\text{пл}}^{\text{ст}} \cdot \frac{m_{\text{ст}}}{m_x} \cdot \frac{M_x}{M_{\text{ст}}} \cdot \frac{S_x}{S_{\text{ст}}}, \text{ если } T_x > T_{\text{ст}}. \quad (1.4b)$$

Зная энтальпию и температуру фазового превращения, легко определить энтропию этого процесса по формуле

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}. \quad (1.5)$$

Термодинамика равновесий твердая фаза — жидкость. Диаграмма состояния представляет собой геометрический образ протекающих в системе равновесных процессов. Вид диаграммы состояния определяется природой компонентов и характером взаимодействия между ними.

Теоретической основой диаграмм состояния является правило фаз Гиббса, которое с учетом двух внешних параметров равновесия — температуры и давления — записывается в виде

$$f + c = k + 2. \quad (1.6)$$

Исследования металлических систем с нелетучими компонентами проводятся при атмосферном давлении ($P = \text{const}$), и характер фазо-

вого равновесия определяется только температурой, т. е. число интенсивных параметров уменьшается на единицу:

$$f + c = k + 1. \quad (1.7)$$

Правило фаз приложимо к системам, находящимся в состоянии термодинамического равновесия, и к системам, в которых можно пренебречь явлениями на границе раздела фаз. Поверхностный слой вещества обладает свойствами, отличными от свойств основной массы. Поэтому, например, к тонким пленкам понятие фазы неприменимо, поскольку здесь поверхностные свойства преобладают над объемными.

В термодинамической теории свойства фаз определяются через их макроскопические характеристики и не рассматривается молекулярное и электронное строение. Между тем именно характер взаимодействия компонентов на молекулярном уровне, особенности химической связи, т. е. распределение электронной плотности между атомами в пределах первой координационной сферы, определяют, в конечном итоге, строение диаграмм состояния. Однако, основываясь на термодинамических характеристиках компонентов (параметрах стабильности) и учитывая характер их взаимодействия (определяемый параметрами взаимодействия), можно теоретически рассчитать линии фазового равновесия и вывести основные типы диаграмм состояния.

Равновесие фаз в бинарной системе можно представить дифференциальным уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$V_{21}dP = S_{21}dT + \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} (x_2 - x_1) dx, \quad (1.8)$$

где $V_{21} = V_2 - V_1 - (x_2 - x_1) \frac{dV}{dx}$ (V_1 и V_2 — объемы сосуществующих фаз); $S_{21} = S_2 - S_1 - (x_2 - x_1) \frac{dS}{dx}$ (S_1 , S_2 — энтропии фаз); G — свободная энергия по Гиббсу; x_1 и x_2 — составы сосуществующих фаз, мол. доли. Уравнение (1.8) позволяет построить любые линии и поля диаграмм состояния. Однако для его практического использования необходимо знать в явном виде зависимость свободной энергии от состава для конкретной системы. Такие данные, как правило, отсутствуют, поэтому приходится прибегать к различным допущениям. Наиболее распространенными и достаточно корректными допущениями являются представления об идеальных и бесконечно разбавленных растворах, т. е. таких, в которых отсутствуют тепловой эффект и изменение объема при растворении или в которых концентрация растворенного вещества мала. Свойства, присущие бесконечно разбавленным растворам, для металлических и полупроводниковых систем, в которых отсутствуют ионы, сохраняются в достаточно широком интервале концентраций. Поэтому выражение для свободной энергии можно записать в виде

$$G = ax + RT [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)], \quad (1.9)$$

где x — содержание растворенного вещества, мол.доля. Тогда

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = \frac{RT}{x(1-x)} \quad (1.10)$$

и уравнение Ван-дер-Ваальса принимает вид

$$V_{21} dP = S_{21} dT + \frac{(x_2 - x_1) RT}{x(1-x)} dx. \quad (1.11)$$

Отсюда при $P = \text{const}$ ($dP = 0$) можно получить так называемое уравнение Шредера — Ле-Шателье

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^A}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}^A} - \frac{1}{T} \right), \quad (1.12)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}^A$ — теплота плавления компонента А; $T_{\text{пл}}^A$ — температура плавления компонента А; x_A — мольная доля компонента А. Переходя к десятичным логарифмам и подставляя $R = 1,987$ кал/моль·град, получим

$$\lg x_A = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^A}{4,575} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}^A} - \frac{1}{T} \right). \quad (1.13)$$

Уравнение (1.13) может быть переписано в виде

$$\lg x_A = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^A}{4,575 T_{\text{пл}}^A} - \frac{\Delta H_{\text{пл}}^A}{4,575 T}.$$

Полагая $\frac{\Delta H_{\text{пл}}^A}{4,575 T_{\text{пл}}^A} = A$, $\frac{\Delta H_{\text{пл}}^B}{4,575 T} = \frac{B}{T}$, получим линейную

зависимость $\lg x_A = A - \frac{B}{T}$. Уравнение (1.13) представляет собой зависимость $x = f(T)$ на линии ликвидуса от чистого компонента А до эвтектики. Аналогично строится участок линии ликвидуса от компонента В до эвтектики (для систем эвтектического типа).

Уравнение (1.13) применимо к системам с пренебрежимо малой растворимостью в твердом состоянии. При заметной растворимости в твердом состоянии вместо уравнения Шредера используют систему уравнений Ван-Лаара

$$\ln \frac{x_{\text{ТВ}}^A}{x_{\text{Ж}}^A} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^A} \right), \quad (1.14)$$

$$\ln \frac{x_{\text{ТВ}}^B}{x_{\text{Ж}}^B} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^B}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^B} \right), \quad (1.15)$$

где $x_{\text{ТВ}}^A$ и $x_{\text{Ж}}^A$ — мольные доли компонентов в твердой и в жидкой фазах; $\Delta H_{\text{пл}}^A$ и $\Delta H_{\text{пл}}^B$ — мольные теплоты плавления компонентов, кал/моль;

$T_{\text{пл}}^{\text{A}}$ и $T_{\text{пл}}^{\text{B}}$ — температуры плавления компонентов А и В, К; T — температура равновесия между жидкой и твердой фазами.

Для многих систем взаимодействие компонентов сопровождается тепловым эффектом, т. е. $\Delta H_{\text{см}} \neq 0$. При этом расчет по модели идеальных растворов приводит к большим расхождениям с экспериментом. Более приемлемой оказывается так называемая модель регулярных растворов, учитывающая отклонение от идеальности. Для идеальных растворов энтропия i -го компонента в растворе (парциальная энтропия) определяется из выражения

$$S_i^M = -R \ln x_i. \quad (1.16)$$

Тогда свободная энергия i -го компонента в растворе (химический потенциал)*

$$G_i^M = H_i^M - TS_i^M = RT \ln x_i, \quad (1.17)$$

так как для идеальных растворов $H_i^M = 0$. В приближении регулярных растворов полагают, что энтропия i -го компонента в растворе определяется выражением (1.16), т. е. равна энтропии компонента в идеальном растворе, хотя растворение сопровождается тепловым эффектом $\Delta H_{\text{см}} \neq 0$. При отклонении системы от идеальности для сохранения простой формы записи используют понятие об «активной концентрации» или активности, которая определяется по уравнению

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (1.18)$$

где γ_i — коэффициент активности, учитывающий отклонения от идеальности; a_i — активность; x_i — концентрация i -го компонента, мол. доля.

Тогда, подставляя a_i в уравнение (1.17), получим

$$G_i^M = RT \ln a_i = RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i. \quad (1.19)$$

С другой стороны,

$$G_i^M = RT \ln x_i + H_i^M. \quad (1.20)$$

Сравнивая (1.19) и (1.20), находим

$$\ln \gamma = H_i^M / RT. \quad (1.21)$$

Как видно из уравнения (1.21), отклонение поведения раствора от идеального обусловлено наличием теплового эффекта при растворении. Согласно теории регулярных растворов тепловой эффект растворения

* Обозначения G_i^M , H_i^M и т. п. приняты для относительных парциальных величин, представляющих разность между соответствующей парциальной величиной и мольной величиной для чистого компонента при данных значениях P и T : $H_i^M = \bar{H}_i - H_i^\circ$.

i -го компонента H_i^M зависит от концентрации этого компонента x_i следующим образом:

$$H_i^M = (1 - x_i)^2 \omega, \quad (1.22)$$

где ω — параметр взаимодействия, называемый энергией смешения (кал/моль), не зависящий от состава, физический смысл которого определяется соотношением

$$\omega = E_{12} - \frac{1}{2} (E_{11} + E_{22}); \quad (1.23)$$

E_{11} , E_{22} , E_{12} — энергии парного взаимодействия одноименных и разноименных атомов в пересчете на 1 моль. Для идеальных растворов $\omega = 0$. Для регулярных растворов могут реализоваться два случая: при $\omega > 0$ $E_{12} > 1/2 (E_{11} + E_{22})$ (так как энергии связи отрицательны), т. е. предпочтительнее связи между одноименными атомами. При $\omega < 0$ $E_{12} < 1/2 (E_{11} + E_{22})$, т. е. предпочтительнее связи между разноименными атомами. Рассмотренные варианты соответствуют положительным и отрицательным отклонениям от закона Рауля. Подставляя (1.22) в (1.21), получим

$$\ln \gamma_i = \frac{(1 - x_i)^2 \omega}{RT}. \quad (1.24)$$

Уравнение (1.13) для регулярных растворов запишется в виде

$$\lg a_A = \frac{\Delta H_{пл}^A}{4,575} \left(\frac{1}{T_{пл}^A} - \frac{1}{T} \right), \quad (1.25)$$

или, так как $\lg a = \lg(\gamma x) = \lg \gamma + \lg x$, то

$$\lg x_A = \frac{\Delta H_{пл}^A}{4,575} \left(\frac{1}{T_{пл}^A} - \frac{1}{T} \right) - \lg \gamma_A. \quad (1.26)$$

Учитывая (1.24), получим окончательно

$$\lg x_A = \frac{\Delta H_{пл}^A}{4,575} \left(\frac{1}{T_{пл}^A} - \frac{1}{T} \right) - \frac{(1 - x_A)^2 \omega}{4,575T}. \quad (1.27)$$

Для расчета линии ликвидуса при помощи уравнения (1.27) необходимо знать параметры стабильности компонента ($\Delta H_{пл}$, $T_{пл}$) и параметр взаимодействия ω . Параметры стабильности можно определить термографически, а параметр взаимодействия для систем с летучим компонентом — из данных по зависимости давления диссоциации от температуры. Параметр ω можно также определить из сравнения экспериментально полученной кривой ликвидуса с рассчитанной в приближении регулярных растворов.

Теоретические представления о равновесии жидкость — твердая

фаза для бинарной системы с химическим соединением приводят к выражению

$$-\ln [4x(1-x)] = \frac{\Delta S_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1 \right) - \frac{w}{4RT} (1-2x)^2, \quad (1.28)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления соединения; $\Delta S_{\text{пл}}$ — энтропия плавления соединения; x — атомная доля одного из компонентов; w — энергия смешения.

В уравнении (1.28) аргумент, содержащий x , выбирается с таким расчетом, чтобы при $x = 0,5$ $T = T_{\text{пл}}$ (соединения). Уравнение (1.28) справедливо только для систем с единственным эквиатомным соединением АВ (например, $A^{\text{III}} - B^{\text{V}}$).

Экспериментальная часть

Задание. При выполнении данной работы необходимо: 1) ознакомиться с устройством пирометра; 2) изготовить и откалибровать термопару; 3) освоить методики дифференциального термического анализа бинарных систем и количественной термографии для определения теплоты плавления заданного вещества; 4) провести термодинамический анализ диаграмм состояния систем In—Sb, Cd—Bi по экспериментальным данным с использованием основных уравнений теорий идеальных и регулярных растворов.

Оборудование и материалы

Пирометр Курнакова с компенсационной схемой и потенциометром для измерения температуры; проволока для термопар (хромель и алюмель диаметром 0,3÷0,5 мм); двухканальные керамические трубки для монтажа термопар; кварцевые (или стеклянные) сосуды для термографирования; набор реперных веществ (Sn, Pb, Sb, Ag) в вакуумированных сосудах; металлические индий, кадмий, сурьма и висмут.

Изготовление и градуировка термопары. Для изготовления термопары отрезают хромелевую и алюмелевую проволоки необходимой длины (1—1,5 м). Перед изготовлением термопары проволоки необходимо отжечь для снятия напряжений и повышения электрической однородности материала. Для этого каждую проволоку подсоединяют к выходным клеммам автотрансформатора и пропускают ток в течение 30 мин. Напряжение подбирается таким образом, чтобы проволока разогрелась до температуры красного каления. Отожженные проволоки продевают в отверстия двухканальной керамической трубки. Для изготовления спая оставляют свободными концы длиной 25—30 мм, которые слегка скручивают и сваривают. В железный тигель насыпают графитовый порошок. Один нагрузочный провод от лабораторного автотрансформатора присоединяют к тиглю, а второй — к обоим свариваемым концам термопары. Напряжение при сварке 50—70 В. При сваривании рекомендуется термопару осторожно опускать в графит, избегая соприкосновения со стенкой тигля. Возникающая дуга оплавляет концы термопарных проволок и сваривает их. Правильно сформированный спай должен быть небольшим по раз-

меру и иметь форму, близкую к сферической. Свободные концы термопары изолируют хлорвиниловыми трубками.

При сварке Pt—Pt/Rh-термопар применяют насыщенный раствор NH_4Cl (напряжение 120—150 В). Пользоваться графитом недопустимо, так как происходит науглероживание платины.

Для изготовления дифференциальной термопары две одинаковые по длине простые термопары 1, 2 (рис. 6) сваривают одноименными концами. К холодным спаям 3, 4, 5 присоединяют медные провода, идущие к измерительной схеме. Холодные спаи изолируют друг от друга, помещают в сосуд Дьюара и заливают парафином.

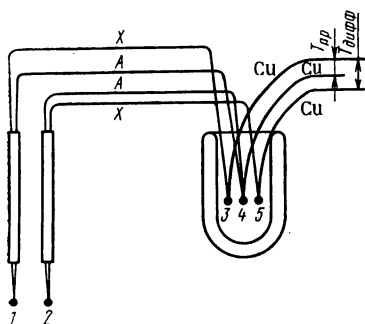


Рис. 6. Монтаж комбинированной термопары

Несмотря на то что в процессе записи температура измеряется потенциометром с высокой точностью, необходимо периодически проверять воспроизводимость показаний термопары и прибора, которые могут меняться во времени. Для этого градуируют термопару по веществам с точно известными температурами фазовых превращений (реперным веществам). На одном листе последовательно записывают термограммы

нескольких реперных веществ. Производя одновременно потенциометрическое измерение температуры, сопоставляют измеренные температуры фазовых превращений с табличными данными. Если расхождения не превышают $1\text{--}2^\circ\text{C}$, то в дальнейшем можно пользоваться потенциометрической схемой измерения. В противном случае следует вводить соответствующую поправку.

Оформление и расшифровка термограмм. Общий вид термограммы до расшифровки (а) и после нее (б) представлен на рис. 7. На термограмме следует записать дату проведения опыта, наименование исследованной системы, состав сплава, сопротивление в цепи простой и дифференциальной термопар, скорость нагрева и охлаждения, скорость вращения барабана. Записи рекомендуется производить тушью на лицевой стороне фотобумаги. После этого на термограмму наносят измеренные температуры, соответствующие разрывам на кривой простой записи. После этого измеряют расстояние (в миллиметрах) от нижнего края фотобумаги до соответствующего разрыва в простой записи и строят градуировочную прямую в координатах $T\text{--}l$. Затем необходимо отметить термические эффекты фазовых превращений сравнением простой и дифференциальной записей. Термический эффект с горизонтальной площадкой на кривой простой записи отвечает неинвариантному процессу. При этом на кривой дифференциальной записи моменту начала фазового перехода соответствует резкое отклонение от горизонтального хода. Если неинвариантному процессу на кривой простой записи не отвечает горизонтальный участок (вследствие влияния положения спая термопары в тигле, большого отвода тепла по

ветвям термопары, неблагоприятного соотношения скоростей нагрева и вращения барабана и т. д.), а на дифференциальной записи наблюдается плавный переход, то прибегают к следующему построению. Для определения температуры начала фазового перехода необходимо продолжить прямолинейные участки кривой дифференциальной записи до их пересечения, а точку пересечения ортогонально спроектировать на кривую простой записи. Минимум на кривой дифференциальной записи соответствует окончанию фазового перехода. Для неинвариантного процесса начало и конец фазового перехода должны совпадать по температуре.

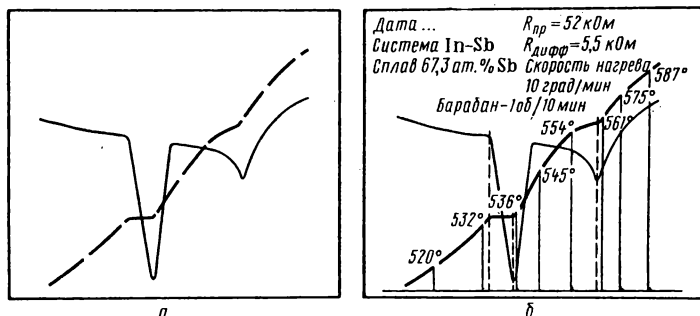


Рис. 7. Образец термограммы In—Sb

Для регистрации фазовых превращений используют как кривые нагревания, так и кривые охлаждения, причем каждому методу присущи определенные преимущества и недостатки*. Для исследования диаграмм состояния методом ДТА рекомендуется определение температур солидуса проводить по кривым нагревания после соответствующего гомогенизирующего отжига, а температуры ликвидуса — по кривым охлаждения. Корректировка температуры ликвидуса с учетом переохлаждения проводится сравнением эвтектической остановки на кривой охлаждения и кривой нагревания (рис. 8). Соответствующая температурная поправка (Δt) прибавляется к температуре ликвидуса, определенной по кривой охлаждения. При этом допускается, что величина переохлаждения одинакова для ликвидуса и солидуса.

Построение T — x -диаграммы бинарной системы. Для построения T — x -диаграммы предлагаемых систем (In—Sb, Cd—Bi) готовят спла-

* Использование кривых охлаждения, как правило, предпочтительнее, так как при этом система находится в состоянии, близком к равновесному (расплав легко гомогенизируется). Использование кривых нагревания всегда связано с опасностью регистрации неравновесных процессов, поскольку в твердом состоянии при недостаточно длительном гомогенизирующем отжиге сплавов могут наблюдаться ликвационные явления и присутствие метастабильных фаз. Однако многие системы склонны к переохлаждению, иногда значительному (до 80—100°), что затрудняет использование кривых охлаждения. Кроме того, если температуры фазовых переходов близки между собой, то на кривой дифференциальной записи отчетливо регистрируется только первый из них.

вы, содержащие компоненты, в различных соотношениях (через 10 ат. %) в количестве около 5 г каждого. О методике однотемпературного синтеза см. работу 5. Полученные сплавы измельчают и загружают в сосуд для термографирования (рис. 9). При заполнении со-

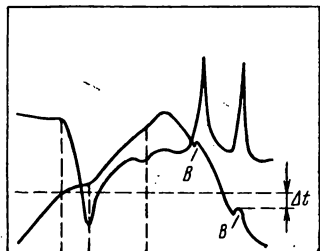


Рис. 8. Термограмма с «волной» переохлаждения:
B — волна переохлаждения;
 Δt — поправка на переохлаждение

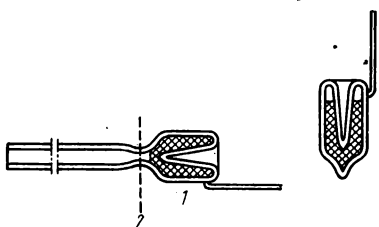


Рис. 9. Сосуды для термографирования:

1 — объем, заполняемый веществом; 2 — место запаивания сосуда

суда навеска должна быть достаточной для того, чтобы после полного расплавления углубление для термопары было погружено в расплав. Затем сосуды вакуумируют и отпаивают. Сосуды с веществом помещают в блок для термографирования. В качестве эталона для дифференциальной записи обычно используют прокаленную окись алюминия. Однако при изучении рекомендованных систем целесообразнее

использовать какой-либо металл, не претерпевающий фазовых превращений в исследуемом интервале температур. В качестве эталона для системы Cd—Bi рекомендуется использовать сурьму (т. пл. 630,5°C), а для системы In—Sb — германий (т. пл. 936°C). При отсутствии указанных эталонов допускается использование окиси алюминия.

Эталонное вещество в измельченном виде загружают в аналогичный сосуд для термографирования, вакуумируют и отпаивают. Затем его плавят и после охлаждения помещают во второе отверстие блока для термографирования. В сосуды с веществом и эталоном помещают простую и дифференциальную термопары соответственно (рис. 10). Масса эталона должна быть соизмерима с массой исследуемого вещества; спаи термопар помещены на одинаковую глубину, а сам блок хорошо защищен от конвекционных потоков. Ско-

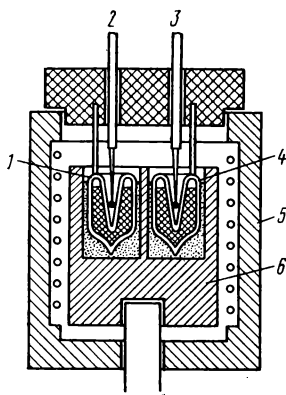


Рис. 10. Положение спаев термопар и сосудов в блоке при термографировании:

1 — образец; 2 — простая термопара; 3 — дифференциальная термопара; 4 — эталон; 5 — печь; 6 — металлический блок

рость нагревания и охлаждения иногда приходится варьировать в широких пределах. Обычно скорость нагрева и охлаждения выбирают в пределах 5—20 град/мин. В то же время соотношение скорости нагрева (охлаждения) и скорости вращения барабана должно быть таким, чтобы кривая простой записи проходила под углом $\sim 45^\circ$ к оси абсцисс. После записи и расшифровки термограмм температуры наблюдаемых эффектов заносят в таблицу по форме

Состав сплава, ат. %	Температура, $^\circ\text{C}$	
	солидуса	ликвидуса

По полученным данным строят диаграмму состояния в координатах температура — состав.

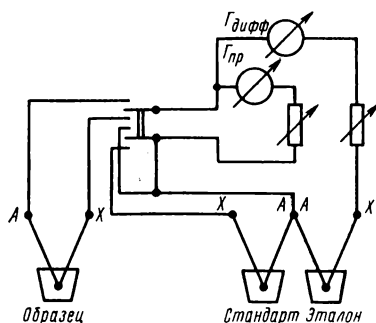


Рис. 11. Принципиальная схема комбинированной термопары для количественной термографии

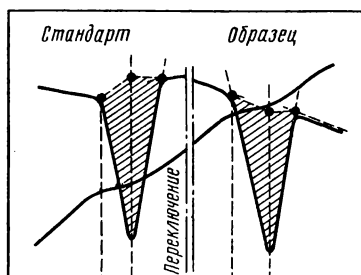


Рис. 12. Общий вид термограммы для количественного определения тепловых эффектов

Определение энтальпии плавления вещества. Для определения энтальпий плавления исследуемых веществ (Cd , Bi , InSb) следует провести одновременную запись дифференциальных кривых каждого вещества и некоторого стандартного вещества. В качестве стандартных веществ с известной энтальпией плавления рекомендуются: для кадмия — цинк [$\Delta H_{\text{пл}}$ 6,667 кДж/моль (1,595 ккал/моль), т. пл. $419,5^\circ\text{C}$]; для висмута — сурьма [$\Delta H_{\text{пл}}$ 20,06 кДж/моль (4,8 ккал/моль), т. пл. $630,5^\circ\text{C}$]; для InSb — германий [$\Delta H_{\text{пл}}$ 34,7 кДж/моль (8,3 ккал/моль), т. пл. 936°C]*.

* Выбор стандартного вещества обусловлен близостью характера химической связи с исследуемым веществом.

Для одновременной записи кривых нагревания исследуемого и стандартного образцов используется пирометр Курнакова со сложной комбинированной термопарой (рис. 11). В качестве эталона для записи дифференциальных кривых лучше всего применять кремний, предварительно расплавленный в сосуде для термографирования. Однако поскольку это связано с определенными экспериментальными трудностями (т. пл. Si 1414°C , температура размягчения кварца $\sim 1200^\circ\text{C}$), то практически удобнее применять порошок прокаленной окиси алюминия Al_2O_3 . При количественном определении $\Delta H_{\text{пл}}$ необходимо брать точные навески исследуемого и стандартного веществ с тем, чтобы можно было полученные значения тепловых эффектов отнести к 1 молу вещества. Кроме того, рекомендуется брать одинаковые навески, чтобы стандартизировать условия записи. Для обеспечения равномерного нагрева всех трех сосудов с веществами отверстия в блоке для термографирования должны быть расположены симметрично. Сначала регистрируют тепловой эффект плавления более легкоплавкого вещества, а затем, переключив термопару, записывают эффект плавления второго вещества. При этом скорость нагрева печи должна быть достаточно малой, чтобы записи эффектов не наложились друг на друга. Общий вид термограммы, полученной при помощи сложной термопары, приведен на рис. 12. Необходимые построения для ограничения площадей пиков представлены пунктиром. После проявления термограммы необходимо избежать деформации листа фотобумаги в процессе сушки. Удобнее всего сушку проводить между двумя листами фильтровальной бумаги под небольшим прессом. Ограниченные площади пиков переводят на кальку несколько раз подряд (для усреднения результатов), вырезают и взвешивают на аналитических весах. Поскольку отношение площадей равно отношению масс вырезанных пиков, то в формулу (1.4) вместо S_1/S_2 подставляется отношение масс m_1/m_2 . По формуле (1.4) определяют энтальпию плавления. Зная температуру плавления, из соотношения (1.5) находят энтропию плавления и сравнивают найденные величины со справочными данными.

Термодинамический расчет кривой ликвидуса. Система Cd—Bi . Для расчета кривых ликвидуса, отвечающих кристаллизации Cd и Bi , в приближении идеальных растворов используют уравнение (1.13). В качестве параметров стабильности берут $\Delta H_{\text{пл}}$ и температуру плавления компонентов, определенные методом ДТА. Построив график в координатах $\lg x - 1/T$, наносят на нем экспериментальные точки $T-x$ -диаграммы. Если наблюдается значительное расхождение, то, следовательно, модель идеальных растворов неприменима. В приближении регулярных растворов необходимо решить уравнение (1.27) относительно энергии смещения (параметр взаимодействия) и, подставляя в полученное выражение экспериментальные значения T и x , построить график зависимости энергии смещения от состава для обеих ветвей диаграммы состояния. Оценить характер взаимодействия между компонентами в данной системе [учитывая определение ω по (1,23)].

Система In—Sb . Для расчета линии ликвидуса, отвечающей кристаллизации соединения, в приближении идеальных растворов

следует воспользоваться уравнением (1.28), полагая $w = 0$. При этом выражение

$$-\lg[4x(1-x)] = \frac{\Delta S_{\text{пл}}}{4,575} \left(\frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1 \right)$$

аналогично уравнению (1.13), преобразованному с учетом симметрии относительно ординаты соединения ($x = 0,5$; $T = T_{\text{пл}}$). Строят график в координатах $\lg[4x(1-x)] - \left(\frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1 \right)$, используя определенные методом ДТА $\Delta S_{\text{пл}}$ и температуру плавления для InSb. Для построения графика задают определенные значения состава x 0,1; 0,2 и т. д. ат. доли и получают соответствующие температуры T на линии ликвидуса. Полученная зависимость представляет прямую с наклоном $\Delta S_{\text{пл}}^{\text{InSb}}/4,575$. На этот график наносят экспериментальные точки в тех же координатах. При значительном расхождении следует произвести расчет в приближении регулярных растворов. Для этого уравнение (1.28) решают относительно w . Используя экспериментальные данные $\Delta S_{\text{пл}}$, температуру плавления и точки, отвечающие зависимости $T = f(x)$ (кривая ликвидуса), строят кривую концентрационной зависимости энергии смешения. Анализ взаимодействия компонентов проводят с учетом определения w по (1.23).

Форма отчета. Отчет по работе должен содержать: 1) принципиальную электрическую схему установки для качественной и количественной термографии; 2) экспериментальные данные по изученной $T-x$ -диаграмме в виде таблицы и диаграммы состояния; 3) расчетные формулы для определения $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$; 4) экспериментальные данные и расчеты $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ в форме таблицы

Навеска исследуемого вещества	Навеска стандартного вещества	$\frac{m_1}{m_2} = \frac{S_1}{S_2}$	Q		$\Delta H_{\text{пл}}$		$\Delta S_{\text{пл}}$	
			см	x	см	x	см	x

5) формулы для расчета кривых ликвидуса в приближении идеальных и регулярных растворов; 6) экспериментальные и расчетные данные в координатах $\lg x - 1/T$ или $\lg[4x(1-x)] - \left(\frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1 \right)$ в виде таблиц и графиков; 7) график концентрационной зависимости энергии смешения; 8) выводы по работе.

Литература

Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.—Л., изд-во АН СССР, 1947, гл. 1, 2, 4, § 1—3, 9; гл. 7, § 1—6; гл. 8, § 1, 2, 4—6, 14; гл. 11, § 1, 2.

- Б е р г Л. Г. Введение в термографию. М.—Л., Наука, 1969, гл. 1—4.
 Б е р г Л. Г. и др. Практическое руководство по термографии. Изд-во Казанского ун-та, 1967, гл. 1, 2, § 3—7, гл. 4.
 В а г н е р К. Термодинамика сплавов. Металлургиздат, 1957, с. 14—25, 31—35, 41—53.
 Д р е в и н г В. П., К а л а ш н и к о в А. Я. Правило фаз с изложением основ термодинамики. Изд-во МГУ, 1964, с. 129—148, 187—199.
 К р е с т о в н и к о в А. Н., В и г д о р о в и ч В. Н. Химическая термодинамика. М., Металлургия, 1973, с. 159—219.
 Соединения переменного состава. Под ред. Б. Ф. Ормонта. М. — Л., Химия, 1969, гл. 2, § 1—6.
 Справочник химика, т. I, Госхимиздат, 1963, с. 774 и сл.
 Технология полупроводниковых соединений. Под ред. А. Я. Нашельского. М., Металлургия, 1967, с. 23—40.

Р А Б О Т А 2. ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ ДИССОЦИАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ С ЛЕТУЧИМ КОМПОНЕНТОМ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Термодинамика равновесий конденсированная фаза — пар. Сведения о температурной зависимости давления пара важны с технологической точки зрения, поскольку позволяют управлять процессом роста кристаллов с заданным содержанием примесей и концентрацией иных дефектов в решетке. Кроме того, измерения давления насыщенного пара дают термодинамическую информацию об устойчивости и энергии образования изучаемой фазы.

Равновесие в однокомпонентной системе описывается уравнением Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{Q_{12}}{T (V_2 - V_1)}, \quad (2.1)$$

где T — температура при равновесном фазовом переходе; P — давление при равновесном фазовом переходе; Q_{12} — теплота фазового перехода при температуре T ; V_1, V_2 — молярные объемы равновесно сосуществующих фаз.

В соответствии с правилом фаз в условиях моновариантного равновесия в однокомпонентной системе могут сосуществовать лишь две фазы. При постоянных температуре и давлении переход вещества из одной фазы в другую обратим. В состоянии фазового равновесия следует полагать

$$Q_{12} = \Delta H_{12}. \quad (2.2)$$

Величина ΔH_{12} при $P, T = \text{const}$ определяется только конечным и начальным состоянием системы и не зависит от пути процесса. Тогда уравнение (2.1) примет вид

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H_{12}}{T (V_2 - V_1)}, \quad (2.3)$$

где ΔH_{12} — молярная теплота фазового превращения в изобарно-изотермических условиях.

Уравнение (2.3) абсолютно строгое, однако все входящие в него величины являются функциями температуры и для определения одной из них необходимо знать остальные три. Для описания равновесия

конденсированная фаза—пар уравнение (2.3) можно упростить введением следующих допущений: 1) объемом конденсированной фазы можно пренебречь по сравнению с объемом паровой фазы; 2) насыщенный пар подчиняется законам идеальных газов; 3) теплота фазового перехода в исследуемом температурном интервале не зависит от температуры. Тогда $V_2 - V_1 \approx V_{\text{пара}}$, $V_{\text{пара}} = RT/P$ и

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H_{12} P}{RT^2}. \quad (2.4)$$

Приводя уравнение (2.4) к виду

$$\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} = - \frac{\Delta H_{12}}{R} \quad (2.5)$$

и интегрируя, получим

$$\ln P = - \frac{\Delta H_{12}}{RT} + \text{const}. \quad (2.6)$$

Физический смысл постоянной интегрирования выясняется, если принять $T = T_{\text{кип}}$ и $P = 1$ атм. Тогда $\Delta H_{12}/T_{\text{кип}} = \text{const } R = \Delta S_{12}$ (см. работу 1), где ΔS_{12} — изменение энтропии при фазовом переходе $1 \rightarrow 2$ (1 — конденсированная фаза, 2 — пар). Следовательно, $\text{const} = \Delta S_{12}/R$. Переходя к десятичным логарифмам и принимая $R = 1,987$ кал/моль·град, получим

$$\lg P = - \frac{\Delta H_{12}}{4,575T} + \frac{\Delta S_{12}}{4,575} \quad (2.7)$$

или $\lg P = - \frac{A}{T} + B$, где $A = \frac{\Delta H_{12}}{4,575}$, $B = \frac{\Delta S_{12}}{4,575}$.

Уравнение (2.7) широко используется для описания процессов сублимации и испарения.

Наибольшая погрешность при выводе (2.6) связана с пренебрежением температурной зависимостью ΔH_{12} , поэтому температурный интервал применимости уравнения (2.6) не должен превышать 150—200°. Требование подчинения насыщенного пара законам идеальных газов выполнимо при давлениях порядка 1—2 атм, однако практические показатели возможность применения этого уравнения при более высоких давлениях.

Вывод уравнения Клапейрона—Клаузиуса основан на том, что давление является функцией лишь температуры. Поэтому в условиях моновариантного равновесия при произвольном числе сосуществующих фаз зависимость давления от температуры будет выражаться уравнением, аналогичным выражению (2.1). Однако для многокомпонентных систем, когда пар также содержит несколько компонентов, величина ΔH_{12} в уравнении (2.6) является интегральной характеристикой системы и определяет суммарный тепловой эффект при образовании одного моля пара сложного состава.

При изучении процессов перехода конденсированной фазы в пар следует различать простое испарение или сублимацию, когда состав

пара совпадает с составом конденсированной фазы, и процессы, сопровождающиеся химическими превращениями, в частности диссоциацией, когда состав пара отличается от состава конденсированной фазы*.

При описании процессов, связанных с протеканием химической реакции (например, диссоциации), обычно пользуются так называемым уравнением изобары:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (2.8)$$

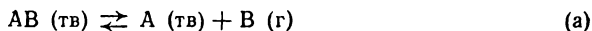
где K_p — константа равновесия реакции, выражаемая через парциальные давления компонентов в газовой фазе. Например, для реакции $AB(g) \rightleftharpoons A(g) + B(g)$ константа равновесия имеет вид

$$K_p = (P_A P_B) / P_{AB}$$

(P_i — соответствующие парциальные давления). Если в паровой фазе находится единственный компонент В, а АВ и А — конденсированные фазы, то $K_p = P_B$ и уравнение изобары принимает вид

$$\frac{d \ln P_B}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln P_B}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{R},$$

что совпадает с уравнением (2.5). Таким образом, давление диссоциации соединения с летучим компонентом определяет константу равновесия химической реакции, отражаемой уравнениями



где L — расплав, обогащенный нелетучим компонентом. Ниже температуры эвтектики $AB(f) + \alpha(e)$ (рис. 13) процесс диссоциации протекает по уравнению (а). При термодинамическом равновесии нескольких фаз химические потенциалы каждого компонента в различных фазах равны между собой: $\mu_{B[AB(f)]} = \mu_{B[\alpha(e)]} = \mu_{B(g)} = \mu_0 + RT \ln P_B$. Отсюда следует, что во всей гетерогенной области $AB(f) + \alpha(e)$ независимо от соотношения конденсированных фаз давление пара летучего компонента определяется только температурой и при $T = T_1 = \text{const}$ на P — x -проекции (рис. 13, б) будет наблюдаться горизонталь, означающая, что для любого состава в этой области давление пара постоянно. Справа от состава $AB(g)$ при той же температуре существует гетерогенная область $AB(g) + \beta(h)$, в которой также давление пара летучего компонента не зависит от состава.

При температурах выше эвтектической горизонталь равновесия при диссоциации соединения описывается уравнением (б), причем

* В дальнейшем, используя термин «давление пара», будем иметь в виду не только давление пара при конгруэнтном испарении (сублимации), но и давление пара летучего компонента в процессе термической диссоциации (давление диссоциации).

для каждой температуры состав жидкой фазы соответствует точке на линии ликвидуса. Линия ликвидуса называется линией трехфазного равновесия, так как в соответствии с уравнением (б) кроме твердой и жидкой фаз учитывается и пар летучего компонента.

С повышением температуры жидкая фаза непрерывно обогащается компонентом В и ее состав приближается к ординате соединения. Если при относительно низких температурах это изменение состава не очень значительно (поскольку кривая ликвидуса поднимается вверх круто), то вблизи точки плавления АВ незначительному изменению температуры соответствует резкое изменение состава жидкости. Поэтому кривая температурной зависимости давления диссоциации АВ, определяемая, фактически, трехфазным равновесием (б), в координатах $\lg P - 1/T$ имеет значительную кривизну вблизи температуры плавления соединения. Наклон кривой $\lg P = f(1/T)$ при низких температурах почти постоянен и быстро возрастает до бесконечности вблизи точки плавления АВ, когда состав расплава совпадает с составом соединения. Таким образом, кривая зависимости давления диссоциации от температуры определяется характером линии трехфазного равновесия и ее ход зависит не только от свойств самого соединения, но и от находящейся с ним в равновесии жидкой фазы. Отсюда следует, что уравнение Клапейрона—Клаузиуса, описывающее моновариантное равновесие, может быть применимо для описания процессов термической диссоциации лишь в области, где можно пренебречь изменением состава конденсированных фаз. Тогда давление является функцией лишь температуры. Применение уравнения Клапейрона—Клаузиуса к бинарным системам возможно и для конденсированных фаз переменного состава, если ограничить количество переходящего в пар вещества и тем самым свести к минимуму изменение состава конденсированной фазы в процессе диссоциации. При этом равновесие конденсированная фаза переменного состава—пар может считаться условно моновариантным.

Методы измерения давления насыщенного пара. При изучении гетерогенных равновесий с участием газовой фазы необходимо не только измерить общее давление при данной температуре, но и определить состав паровой фазы. В зависимости от того, насколько сложен состав пара, следует использовать один метод или совокупность нескольких методов. Это позволяет получить одно или несколько уравнений, из которых определяются все необходимые параметры.

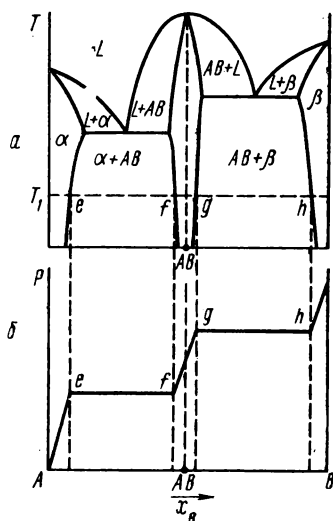


Рис. 13. $T - x$ -диаграмма состояния (а) и изотерма давления при температуре T_1 (б)

Тензиметрические методы (методы измерения давления пара) условно разделяются на четыре группы: 1) статические методы, в которых изучаемая система находится в изолированном объеме при постоянной температуре; 2) квазистатические методы, в которых система сообщается с внешней средой, однако принимаются меры, ограничивающие массообмен; 3) динамические методы, в которых давление оценивается по количеству вещества, перенесенного потоком инертного газа, протекающего через систему; 4) кинетические методы (Лэнгмюра, Кнудсена и их разновидности), в которых сведения о давлении пара получают на основе представлений кинетической теории газов.

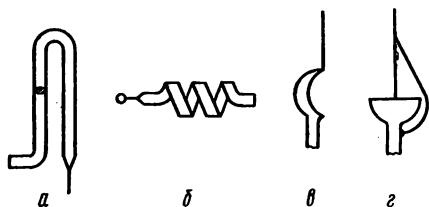


Рис. 14. Типы манометров:

а — Бурдона; б — Боденштейна; в — ложечного типа; г — с плоской мембраной

Наиболее корректные результаты достигаются в статических методах, поскольку при этом относительно легко достигается и контролируется состояние равновесия. Экспериментальное исследование давления диссоциации разлагающихся полупроводниковых соединений

осложняется многими факторами. К ним относятся высокие температуры и давления в системе, а также агрессивность пара и расплавов по отношению к большинству применяемых материалов. Когда паровая фаза состоит из одного летучего компонента (например у всех соединений $A^{III}B^V$), тензиметрические исследования упрощаются.

Статический метод с использованием мембранного нуля-манометра. В этом методе вещество находится в замкнутом объеме, ограниченном чувствительной мембраной, за положением которой можно наблюдать. Изменение давления в системе компенсируется изменением внешнего по отношению к мембране давления инертного газа, которое измеряется манометром. О равенстве давлений судят по положению мембраны относительно некоторого нулевого состояния. Мембранные манометры изготовляются различной формы и размера в зависимости от диапазона давлений и необходимой точности измерений. Наиболее распространены кварцевые спиральные манометры Боденштейна, манометр Бурдона, манометр ложечного типа, а также манометр с плоской мембраной (рис. 14).

В области насыщенного пара метод позволяет непосредственно получить общее давление в системе как сумму парциальных. В области ненасыщенного пара возможно также определение плотности пара, если известны общее количество вещества и объем реакционной камеры.

Весовой статический метод. Метод привлекателен своей технологической простотой и достаточной воспроизводимостью результатов. Он позволяет определить массу пара, заключенную в известном объеме, а следовательно, его плотность. Давление пара рассчитывается по уравнению Клапейрона—Менделеева, при этом молекулярная масса пара должна быть известна.

Весовым методом в одном опыте можно исследовать зависимость $P = f(T)$, а также неограниченное число раз повторить опыт с одной и той же ампулой (если соблюдаются условия, близкие к равновесным) и тем самым повысить точность определения. В однотемпературную печь помещается ампула с исследуемым веществом, находящимся в одном ее конце (рис. 15, а). С противоположной стороны ампулы приварен кварцевый шток, выходящий за пределы нагретой зоны. Конеч

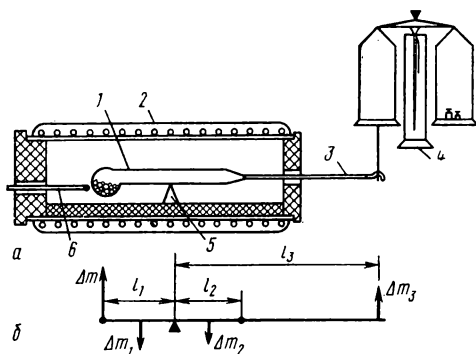


Рис. 15. Схема установки для определения плотности пара весовым статическим методом (а) и схема расчета по правилу моментов (б):

1 — ампула; 2 — печь; 3 — кварцевый шток; 4 — весы; 5 — кварцевая призма; 6 — термопара; Δm — изменение массы вещества; $\Delta m_1, \Delta m_2$ — массы пара слева и справа от призмы; Δm_3 — изменение показаний весов

штока подвешивается к одной из чашек аналитических весов. Вся система уравнивается на специально изготовленной кварцевой призме, находящейся в печи; при этом на ампуле делается насечка, фиксирующая ее положение на вершине этой призмы. Пар летучего компонента при данной температуре равномерно распределяется по объему ампулы, а соответствующая потеря массы твердой фазы регистрируется на аналитических весах. Далее с учетом объема ампулы и молекулярной массы пара по уравнению состояния идеальных газов рассчитывают давление. В данной схеме показания весов не соответствуют истинному изменению массы при диссоциации. Расчет изменения массы вещества следует вести по правилу моментов (рис. 15. б). Введем следующие обозначения: Δm — истинное изменение массы при диссоциации; Δm_1 и Δm_2 — массы пара соответственно в левой и правой частях ампулы (относительно оси равновесия); Δm_3 — изменение показаний весов; l_1, l_2 и l_3 — плечи; V — общий объем ампулы; $l = l_1 + l_2$ — длина ампулы. Если объемы ампулы слева и справа от призмы не равны, следует принять во внимание так называемые «распределенные моменты», обусловленные различными массами пара Δm_1 и Δm_2 . Фактически в рассматриваемой системе действуют четыре момента, равновесие между которыми определяется следующим выражением:

$$M - M_1 = M_3 - M_2, \quad (2.9)$$

где $M = l_1 \Delta m$, $M_3 = l_3 \Delta m_3$; M_1 и M_2 — распределенные моменты, определяются по формулам

$$M_1 = \Delta m_1 \frac{l_1}{2} = \frac{l_1}{l} \Delta m \frac{l_1}{2} = \frac{l_1^2}{2l} \Delta m, \quad (2.10)$$

$$M_2 = \Delta m_2 \frac{l_2}{2} = \frac{l_2}{l} \Delta m \frac{l_2}{2} = \frac{l_2^2}{2l} \Delta m, \quad (2.11)$$

так как $\Delta m_1 = \Delta m(l_1/l)$; $\Delta m_2 = \Delta m(l_2/l)$. При выводе (2.10)-и (2.11) принято, что точка приложения распределенной массы пара слева и справа от призмы сосредоточена в центре тяжести, который геометрически совпадает с серединой соответствующего плеча (для цилиндрической ампулы). Кроме того, доля массы пара, распределенная на соответствующем плече, пропорциональна отношению этого плеча к длине ампулы. Подставляя выражения для моментов M, M_1, M_2, M_3 в (2.9), получим

$$\Delta m l_1 - \frac{l_1^2}{2l} \Delta m = l_3 \Delta m_3 - \frac{l_2^2}{2l} \Delta m. \quad (2.12)$$

Разрешая (2.12) относительно Δm , получим

$$\Delta m = \frac{l_3 \Delta m_3}{l_1 - \frac{l_1^2}{2l} + \frac{l_2^2}{2l}} = \frac{2l l_3 \Delta m_3}{2l l_1 - l_1^2 + l_2^2}. \quad (2.13)$$

В частности, при $l_1 = l_2 = l/2$, т. е. для цилиндрической равноплечной ампулы, получим

$$\Delta m = (l_3 \Delta m_3)/l_1, \quad (2.14)$$

что и следует непосредственно из правила моментов без учета неравноплечности ампулы.

Экспериментальная часть

Задание. 1. При помощи весового статического метода исследовать температурную зависимость давления диссоциации CuP_2 . 2. При помощи компенсационного манометрического метода изучить зависимость $P = f(T)$ для GeAs_2^* . 3. Построить график $\lg P = f(1/T)$. 4. Вывести уравнение $\lg P = -\frac{A}{T} + B$ методом наименьших квадратов и рассчитать термодинамические характеристики процесса диссоциации.

Оборудование и материалы

Для весового метода: однотемпературная печь с длиной изотермической зоны 12—15 см и внутренним диаметром 40—60 мм; аналитические весы; кварцевая трубка с внутренним диаметром 8—10 мм и толщиной стенки 2,5—3 мм;

* Кроме рекомендованных возможно использование других соединений с одним летучим компонентом (AsP_3 , AsP_3 и т. п.). Для безопасности верхний предел измеряемых давлений не должен превышать 10—15 атм для весового и 5—10 атм для манометрического метода.

кварцевый пруток диаметром 2,5—3 мм; кварцевая трехгранная призма; ХА-термопара; исследуемое вещество.

Для манометрического метода: кварцевый манометр; баллон с аргонном; два газовых редуктора; образцовый стрелочный манометр; шланги высокого давления; однотемпературная вертикальная печь; осветитель и фокусирующая линза; ХА-термопара; исследуемое вещество.

Определение давления диссоциации манометрическим методом.

Принципиальная схема установки и некоторых ее узлов приведена на рис. 16. Кварцевый мембранный манометр состоит из двух камер: компенсационной и реакционной. Эти камеры разделены плоской кварцевой мембраной. За положением мембраны можно наблюдать при помощи системы штоков, один из которых приварен к центру мембраны, а другой используется в качестве «оттяжки». Концы обоих штоков сварены вместе. При увеличении давления в реакционной камере мембрана изгибается вверх и центральный шток перемещается вверх и вправо. Равновесное положение мембраны фиксируется неподвижной стрелкой-указателем. Такая система увеличивает чувствительность метода, поскольку отклонение штока во много раз больше, чем прогиб мембраны. Чувствительность можно еще увеличить, применяя оптическую систему, позволяющую проектировать положение стрелок на экран (рис. 16, в). Боковой отвод манометра при помощи специального резино-металлического уплотнения соединяется со шлангом высокого давления, который, в свою очередь, соединен с тройником. На тройнике крепится образцовый стрелочный манометр для измерения компенсирующего давления и редукторы для выпуска и впуска газа. Вся система присоединяется к баллону с инертным газом.

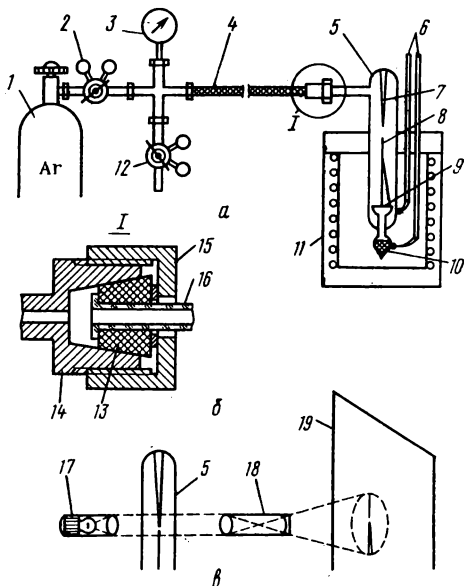


Рис. 16. Схема установки для измерения давления пара компенсационным манометрическим методом (а); резино-металлическое уплотнительное соединение кварцевого манометра со шлангом (б); оптическая схема установки (в):

1 — баллон с инертным газом; 2 — редуктор; 3 — образцовый стрелочный манометр; 4 — соединительный шланг высокого давления; 5 — компенсационная камера манометра; 6 — термопары; 7 — неподвижная стрелка-указатель; 8 — подвижная стрелка; 9 — кварцевая мембрана; 10 — реакционная камера манометра с исследуемым веществом; 11 — печь; 12 — редуктор для выпуска газа; 13 — конусная резиновая пробка; 14 — металлический наконечник шланга; 15 — накидная гайка; 16 — кварцевый патрубок манометра; 17 — осветитель; 18 — линза; 19 — экран

Реакционную камеру манометра помещают в массивный блок из жаропрочной стали для обеспечения изотермических условий нагрева. Блок нагревается при помощи печи сопротивления. Температура реакционной камеры контролируется двумя термопарами, одна из которых помещена вблизи навески, а другая — на уровне мембраны. В процессе эксперимента необходимо следить, чтобы температура мембраны не была ниже температуры исследуемого вещества. Заранее синтезированное вещество (см. работы 5, 6) измельчают до величины зерна 2—3 мм непосредственно перед загрузкой в реакционную камеру манометра. Реакционную камеру промывают горячей царской водкой, затем дистиллированной водой, спиртом и тщательно высушивают. Вещество загружают с максимально плотным заполнением свободного объема, чтобы обеспечить постоянство состава твердой фазы при диссоциации (GeAs_2 — фаза переменного состава), реакционную камеру вакуумируют до остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст. и запаивают. При вакуумировании реакционной камеры мембрана прогибается вниз и кварцевый шток отклоняется влево. При нагреве давление в реакционной камере начинает возрастать, и при определенной температуре мембрана возвращается в исходное положение, которое, таким образом, соответствует давлению диссоциации 1 атм. При дальнейшем нагревании мембрана прогибается вверх и возвращение ее в исходное положение осуществляется созданием противодействия в компенсационной камере при помощи инертного газа. Показания образцового манометра в момент равновесия соответствуют давлению диссоциации при заданной температуре с поправкой в 1 атм. Для достижения равновесия при каждой выбранной температуре необходимо осуществлять изотермические выдержки не менее 2 ч. (Обычно при исследовании процессов диссоциации изотермические выдержки составляют 6—12 ч, но в связи с ограниченностью времени практических занятий допустимо сократить время выдержки, что снижает точность полученных результатов.)

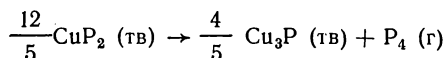
Точность измерений можно повысить циклическим нагревом, т. е. после отсчета при данной температуре рекомендуется охладить систему на $\sim 10^\circ$ и после установления равновесия сделать новые измерения, соответствующие кривой охлаждения. Затем температуру поднимают на $\sim 20^\circ$ (на 10° выше первоначальной) и делают отсчет по достижении нового равновесия и т. д. Критерием равновесных условий служат постоянное положение мембраны во времени при каждой температуре и воспроизводимость показаний в циклах нагрев—охлаждение.

При помощи описанной методики можно изучать диссоциацию как в твердой, так и в жидкой фазе. При температуре плавления на кривой $\lg P = f(1/T)$ должно наблюдаться изменение угла наклона, по которому можно определить температуру фазового перехода.

Примечание. Так как для построения кривой $P = f(T)$ необходимо иметь не менее 10—15 точек, рекомендуется данную работу проводить несколькими студентам, каждый из которых изучает давление диссоциации в узком температурном интервале (50—70°C), снимая при этом три точки по нагреванию и две точки по охлаждению. Результаты исследования обрабатываются совместно.

Определение давления диссоциации весовым статическим методом.

Для исследования зависимости $P = f(T)$ рекомендуется соединение CuP_2 , синтез которого описан в работе 6. Дифосфид меди представляет собой практически линейную фазу, что облегчает применение весового метода. Термическая диссоциация CuP_2 протекает по схеме



Единственным компонентом в газовой фазе является фосфор в виде четырехатомных молекул. При термической диссоциации дифосфида меди состав пара не соответствует составу конденсированной фазы. Поэтому при измерении неизбежно отклонение состава конденсированной фазы от стехиометрии. Для уменьшения этого отклонения необходимо сохранить относительно небольшой свободный объем ампулы при значительной навеске вещества. Однако специфика метода требует сохранения определенного свободного объема порядка 8—10 см³, поскольку в противном случае существенно уменьшается чувствительность метода вследствие малого количества испаряемого вещества. Для соблюдения указанных требований рекомендуется использовать цилиндрическую ампулу длиной 130 мм с внутренним диаметром 6—8 мм и толщиной стенок 2,5—3 мм с шаровидным расширением на одном конце, полностью заполняемым веществом (см. рис. 15).

Исследования температурной зависимости давления диссоциации дифосфида меди проводят на образцах CuP_2 , полученных методом направленной кристаллизации. Исходный CuP_2 измельчают до размера зерна 3—5 мм и подвергают тщательной химической обработке: травят холодной азотной кислотой, промывают дистиллированной водой, кипятят в этиловом спирте и сушат в вакуумном шкафу. Кварцевые ампулы обрабатывают горячей царской водкой, а затем после аналогичной промывки также сушат в вакууме. После загрузки кристаллов ампулу вакуумируют до остаточного давления 10^{-4} мм рт. ст., прогревают в течение 1 ч при 100—120°C для обезгаживания и отпаивают.

Для уверенности в достижении равновесия снимают кривые нагревания и охлаждения. Критерием равновесия в системе служит постоянство показаний весов во времени при данной температуре, а также воспроизводимость показаний в циклах нагрев — охлаждение. Методика циклического нагрева аналогична описанной для мембранного манометра. Время достижения равновесия устанавливается особо при каждом измерении и изменяется от 2 ч при нагревании до 3—4 ч при охлаждении. Температуру измеряют хромель—алюмелевой термопарой с точностью $\pm 1^\circ$. Постоянство температуры при изотермических выдержках обеспечивается применением системы терморегулирования или стабилизацией напряжения. Объем ампулы измеряется после опыта заполнением ее водой.

Примечание. Треугольная призма изготавливается из кварцевого стекла на шлифовальном металлическом круге с применением водной суспензии абразивного порошка карбида кремния. Для фиксации ампулы на рабочем ребре приз-

мы на стенке ампулы после разогрева в пламени горелки делается поперечная вмятина острым скальпелем (рис. 17). Особое внимание следует уделить подвешиванию штока к весам (рис. 18).

По окончании монтажа системы необходимо проверить чувствительность весов. Для этого, поворачивая малый нагрузочный лимб на 1 деление (10 мг), следят за отклонением стрелки весов по оптической шкале. Отклонение от исходного положения по шкале должно составлять 100 делений (10 мг). Если отклонение меньше, необходимо в дальнейшем при определении изменения массы вводить поправку в третьем и четвертом знаках с учетом изменившейся цены деления. Например, при нагрузке 10 мг отклонение шкалы составляет 80 делений. Следовательно, цена деления $10 \text{ мг}/80 = 0,125 \text{ мг}$ (вместо 0,1 мг при номинальной чувствительности). Если предположим, что зарегис-

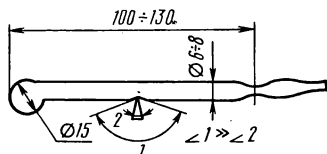


Рис. 17. Ампула, используемая в весовом методе

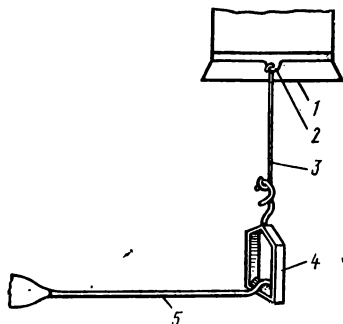


Рис. 18. Схема подвеса штока ампулы к аналитическим весам:

1 — чашка весов; 2 — проволочная петля; 3 — тонкая металлическая проволока с крючками; 4 — рамка с призмой; 5 — кварцевый шток ампулы

трировано изменение массы 0,34 (18) г, то две последние цифры необходимо умножить на цену деления ($18 \cdot 0,125$) и фактическое изменение массы будет равно 0,3422 г. После начала измерений не рекомендуется арретировать весы во избежание смещения нулевой точки.

Истинную массу пара в ампуле при данной температуре рассчитывают по формуле (2.13). Давление вычисляют по уравнению Клапейрона — Менделеева:

$$P = mRT/MV,$$

где P — давление, атм; m — масса пара, г; T — температура, К; R — 82,06 см³·атм/град; M — 124 (грамм-молекулярный вес P_4); V — объем ампулы, см³.

Обработка экспериментальных данных и определение термодинамических характеристик диссоциации. Для определения функциональной зависимости $\lg P = f(1/T)$ согласно (2.7) экспериментальные данные обрабатывают методом наименьших квадратов. Если известно, что две величины x и y связаны линейной зависимостью $y = Ax + B$, то

по методу наименьших квадратов коэффициенты A и B можно найти из выражений

$$A = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad (2.15)$$

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}. \quad (2.16)$$

Пример обработки экспериментальных данных:

T, K	$\frac{10^4}{T} (x_i)$	$P_i (\text{атм})$	$\lg P(y_i)$	$x_i y_i$	x_i^2
970	10,31	0,13	-0,8861	-9,1357	106,296
1010	9,901	0,41	-0,3768	-3,7307	98,03
1038	9,634	0,85	-0,0706	-0,6802	92,81
1045	9,569	1,00	0	0	91,57
1061	9,425	1,45	0,1614	1,5212	88,83
1071	9,337	1,76	0,2455	2,2922	87,18
1077	9,285	2,21	0,3444	3,1978	86,21
1090	9,174	2,99	0,4757	4,3641	84,16
1098	9,107	3,61	0,5575	5,0779	82,94
1102	9,074	5,28	0,7226	6,5569	82,34
1117	8,953	6,43	0,8082	7,2358	80,16
1125	8,869	6,94	0,8414	7,4792	79,01
	$\sum_{i=1}^{12} x_i = 112,662$		$\sum_{i=1}^{12} y_i = 2,8232$	$\sum_{i=1}^{12} x_i y_i = 24,1785$	$\sum_{i=1}^{12} x_i^2 = 1059,54$

$$n = 12, \quad y = Ax + B, \quad y = \lg P: \quad x = \frac{10^4}{T}, \quad \lg P = A \left(\frac{10^4}{T} \right) + B$$

$$B = \frac{1059,54 \cdot 2,8232 - 112,662 \cdot 24,1785}{12 \cdot 1059,54 - (112,662)^2} = \frac{2991,293 - 2723,998}{12714,48 - 12692,73} =$$

$$= \frac{267,295}{21,75} = 12,289,$$

$$A = \frac{12 \cdot 24,1785 - 112,662 \cdot 2,8232}{21,75} = \frac{290,142 - 318,067}{21,75} =$$

$$= -\frac{27,925}{21,75} = -1,2839,$$

$$y = -\frac{1,2839 \cdot 10^4}{T} + 12,289 = 12,289 - \frac{12840}{T}$$

$$\lg P = -\frac{12840}{T} + 12,289.$$

Из (2.7) следует, что $\Delta H_{\text{дисс}} = A \cdot 4,575$; $\Delta S_{\text{дисс}} = B \cdot 4,575$.

Форма отчета. Отчет по работе должен содержать: 1) схему установки для измерения давления пара; 2) экспериментальные данные в виде таблицы; 3) график в координатах $P-t$ и $\lg P - 10^4/T(K)$; 4) расчет термодинамических характеристик диссоциации; 5) выводы по работе.

Литература

- Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. М.—Л., Наука, 1974, с. 69—76.
Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.—Л., Госхимиздат, 1953.
Нашельский А. Я. Зав. лаб., 1967, № 11, 1387.
Несмеянов Ан. Н. Давление пара химических элементов. М.—Л., изд-во АН СССР, 1961.
Суворов А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния. М.—Л., Химия, 1970.
Технология полупроводниковых соединений. Под ред. А. Я. Нашельского, Металлургия, 1967, с. 41—53.

РАБОТА 3. ПОСТРОЕНИЕ $P-T-x$ -ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Элементы топологии $P-T-x$ -диаграмм. Полупроводниковые соединения часто содержат летучий компонент (или компоненты), что предопределяет разложение соединения при нагреве на конденсированный продукт (жидкий или твердый) и газообразный. Образовавшийся расплав представляет собой раствор, обогащенный металлическим компонентом. Однако термическую диссоциацию соединения можно предотвратить, создавая в закрытой реакционной системе «противодавление» летучего компонента. Величина такого противодавления определяется только на основе полной $P-T-x$ -диаграммы состояния.

На рис. 19 показан ряд изобарных сечений, представляющих набор $T-x$ -диаграмм, причем каждая из них построена при заданном давлении летучего компонента. Здесь рассматривается система, в которой паровая фаза практически целиком состоит из молекул летучего компонента, и поэтому из двух кривых, ограничивающих гетерогенную область жидкость + пар, верхняя кривая, определяющая состав пара, отсутствует (она сливается с ординатой летучего компонента В). Такое допущение оправдано только для некоторых систем, в частности, для систем $A^{III} - B^V$, у которых в паровой фазе не было обнаружено ни компонента А, ни молекул соединения.

Анализ $T-x$ -сечений начнем с высоких давлений пара летучего компонента (рис. 19, а, $P = P_1$). В объемной $P-T-x$ -диаграмме однофазным системам соответствует некоторый объем, равновесию двух фаз — поверхность, равновесию трех фаз — линия и равновесию четырех фаз — единственная точка. На изобарных разрезах, как это следует из правила фаз, степени свободы уменьшаются на единицу, и однофазной области соответствует плоскость, равновесию двух фаз — линия и трех фаз — точка.

На рис. 19, а выше линии ликвидуса существует область гомогенного расплава; следовательно, при давлении $P = P_1$ точки плавления всех сплавов системы лежат ниже самой низкой температуры кипения. Под давлением P_1 жидкость закипает при более высоких температурах, что отражается на T — x -сечении появлением гетерогенной области жидкость + пар, отделенной от гомогенного расплава кривой, являющейся геометрическим местом точек кипения расплава.

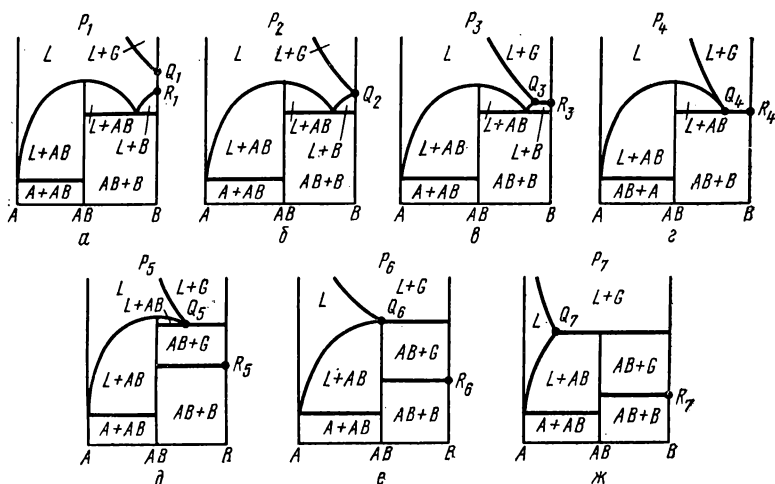


Рис. 19. Изобарные сечения P — T — x -диаграммы состояния системы $A_{III} - B_V$

На T — x -разрезе при уменьшенном давлении P_2 (рис. 19, б) температуры кипения расплава понижаются (гетерогенная область увеличивается). Точка Q_2 представляет собой тройную точку чистого компонента В. Давление P_2 является минимальным, при котором можно расплавить без разложения любой состав системы. При давлении P_3 (рис. 19, в) для составов, находящихся правее точки Q_3 , наблюдается равновесие $L + B \rightleftharpoons L + G$, так как при температуре R_3 происходит возгонка кристаллов В, находящихся в равновесии с расплавом. Дальнейшее понижение давления в системе (рис. 19, г, $P = P_4$) приводит к исчезновению области $(L + B)$. Это означает, что для всех составов правее эвтектической точки должно наблюдаться равновесие $AB + B \rightleftharpoons L + G$, т. е. одновременно с плавлением эвтектики происходит возгонка кристаллов компонента В.

При давлении P_5 (рис. 19, д) происходит возгонка компонента В в составе эвтектики, связанная с появлением гетерогенной области $(AB + G)$. Теперь для всех составов правее ординаты соединения АВ при температуре R_5 наблюдается равновесие $AB + B \rightleftharpoons AB + G$, а при более высокой температуре для составов правее точки Q_5 $AB + G \rightleftharpoons L + G$. Давление P_6 , равное давлению диссоциации соединения в

точке плавления (рис. 19, е), является минимальным, при котором еще возможно конгруэнтное плавление кристаллов соединения АВ.

На $T-x$ -сечениях, выполненных при давлениях меньше критического давления диссоциации P_6 (рис. 19, ж, $P = P_7$), наблюдается горизонтальная линия, пересекающая ординату химического соединения ниже дистектической точки и соответствующая разложению кристаллов на жидкую и паровую фазы до достижения температуры плав-

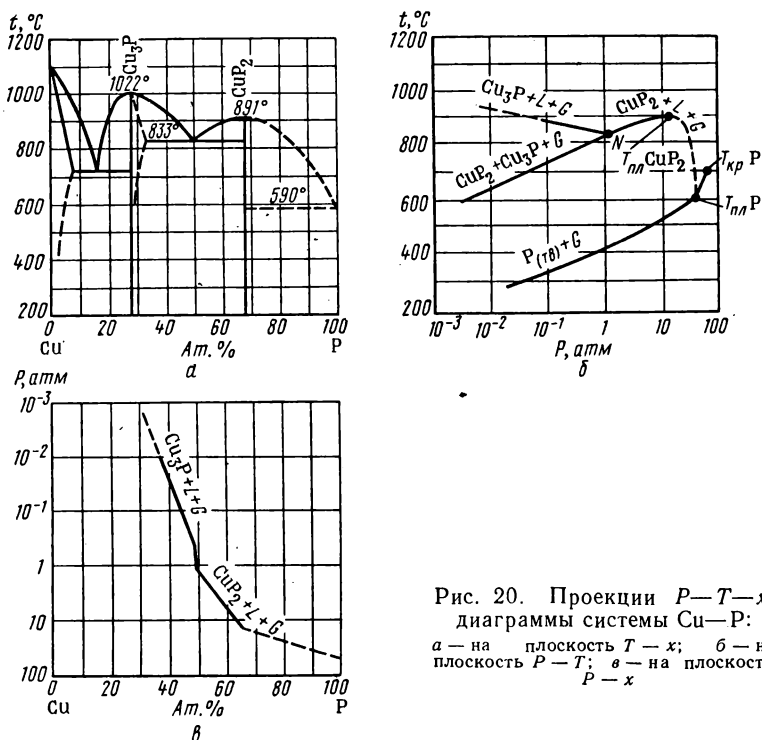


Рис. 20. Проекция $P-T-x$ -диаграммы системы $\text{Cu}-\text{P}$:
а — на плоскость $T-x$; б — на плоскость $P-T$; в — на плоскость $P-x$

ления. Таким образом, нагрев кристаллов соединения АВ под давлением пара летучего компонента, равным P_7^* , приводит к диссоциации кристаллов. Процесс будет продолжаться до тех пор, пока кристаллы АВ не окажутся в равновесии с расплавом состава точки Q_7 . Чем меньше давление в системе будет отличаться от критического, тем ближе будет находиться состав расплава точки Q_7 к дистектической точке, и при критическом давлении состав расплава совпадает с составом кристаллов АВ, т. е. будет наблюдаться конгруэнтное плавление.

Кроме изобарных сечений для анализа $P-T-x$ -диаграмм используют проекции на плоскости $T-x$, $P-T$ и $P-x$. На рис. 20 (а, б, в)

* Давление пара создается конденсированной фазой компонента В, находящейся в «холодном» конце ампулы.

представлены проекции линий трехфазного равновесия бинарной системы $\text{Cu} - \text{P}$. Комбинация двух любых проекций позволяет получить третью графическим построением.

Большую информацию о фазовых превращениях в системе представляет анализ $P-T$ -проекции. Кривая моновариантного равновесия ($\text{CuP}_2 + \text{L} + \text{G}$) на $P-T$ -проекции позволяет выбрать оптимальное сочетание параметров (температуры и давления), при котором можно выращивать монокристаллы соединения из расплава, представляющего собой раствор CuP_2 как в летучем, так и в нелетучем компоненте. Точка N (рис. 20, б) соответствует четырехфазному равновесию эвтектики ($\text{CuP}_2 + \text{Cu}_3\text{P}$) с расплавом и паром, и из нее должны выходить четыре линии трехфазного равновесия. Одна из них — равновесие $\text{CuP}_2 + \text{L} + \text{G}$, вторая соответствует равновесию кристаллов Cu_3P с жидкостью и паром, третья является линией трехфазного равновесия эвтектики ($\text{Cu}_3\text{P} + \text{CuP}_2$) со своим паром. Четвертая кривая трехфазного равновесия, соответствующая плавлению эвтектики без разложения ($\text{Cu}_3\text{P} + \text{CuP}_2 + \text{L}$), на проекции не приведена. Она представляет собой линию, почти параллельную оси давлений, так как равновесие между конденсированными фазами практически не зависит от давления.

Методы построения $P-T-x$ -диаграмм.

Для построения фазовых диаграмм полупроводниковых систем в координатах $P-T-x$ используют термический анализ при контролируемом давлении и тензиметрические методы в различных вариантах.

Метод термического анализа с контролируемым давлением.

Если в системе присутствуют летучий и нелетучий компоненты, то поддержание необходимого давления легко осуществляется при помощи двухтемпературной установки (рис. 21). Нелетучий (металлический) компонент находится при более высокой температуре T_1 , а некоторое количество летучего компонента — при более низкой температуре T_2 . Если температура T_2 самая низкая в системе, то она будет однозначно определять давление. Температура T_1 устанавливается на несколько десятков градусов выше предполагаемой точки ликвидуса и затем при помощи «низкотемпературной» печи создается необходимое давление. Летучий компонент испаряется и вступает во взаимодействие с расплавом металла. После установления равновесия при постоянном

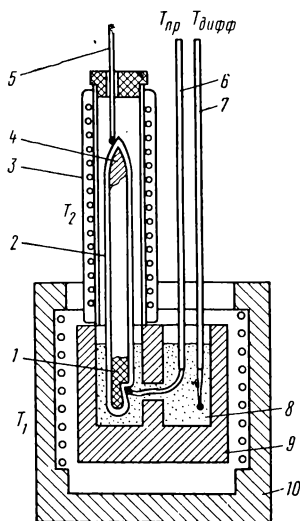


Рис. 21. Схема установки ДТА с контролируемым давлением пара летучего компонента:

- 1 — нелетучий компонент;
- 2 — ампула; 3 — вспомогательная печь, задающая давление пара летучего компонента;
- 4 — конденсат летучего компонента; 5 — термопары; 6 — окись алюминия;
- 7 — окись алюминия; 8 — окись алюминия; 9 — металлический блок; 10 — печь

давлении летучего компонента температуру «горячей» зоны (T_1) постепенно снижают, одновременно регистрируя начало кристаллизации визуально или при помощи автоматической записи кривых температура (разность температур) — время. Точка фазового перехода обычно отмечается как при охлаждении, так и при нагревании системы (кривые

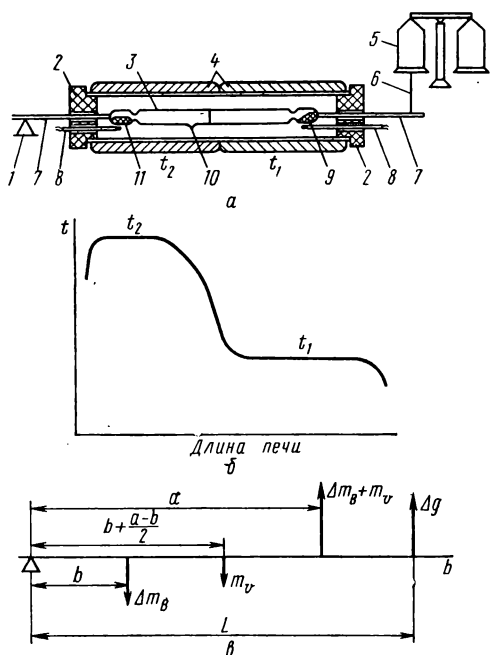


Рис. 22. Схема установки для определения P — T — x -координат весовым методом (а), температурный профиль печи (б) и моменты сил, действующие в системе (в)

охлаждения и нагревания). После определения точки трехфазного равновесия устанавливается более высокое давление (повышением температуры T_2), и после приведения системы в равновесие вновь регистрируется точка фазового перехода. Таким образом, можно получить P — T -проекцию фазовой диаграммы.

Чтобы построить полную P — T — x -диаграмму, можно использовать два приема. Если T — x -проекция известна, то, комбинируя данные P — T - и T — x -проекций, можно графически построить и третью, P — x -проекцию. Но полную P — T — x -диаграмму можно получить и с использованием одного лишь термического анализа, если после определения каждой точки трехфазного равновесия осуществлять быстрое охлаждение

системы и анализировать образовавшийся слиток, определяя содержание каждого из компонентов. Этот прием сопряжен с определенной ошибкой. Охлаждение следует проводить достаточно быстро, чтобы зафиксировать («заморозить») состояние трехфазного равновесия: при этом возникает возможность конденсации некоторого количества летучего компонента на слитке, что, в свою очередь, неизбежно приведет к погрешности химического анализа. Кроме того, возможны ошибки в определении давления пара в системе из-за аллотропии летучих компонентов (фосфор, мышьяк, сера и т. п.). Возможные температурные колебания будут способствовать возникновению некоторого количества нестабильной модификации, которое приводит к повышению давления. Поэтому эксперимент проводят только при постепенном нагреве «холодной» зоны, стараясь всячески избегать случайного охлаждения. Кроме того, при каждом повышении температуры

T_2 система в течение длительного времени приводится в равновесие; за это время случайно образовавшаяся нестабильная модификация перейдет в стабильную (например, белый фосфор — в красный).

Весовой статический метод (двухтемпературный вариант). Экспериментальные установки, используемые для весового метода, очень разнообразны: основой любой из них служат точные аналитические весы, при помощи которых производится непрерывное взвешивание вещества, переходящего в пар (см. работу 2). Интерес представляет модифицированный вариант весового метода, позволяющий одновременно фиксировать температуру, давление и состав конденсированной фазы, т. е. осуществлять построение $P-T-x$ диаграмм. Схема установки представлена на рис. 22, а. В двухтемпературную печь 4 с двумя изотермическими зонами t_1 и t_2 помещают вакуумированную и запаянную ампулу 3 таким образом, чтобы навеска летучего компонента 9 находилась в «холодной» зоне, а навеска нелетучего компонента 11 — в «горячей». Место отпайки 10 находится в центральной части ампулы. К ампуле приварены кварцевые штоки 7, один из которых опирается на призму 1, а другой при помощи подвеса 6 присоединяется к левому плечу коромысла аналитических весов 5. Для устранения конвекционных потоков и создания изотермических зон торцы печи закрываются жаростойкими пробками 2 с отверстиями для штоков. Контроль температуры в зонах осуществляется при помощи термпар 8. Температура t_1 необходима для создания требуемого давления пара летучего компонента, регулированием температуры t_2 определяют точку трехфазного равновесия (рис. 22, б). Количество прореагировавшего с расплавом летучего вещества вычисляют по формуле, учитывающей момент сил, действующих в системе (рис. 22, в):

$$L\Delta g + (\Delta m_B + m_v)a - m_v \left(b + \frac{a-b}{2} \right) - \Delta m_B b = 0, \quad (3.1)$$

где L — расстояние от призмы до точки подвеса; Δg — изменение показаний весов; Δm_B — количество летучего компонента, поглощенного расплавом; m_v — масса пара в объеме ампулы; a — расстояние от призмы до центра масс летучего компонента; b — расстояние от призмы до центра масс нелетучего компонента.

Решая уравнение (3.1) относительно Δm_B , найдем массу летучего компонента, поглощенную расплавом, т. е. состав расплава при заданных P и T :

$$\Delta m_B = -\frac{m_v}{2} - \Delta g \frac{L}{a-b}. \quad (3.2)$$

Массу пара в объеме ампулы находят из уравнения Клапейрона—Менделеева при условии подчинения паровой фазы в ампуле законам идеальных газов:

$$m_v = \frac{PVM_B}{RT_{cp}}, \quad (3.3)$$

где P — давление насыщенного пара летучего компонента при температуре t_1 ; V — объем ампулы; M_B — молекулярная масса пара; $T_{cp} = \frac{T_1 + T_2}{2}$ — усредненная температура ампулы.

Подставляя (3.3) в (3.2), получим окончательно

$$\Delta m_B = - \frac{PVM_B}{2RT_{cp}} - \Delta g \frac{L}{a-b}. \quad (3.4)$$

Температура фазового перехода определяется по скачкообразному изменению содержания летучего компонента в конденсированной фазе на кривой зависимости состава этой фазы от температуры при постоянном давлении. Содержание летучего компонента в жидкой и твердой фазах, находящихся в равновесии, различно (за исключением дистектической и эвтектической точек); это различие и определяет скачкообразное изменение концентрации летучего компонента в точке кристаллизации.

Оценка параметров взаимодействия. Характер линий фазовых равновесий можно оценить теоретически на основании известных параметров стабильности промежуточных фаз ($\Delta H_{пл}$, $T_{пл}$) и параметра взаимодействия (энергии смешения ω).

Для регулярных растворов измерение активности (коэффициента активности) летучего компонента при его известной концентрации позволяет на основании (1.24) определить ω и, следовательно, оценить кривую ликвидуса. Предполагается, что в регулярных растворах атомы компонентов расположены неупорядоченно. Таким образом, применительно к системам $A^{III}-B^V$ и им подобным, которые в паровой фазе содержат четырехатомные комплексы летучего компонента, следует предположить, что подобные комплексы в расплаве отсутствуют. Рассматривая эти расплавы как неидеальные растворы, напомним уравнение

$$P = P^0 x \gamma, \quad (3.5)$$

где P — давление одноатомных частиц в паре над раствором; P^0 — давление таких же частиц над чистым растворителем (летучим компонентом); x — молярная доля летучего компонента; γ — коэффициент активности.

Уравнение (3.5) представляет собой обобщенный закон Рауля. Здесь и далее предполагается, что пар подчиняется законам идеальных газов, поэтому везде для простоты используется давление вместо летучести.

Давление пара, состоящего из четырехатомных молекул, равно

$$P_4^{1/4} = P_4^0{}^{1/4} x \gamma, \quad (3.6)$$

где P_4 — давление четырехатомных комплексов в паре над раствором; P_4^0 — давление четырехатомных молекул над чистым растворителем.

Отсюда, зная $P-T$ - и $T-x$ -проекции диаграммы состояния, можно определить коэффициент активности γ , а из (1.24) энергию смешения ω по уравнению

$$\omega = \frac{RT \ln \gamma}{(1-x)^2}. \quad (3.7)$$

При использовании уравнения (3. 6) необходимо выбрать стандартное состояние при оценке величины P_4^0 . Если для арсенидов за стандартное состояние можно выбрать чистый жидкий мышьяк, поскольку он обладает сравнительно высокой критической температурой ($>1400^\circ\text{C}$) и остается жидким в исследуемом обычно интервале температур, то фосфор имеет низкую критическую температуру (695°C), а точки плавления многих фосфидов и соответствующие линии ликвидуса лежат значительно выше этой температуры.

Выбирая стандартное состояние для фосфора, во-первых, можно экстраполировать температурную зависимость давления чистого жидкого фосфора до исследуемого интервала температур. Состояние, соответствующее «перегретому» жидкому фосфору, будет гипотетическим. Во-вторых, при температуре выше критической, полагая парообразный фосфор идеальным газом, можно оценить температурную зависимость давления пара чистого фосфора на основании закона Гей-Люссака. Любая экстраполяция при оценке стандартного состояния связана с определенной погрешностью, что приводит к ограничениям в использовании известных соотношений.

Экспериментальная часть

Задание. 1. Методом ДТА с контролируемым давлением пара мышьяка определить координаты $P-T-x$ для ряда сплавов в системе In-As . 2. Двухтемпературным весовым методом построить участок линии трехфазного равновесия в системе Cu-P в интервале 45—70 ат. %Р. 3. Построить проекции линии трехфазного равновесия на плоскости $T-x$, $P-T$, $P-x$. 4. Рассчитать коэффициент активности и активность мышьяка или фосфора в зависимости от состава вдоль линии трехфазного равновесия. 5. Оценить энергию смешения и провести анализ взаимодействия компонентов в рамках модели регулярных растворов.

Оборудование и материалы

Пирометр Курнакова; двухзонная печь для ДТА; аналитические весы; двухзонная печь для весового метода; ампулы из кварцевого стекла (внутренний диаметр 6—10, толщина стенок 2,5—3,0 мм); индий Ин-0, медь М-0, мышьяк В4, фосфор В4.

Определение координат $P-T-x$ для данного сплава. Для построения $P-T-x$ -диаграммы точную навеску индия (в пределах 1,5—2 г), мышьяк (В4), взятый с таким расчетом, чтобы после завершения реакции с индием он остался в достаточном количестве для создания давления насыщенного пара, помещают в толстостенную ампулу с внутренним диаметром 5 и длиной 120 мм. В одном из концов ампулы делают углубление для термопары. Вакуумированную до 10^{-4} мм рт. ст. и отпаянную ампулу помещают в блок из жаропрочной стали, который

находится в тигельной печи (см. рис. 21). На ампулу надвигают вспомогательную печь, при помощи которой задают требуемое давление пара мышьяка в системе при термографировании. Для обеспечения постоянства температуры вспомогательной печи, а следовательно, и давления в системе при нагреве и охлаждении основной печи в значительном интервале температур следует использовать автоматическую регулировку температуры с точностью не ниже $\pm 2^\circ\text{C}$. Для определения температурной зависимости давления пара мышьяка используют табл. 1 приложения.

В серии опытов задают давление в интервале от 0,05 до 10 атм. В каждом отдельном опыте, установив соответствующую температуру «холодной» зоны, медленно нагревают основную печь до 950°C . При этой температуре ампулу выдерживают около 2 ч, после чего снимают кривую охлаждения со скоростью 7—12 град/мин. Затем производят запись кривой нагревания.

Чтобы зафиксировать состав слитка в точке трехфазного равновесия, охлаждение системы после окончания записи кривой нагревания следует производить следующим образом. Вначале охлаждают горячую зону до затвердевания сплава при постоянной температуре холодной зоны. Затем одновременно снижают температуру обеих зон (по возможности быстро) таким образом, чтобы температура холодной зоны была все время самой низкой в системе во избежание возможной конденсации летучего компонента на слитке.

После охлаждения состав определяют по привесу слитка. Таким образом, описанный метод позволяет получить три координаты: температуру фазового превращения, равновесное давление пара мышьяка при этой температуре и состав, соответствующий этому давлению.

Примечание. При выполнении этой работы каждый студент исследует один состав, а результаты обрабатываются совместно.

Построение линии трехфазного равновесия. Подготовку установки к работе начинают с градуировки печи. Необходимо снять температурный профиль в соответствии с рис. 22, б. Определив положение изотермических зон в печи, выбирают общую длину ампулы с тем, чтобы навески компонентов находились в зонах постоянной температуры. Для облегчения загрузки исходных веществ ампулу изготавливают из двух частей, свариваемых посередине (вблизи места отпайки). Делают две пробирки из кварца длиной, равной половине ампулы. К дну каждой пробирки приваривают кварцевые штоки, длина которых определяется расстояниями от концов ампулы до призмы и коромысла весов. Во избежание смещения компонентов на расстоянии 1—1,5 см от дна каждой пробирки делают кольцевые перетяжки (с сохранением толщины стенок!). Вблизи открытого конца одной из пробирок в боковую стенку вваривают отводную трубку (внутренний диаметр 4—6, толщина стенок 2—2,5, длина 50—70 мм), на которой делают перетяжку для последующей отпайки. Эта часть ампулы предназначена для нелетучего компонента.

Обе части ампулы тщательно промывают царской водкой, дистиллированной водой, спиртом и сушат в сушильном шкафу. В поло-

вину ампулы с отводом загружают точно взвешенное количество меди (навеска 0,5—0,8 г), в другую — навеску фосфора, взятую с избытком против стехиометрии (CuP_2) для создания требуемого давления насыщенного пара фосфора в объеме ампулы (до 18 атм). Компоненты загружают в виде кусочков размером 3—5 мм. Обе половины ампулы тщательно сваривают вместе, не допуская уменьшения толщины стенок в месте сварки и появления газовых включений. Затем ампулу вакуумируют до остаточного давления $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и запаивают.

Изготовленную ампулу помещают в печь так, чтобы навеска меди находилась в «горячей» изотермической зоне, а фосфора — в «холодной». Один штوك помещают на призму, другой подвешивают к коромыслу весов. Закрывают печь пробками, вставляют термодпары с таким расчетом, чтобы спай находился вблизи компонентов.

Примечание. При подготовке загруженной ампулы к работе следует избегать перемещения компонентов.

Проверяют чувствительность весов (см. работу 2). Печь выводят на режим. Для этого сначала нагревают зону нелетучего компонента до 500—600°C, затем устанавливают температуру зоны летучего компонента в соответствии с выбранным давлением насыщенного пара фосфора (см. табл. 2 приложения). Для построения участка линии трехфазного равновесия системы Cu—P задают давление фосфора в интервале 0,3—18 атм. Поддерживая постоянную температуру холодной зоны, устанавливают температуру горячей зоны на 70—100°C выше соответствующего участка кривой ликвидуса (см. рис. 20). В этом режиме систему выдерживают до установления равновесия расплава с паром летучего компонента. Критерием равновесия считать постоянство показаний весов. Состав расплава при равновесии рассчитывают по формуле (3.4.), используя изменение показаний весов $\Delta g = g_1 - g_0$, где g_0 — исходное показание весов (холодная система); g_1 — показание весов в момент равновесия.

Снижают температуру горячей зоны на 8—10° (температура холодной зоны постоянна!). Установив равновесие, регистрируют изменение показаний весов, а следовательно, состав расплава при пониженной температуре. Последовательно снижая температуру горячей зоны, строят кривую изменения состава расплава в зависимости от температуры при постоянном давлении летучего компонента (изобару) (рис. 23).

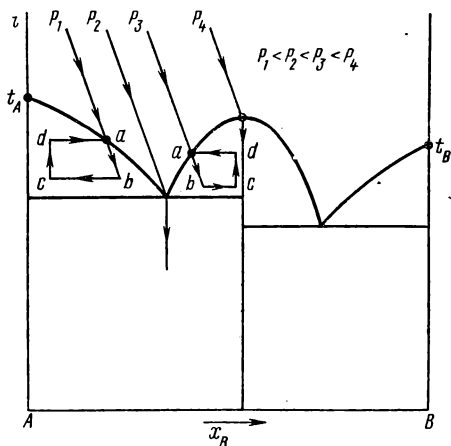


Рис. 23. Построение линии трехфазного равновесия методом изобар

При некоторой температуре (определенной для каждого фиксированного давления) начинается процесс кристаллизации, сопровождающийся резким изменением показаний весов (bc на рис. 23). Поскольку расплав системы Cu—P склонен к переохлаждению, то температура начала кристаллизации не соответствует равновесной температуре на линии ликвидуса (точка b на рис. 23). Для установления истинной температуры трехфазного равновесия горячую зону плавно нагревают до начала плавления cd , которое отмечается по резкому изменению показаний весов в обратную сторону (da на рис. 23). Зарегистрированная при этом температура отвечает трехфазному равновесию кристаллы — расплав — пар при заданном давлении. Состав расплава, соответствующий точке a на рис. 23, рассчитывают после установления постоянства показаний весов.

Примечание. Каждый студент строит одну изобару, а результаты обрабатываются совместно.

Расчет коэффициента активности и энергии смешения в зависимости от состава. При расчете коэффициента активности по уравнению (3.6) в качестве стандартного состояния летучего компонента рекомендуется выбрать переохлажденный жидкий мышьяк, зависимость давления пара от температуры которого определяется по уравнению

$$\lg P_{\text{As}_4} (\text{атм}) = 3,8002 - \frac{2450}{T},$$

и фосфор в состоянии идеального газа, зависимость давления которого от температуры находят из соотношения

$$(P/P_{\text{кр}})_V = (T/T_{\text{кр}})_V,$$

где $P_{\text{кр}} = 82,2$ атм — критическое давление фосфора; $T_{\text{кр}} = 968$ К — критическая температура.

Соответствующие значения координат ($P—T—x$) для линии трехфазного равновесия берут из экспериментальных данных. Расчет энергии смешения проводят по формуле (3.7). Результаты расчета γ и w сводят в таблицу.

Форма отчета. Отчет по работе должен содержать: 1) экспериментальные данные по изученной $P—T—x$ -диаграмме в виде таблицы

Температура холодной зоны	$P_{\text{As}_4} (P_{\text{P}_4})$, атм	Температура ликвидуса, °C	Содержание мышьяка (фосфора), ат. %

и проекций в координатах $T—x$, $P—T$, $P—x$ (на $P—T$ -проекции нанести зависимость $P = f(T)$ для чистого твердого мышьяка или фосфора; проекции $P—T$ и $P—x$ строить в координатах $\lg P—T$, $\lg P—x$);

2) расчет коэффициента активности, активности и энергии смешения в виде таблицы по форме

As(P) ат. доля	Температура, К	$P_{As_4}(P_{P_4})$, атм	$P^0_{As_4}(P^0_{P_4})$, атм	γ	a	w , кал/моль

3) графики концентрационной зависимости коэффициента активности, активности и энергии смешения; 4) выводы по работе.

Литература

- Древинг В. П., Калашников Я. А. Правило фаз с изложением основ термодинамики. Изд-во МГУ, 1964, с. 231—234.
 Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. Мир, 1969, с. 66—90.
 Новые полупроводниковые материалы. Под ред. А. Я. Нашельского, Металлургиздат, 1964, с. 5—45.
 Раков В. В. и др. Зав. лаб., 1969, XXXV, № 3, 291—294.
 Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. Высшая школа, 1975, с. 230—243.

РАБОТА 4. ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ

Области применения металлографических методов. Металлографический анализ — один из важнейших методов физико-химического исследования. Основные области его применения: 1) определение количества фаз и последовательности их кристаллизации при построении диаграмм состояния; 2) контроль качества полученного слитка (наличие двойников, поверхностных включений второй фазы и т. д.) при выращивании монокристаллов; 3) определение плотности дислокаций, дефектов упаковки и т. п. на монокристаллических материалах.

При исследовании диаграмм состояния метод микроструктурного анализа хорошо сочетается с измерением микротвердости отдельных составляющих сплавов. Это помогает идентифицировать фазы. Оба метода позволяют определить области гомогенности и производить построение кривых предельной растворимости в твердой фазе на диаграммах состояния. Это обычно бывает невозможно сделать при помощи только метода термического анализа.

Микроструктурные исследования и измерения микротвердости чаще проводят при комнатной температуре. Чтобы сохранить картину фазовых отношений при повышенной температуре, образцы закаляют от этой температуры. Так как в результате закалки скорость процессов резко затормаживается, то в сплавах сохраняются те соотношения между фазами, которые установились во время отжига при повышенной температуре.

Рассмотрим применение методов микроструктуры и микротвердости для построения диаграмм состояния. В качестве примера возьмем бинарную систему с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии и образованием эвтектической смеси. Диаграмма состояния такой системы представлена на рис. 24. Если брать сплавы составов, лежащих между A и M , или B и N , то микроструктура таких образцов будет однофазной, отвечающей твердым растворам α или β соответственно. Сплавы состоят из однородных кристаллов, поэтому по микроструктуре твердые растворы ничем не отличаются от индивидуальных веществ (простых или соединений) (рис. 25, а). Такую картину можно наблюдать при равновесной кристаллизации. На практике же часто процессы кристаллизации идут быстро, и если не было предварительного отжига образца при температуре несколько ниже линии солидуса, то микроструктура оказывается неоднородной вследствие того, что диффузия не успела завершиться. Внутренняя часть кристаллов обогащена более тугоплавкими компонентами, к периферии концентрация их уменьшается. Это явление

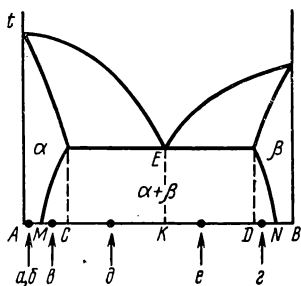


Рис. 24. Диаграмма плавления с ограниченной растворимостью в твердом состоянии

называется внутрикристаллитной ликвацией. При химической обработке шлифов кристаллиты травятся неравномерно и наблюдается так называемая зональная структура (рис. 25, б). Во избежание этого явления кристаллизацию надо вести медленно или производить отжиг при температуре на $30\text{--}50^\circ$ ниже линии солидуса. Повышенная температура ускоряет диффузионные процессы, и концентрация компонентов в кристаллитах выравнивается.

Для составов, взятых между точками M и C , микроструктура шлифов характеризуется наличием матрицы α -твердого раствора и включений вторично выделившегося β -твердого раствора, который образуется вследствие уменьшения растворимости компонента B в A при понижении температуры (рис. 24 и 25, в). Аналогичную картину представляет микроструктура сплавов, состав которых находится между точками D и N (рис. 24, 25, г). В сплавах состава $C\text{—}K$ обнаруживаются первично выпавшие кристаллы твердого раствора α на фоне эвтектики. Структура сплавов, лежащих между точками D и K , состоит соответственно из первично выпавших кристаллов твердого раствора β и эвтектики (рис. 25, д, е). Первично выделяющиеся кристаллы растут, окруженные жидкостью, поэтому имеют часто форму дендритов, полиэдров, а иногда и идиоморфную форму (т. е. соответствующую данному типу кристаллической структуры). Вторично кристаллизуется эвтектика, которая заполняет все пространство между первично выпавшими кристаллами. Эвтектика имеет обычно мелкозернистую структуру, которая получается при одновременном выпа-

дении из жидкости кристаллов обеих фаз. Микроструктурные исследования, таким образом, наряду с другими методами (рентгеноструктурным, измерением электрических параметров и т. д.) помогают интерпретировать результаты термического анализа.

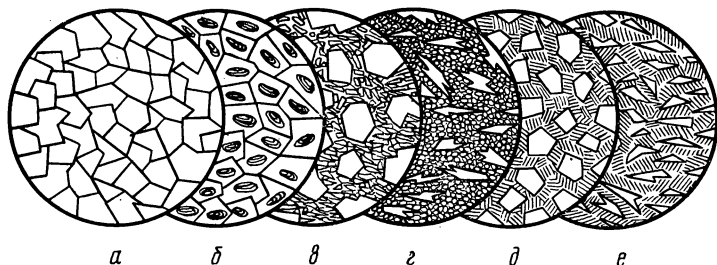


Рис. 25. Микроструктура сплавов, соответствующих различным участкам диаграммы на рис. 24

Для определения положения кривой t_{AFM} (рис. 26), ограничивающей область твердых растворов, готовят серию сплавов составов 1, 2, 3, 4, ... Отжигают каждую серию сплавов при разных температурах $t_1, t_2, t_3, t_4, \dots$, а затем производят закалку образцов. Изучение микроструктуры показывает, от какого состава при данной температуре появилась вторая фаза. Время, необходимое для завершения диффузионных процессов, резко увеличивается с понижением температуры. Оно подбирается опытным путем. Чувствительность микроструктурного метода достаточно велика. Под микроскопом обычно различают присутствие в сплаве 1% второй фазы, а иногда и меньше. На диаграмме состояния линию сольвуса (MF) проводят на границе гомофазные — гетерофазные сплавы. Чем больше сплавов исследовано в данном концентрационном интервале, тем точнее определено положение этой кривой. Подобное построение можно произвести и по изотермам микротвердости. Характерный вид изотерм микротвердости для диаграмм состояния различного типа приведен на рис. 27. Как и при изучении микроструктуры, исследование нескольких изотерм микротвердости указывает на положение кривой сольвуса, так как точки перегиба на изотермах соответствуют точкам, лежащим на этой кривой.

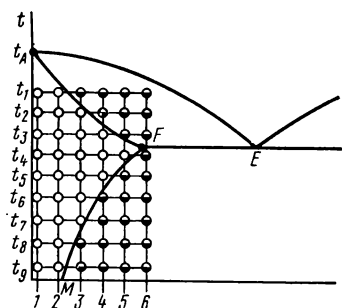


Рис. 26. Схема определения границы области гомогенности:

○ — гомогенные сплавы; ● — гетерогенные сплавы

Методика приготовления образцов. Образцы для приготовления микрошлифов выбирают из той части слитка, которая представляет в данном исследовании наибольший интерес. Изготовление микрошлифа проводится в определенной последовательности. Шлифовкой выравнивают поверхность среза или излома. Эту операцию производят на абразивных кругах или шлифовальной бумаге с последовательно уменьшающейся зернистостью. При переходе от более грубой бумаги к более тонкой шлиф очищают каждый раз от наждачной пыли и поворачивают на 90° . Затем шлифуют на очередном номере наждачной бумаги до тех пор, пока не сотрутся следы предыдущей обработки. Обычно шлифовку проводят на 4—5 номерах шлифовальной бумаги. После тонкой шлифовки образец очищают от пыли, промывают и проводят механическую полировку (возможна также химическая или электролитическая полировка). Полировка также может быть осуществлена на специальном полировальном станке или вручную. Для этого на стекло кладут кусок фетра или диск станка обтягивают фетром (сукном), который смачивают полировальной жидкостью. Последняя представляет собой мелкодисперсные взвеси в воде одного из окислов: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и т. п. При полировке не следует сильно нажимать на образец. Закачивают полировать тогда, когда поверхность образца становится зеркальной, а под микроскопом не видны риски от шлифовки. После полировки шлиф промывают водой, обезжиривают спиртом, эфиром или ацетоном и высушивают.

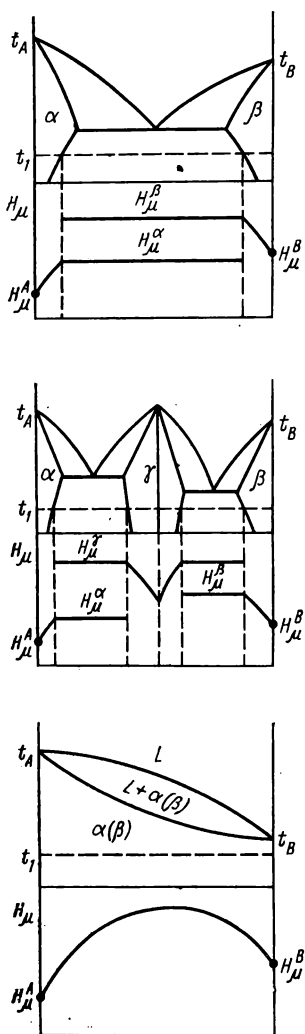


Рис. 27. Изотермы микротвердости для диаграмм состояния различного типа

ны, если они резко отличаются от основной массы по окраске или по своей отражательной способности. Иногда фазы имеют слишком разную твердость, и тогда более твердая фаза

после полировки выступает над поверхностью. При отсутствии таких фаз и дефектов на шлифе под микроскопом видно только равномерно освещенное поле. Для более детального изучения поверхности шлифа его рассматривают при большем увеличении, но при этом сужается поле зрения.

Травление образцов увеличивает контраст между фазами, обнаруживает блочность в структуре, позволяет охарактеризовать взаимное расположение отдельных зерен. Выбор травителя определяется обычно экспериментально на основе химической природы составляющих фаз. Существует несколько способов нанесения травителя на шлиф. При одном из них полированную поверхность погружают в сосуд с травителем. При этом необходимо перемешивание, чтобы травление происходило равномерно и продукты травления не оседали на шлифе. Этот метод требует большого расхода реактивов. При других способах травящие реагенты наносят из капельницы на полированную поверхность или втирают в нее ватой. Время действия травителя определяют опытным путем, просматривая шлиф под микроскопом. Визуально это определить нельзя, так как некоторые сплавы сохраняют блестящую поверхность и в травленном виде. Недотравленные образцы снова полируют в течение 1—3 мин, а затем травят более продолжительное время. Если шлифы были приготовлены заранее, то перед травлением их поверхность активизируют кратковременной полировкой. Приготовление шлифов для изучения микротвердости производится таким же образом. Микротвердость измеряют на травленных образцах, причем выбирают такой травитель, который характеризуется меньшей скоростью взаимодействия с поверхностью образца.

Измерение микротвердости. Микротвердость обычно измеряют на тех же образцах, которые готовили для исследования структуры. Для определения микротвердости используют прибор типа ПМТ-3. Метод обладает высокой чувствительностью, что иногда играет отрицательную роль, так как любые посторонние факторы сильно влияют на величину микротвердости. Поэтому при изучении микротвердости следует тщательно готовить образцы и соблюдать необходимые правила при проведении измерений.

1. Необходимо проверить центровку и юстировку прибора (см. инструкцию к ПМТ-3). **Ц е н т р и р о в к а** прибора заключается в установлении точного совмещения при повороте предметного столика на 180° оптической оси микроскопа прибора с осью механизма нагружения.

Ю с т и р о в к у проводят на монокристаллических образцах NaCl, алюминия или олова. Механизм нагружения устанавливают на такую высоту, чтобы в рабочем состоянии острие алмазной пирамидки слегка касалось поверхности испытуемого шлифа. Если при нагрузке 0,5 г можно получить отпечаток в виде точки (под микроскопом), а без нагрузки отпечатка не получается, то юстировку прибора считают правильной.

2. На величину микротвердости влияет измерение при разных нагрузках. Поэтому те измерения, которые необходимо сравнивать, производят при одной и той же нагрузке.

3. Следует придерживаться определенной скорости нагружения и выдержки под нагрузкой. Быстрое нагружение снижает значения микротвердости, так как деформация образца при этом происходит не только вследствие статического действия груза, но и за счет динамического действия. При длительной выдержке под нагрузкой из-за сотрясений и вибраций, которые возможны в помещении, результаты измерений также искажаются. Лучшее время нагружения 5—8 с, а выдержки под нагрузкой 5—10 с.

4. Необходимо как можно точнее измерять диагонали отпечатков. Для этого надо следить, чтобы поверхность шлифа была строго параллельной предметному столику и ее изображение в поле зрения микроскопа — контрастным.

5. Лучшие результаты получаются на крупнозернистых образцах, для чего последние подвергают гомогенизирующему отжигу, который устраняет и внутрикристаллитную ликвацию. Это явление в неотожженных образцах обнаруживается по неодинаковым значениям микротвердости в центре зерна и на его периферии.

6. Для расчета микротвердости необходимо измерить диагональ пяти-шести отпечатков алмазной пирамиды и взять среднее арифметическое. Длину диагонали определяют в делениях шкалы окуляр-микрометра по разнице отсчетов в начале и конце диагонали. Разница отсчетов N , умноженная на цену деления измерительного барабана в микронах C , является истинной величиной диагонали отпечатка d :

$$d = NC.$$

При использовании эпиобъектива $A = 0,65$ и $f = 6,2$ мм $C \approx 0,3$ мкм. Зная длину диагонали, микротвердость можно определить, пользуясь таблицами (инструкция к ПМТ-3) или по формуле

$$H_{\mu} = \frac{1854P}{d^2},$$

где H_{μ} — число твердости, кг/мм²; P — нагрузка, г; d — длина диагонали отпечатка, мкм.

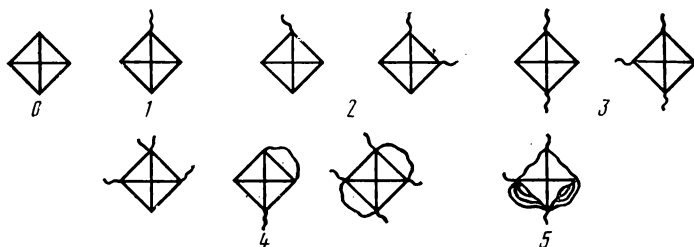


Рис. 28. Шкала для определения балла хрупкости

При измерении твердости следует учитывать физико-химическую природу исследуемого материала. Для пластичных сплавов (с преобладанием металлического характера связи) отпечатки получаются

правильной формы и оценка микротвердости не вызывает затруднений. Для хрупких материалов (с преобладанием ковалентной связи) отпечатки часто получают искаженной формы, с трещинами и сколами, что приводит к плохой воспроизводимости результатов и значительным погрешностям измерения. Для таких материалов результаты измерения можно скорректировать, учитывая так называемую микрохрупкость. Хрупкость оценивается числом отпечатков с трещинами, числом трещин у каждого отпечатка и их характером. Для определения среднего балла хрупкости была введена пятибалльная шкала (рис. 28):

Характер отпечатка	Балл хрупкости
Без видимых трещин и сколов	0
Одна небольшая трещина	1
Одна трещина, не совпадающая с продолжением диагонали отпечатка. Две трещины в смежных углах отпечатка	2
Две трещины в противоположных углах отпечатка	3
Больше трех трещин. Один-два скола у сторон отпечатка	4
Разрушение формы отпечатка	5

Суммарный балл хрупкости определяется по формуле

$$z_P = 0n_0 + 1n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4 + 5n_5,$$

где $n_0, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5$ — относительное количество отпечатков из общего числа (рекомендуется делать 25—100 отпечатков) с данным баллом хрупкости.

Для учета темпа нарастания хрупкого разрушения материала в зависимости от нагрузки P берут отношение приращения суммарного балла хрупкости Δz_P к приращению нагрузки ΔP :

$$\frac{\Delta z_P}{\Delta P} \approx \left(\frac{\partial z_P}{\partial P} \right)_P.$$

Показатель хрупкости материала γ_P равен $\gamma_P = z_P \left(\frac{\partial z_P}{\partial P} \right)_P$

и отражает характер хрупкого разрушения и темп нарастания его с увеличением нагрузки.

При определении микрохрупкости надо учитывать, что на хрупкость влияют размеры зерен исследуемого сплава: на мелкозернистых образцах хрупкость меньше, чем на крупнозернистых. При измерении микротвердости на хрупких образцах необходимо в большей степени соблюдать постоянство условий испытаний: точно выдерживать время нагружения, время выдержки под нагрузкой и интервал времени после снятия нагрузки, когда можно оценивать хрупкость и микротвердость. Образование трещин и их рост продолжается еще некоторое время после снятия нагрузки с прибора, поэтому оценку микротвердости и микрохрупкости следует проводить через 10—15 с после нанесения отпе-

чатка. Для определения микротвердости на хрупком образце проводят серию измерений при различных нагрузках. Чем больше нагрузка, тем большее количество отпечатков получается с более высоким баллом хрупкости. Отпечатки с одним баллом хрупкости группируют в серии, и для них рассчитывают среднее значение кажущейся микротвердости. Полученная зависимость микротвердости от балла хрупкости обычно имеет линейный характер. Экстраполируя графически эту зависимость на нулевой балл хрупкости, получают значение микротвердости, которое можно считать за истинное.

Экспериментальная часть

Задание. При выполнении работы необходимо ознакомиться с методами микроструктурного анализа и измерения микротвердости: 1) познакомиться с устройством микроскопа МИМ-8 (МИМ-7) и прибора ПМТ-3 и порядком работы на них (инструкции к приборам); 2) на приборе ПМТ-3 проверить центровку, юстировку и масштаб увеличения микроскопа (по объект-микрометру); 3) на МИМ-8 (МИМ-7) проверить правильность установки осветителя и диафрагм; 4) исследовать микроструктуру сплавов разного состава в одной из двухкомпонентных систем: Sn—Pb, Cd—Sb, Zn—Sb. Определить области гомогенности в системе Sn—Pb. Сфотографировать наиболее характерные особенности микроструктуры; 5) измерить микротвердость на образцах тех же систем.

Оборудование и материалы

Вакуумная установка; установка для откачивания ампул из тугоплавкого стекла или кварца; печь на 800°; шлифовальный станок; приборы МИМ-8 (МИМ-7), ПМТ-3; металлы Cd, Sb, Zn, Sn, Pb или образцы соответствующих сплавов; спирт, эфир, HF (конц.), CrO₃, K₄[Fe(CN)₆], HNO₃ (65%-ная); наждачная бумага, разные номера шлифовальной бумаги (или шлифовальные порошки), полирующие жидкости; фотопластинки или пленки, проявитель и фиксаж.

Определение области гомогенности. В вакуумированных ампулах из тугоплавкого стекла приготовить по 10 г сплавов свинца с оловом, содержащих 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 ат. % олова. Каждый из полученных слитков разделить на три части. Полученные таким образом три одинаковые серии сплавов отжечь в вакуумированных ампулах при температурах 100, 130, 160° С в течение 6 ч. По окончании отжига произвести закалку погружением в ледяную воду (**Осторожно! Предохранительные очки!**). Закаленные образцы подготовить для исследования микроструктуры и микротвердости по методике, описанной выше. На полученных шлифах определить микротвердость основной фазовой составляющей и на основании данных микротвердости и микроструктурных исследований построить границу области гомогенности Sn—Pb со стороны Pb.

Примечание. Работа распределяется между тремя исполнителями, изучающими по одной изотерме. Результаты работы обрабатываются совместно.

Форма отчета. Отчет о работе должен содержать: 1) условия наблюдения и фотографирования образцов; 2) фотографии наиболее характерных микроструктур; 3) данные по проверке масштаба увеличения микроскопа на приборе ПМТ-3; 4) экспериментальные данные по определению микротвердости в виде таблицы:

Вещество	Нагрузка	Диагональ отпечатка, деления	Среднее арифм.	Диагональ отпечатка, мкм	H_{μ}	
					расчет	из таблицы

5) данные по определению области гомогенности в двухкомпонентной системе Sn—Pb выразить в форме таблицы и на диаграмме состояния:

Номер образца	Состав образца, масс. %	Температура отжига, °C	Указание на гомогенность или гетерогенность	H_{μ} , кг/мм ²

6) выводы по работе.

Литература

Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947, с. 224—242, 258—262.

Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов и полупроводников. Металлургия, 1969.

Кример Б. И. и др. Лабораторный практикум по металлографии и физическим свойствам металлов и сплавов. Металлургия, 1966.

Панченко Е. В. и др. Лабораторная металлография. Металлургия, 1965.

Физическое металловедение. Под ред. Р. Кана. Мир, т. 2, 1968, с. 402 и сл.

Часть II

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ОЧИСТКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Чистые вещества и их классификация. В СССР принята классификация чистых материалов для полупроводниковой техники, согласно которой они подразделяются на 3 класса: А, В, С. К классу чистоты А1 и А2 относятся вещества с содержанием примесей выше 0,01%, которые можно определить методами классического химического анализа. К классам чистоты В3—В6 и С7—С10 относятся вещества, для которых приводятся характеристики лишь по содержанию анализируемых примесей.

В последнее время высокочистые материалы принято подразделять на вещества эталонной чистоты (ВЭЧ) и особо чистые вещества (ОСЧ). В первых лимитируют присутствие небольшого количества особо нежелательных примесей. При этом указывают общее содержание примесей в виде цифр перед индексом ВЭЧ, а также количество определяемых примесей и их суммарное содержание. Например, обозначение 003ВЭЧ4-7 соответствует материалу с общим содержанием примесей 0,003 масс.%, с четырьмя определяемыми примесями, количество которых равно 10^{-7} масс. %. По сравнению с материалами класса ВЭЧ вещества ОСЧ характеризуются большей чистотой. При этом количество определяемых примесей значительно больше, а потому общее содержание примесей практически соответствует сумме определяемых. Например, обозначение ОСЧ10-5 соответствует особо чистому веществу с десятью определяемыми примесями и с их общим содержанием 10^{-5} масс.% (по старой классификации В5).

В маркировке полупроводниковых материалов обозначают не только тип легирующей примеси, но и те свойства, которые наиболее важны для практического применения, а иногда и способ получения. Например, марка БКЭФ-10/0,2 характеризует кремний (К), полученный бестигельной зонной плавкой (Б), электронного типа проводимости (Э), легированный фосфором (Ф) с удельным сопротивлением 10 Ом·см и временем жизни неосновных носителей 0,2 мкс; арсенид галлия АГДЦ3,5-17 — дырочного типа (Д), легирован цинком (Ц) с концентрацией дырок $3,5 \cdot 10^{17}$. Фосфид галлия, применяемый для фотодиодов, маркируется, например, так: ФГЭТК-К/30 [Э — электронного типа, ТК — легирован теллуром, кислородом, К — красное свечение р-л-перехода, 30 — яркость свечения, кд/м² (нит)].

Термодинамические условия зарождения фазовой границы. Процессы кристаллизации представляют собой фазовые переходы, сопровождающиеся увеличением степени упорядоченности. Эти процессы подразделяются на 2 типа: газ—кристалл, жидкость (стекло)—кристалл. В термодинамическом отношении данные фазовые равновесия описываются однотипно. В предкристаллизационный период в жидкости образуются ассоциаты в пределах ближнего порядка, которые, однако, не могут стать зародышем новой фазы из-за термодинамической неустойчивости. Эта неустойчивость — следствие их большой поверхностной энергии. Возникающие таким образом гомогенные флуктуации не способны к самостоятельному существованию в расплаве, и время их релаксации зависит от многих факторов: вязкости, теплопроводности, теплоемкости и т. п. По мере снижения темпера-

туры стабильность и время релаксаций (τ) гомогенных флуктуаций возрастают. Если $\tau \rightarrow \infty$, эта величина исключается и для анализа системы достаточно знания термодинамических параметров.

Зародышем новой фазы следует считать ассоциат минимального размера, стабильность которого не зависит от времени. Образование зародыша сопровождается возникновением фазовой границы, что связано с затратой работы. Выделяющаяся при этом скрытая теплота кристаллизации должна эффективно отводиться для обеспечения изотермических условий. В частности, образование гетерогенной флуктуации (зародыша новой фазы) в расплаве при температуре кристаллизации (температуре плавления) невозможно, поскольку выделяющаяся скрытая теплота кристаллизации способствует разрушению новообразований. Для образования зародыша необходимо переохлаждение расплава, компенсирующее выделение тепла.

Для оценки размера критического зародыша необходимо учесть соотношение объемной и поверхностной свободной энергии при образовании новой фазы. Изменение свободной энергии при кристаллизации (для сферического зародыша) можно представить в виде

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V, \quad (1)$$

где γ — удельная поверхностная энергия; ΔG_V — изменение свободной энергии при кристаллизации для единицы объема; r — радиус зародыша; γ и ΔG_V не зависят от r и имеют разные знаки.

С увеличением размера зародыша поверхностная энергия растет медленнее, чем уменьшается объемная энергия. При некоторой величине r оба члена равны друг другу, что является термодинамическим критерием возникновения стабильного критического зародыша радиусом r_k . Величину r_k можно определить, приравняв нулю производную $\frac{d(\Delta G)}{dr}$:

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta G)}{dr} &= 8\pi r \gamma + 4\pi r^2 \Delta G_V = 0; \\ 4\pi r (2\gamma + r \Delta G_V) &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Поскольку $r = 0$ не удовлетворяет условиям задачи, то справедливо единственное решение

$$r_k = -2\gamma / \Delta G_V. \quad (3)$$

Тогда свободная энергия критического зародыша

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\gamma^3}{(\Delta G_V)^2} - \frac{32}{3} \frac{\pi\gamma^3}{(\Delta G_V)^2} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2}. \quad (4)$$

Как следует из (3), размер критического зародыша зависит от γ и ΔG_V , которые определяются геометрией и энергетикой ближнего порядка.

В практическом отношении важно так называемое двумерное зарождение, которое реализуется при выращивании кристаллов на

затравках. При этом ориентирующее влияние подложки, обусловленное избыточной поверхностной энергией, снижает флуктуацию энергии ΔG , необходимую для образования двумерного зародыша, а также уменьшает размер критического зародыша. При этом свободную энергию зародыша можно представить в виде

$$\Delta G = 2\pi r\gamma + \pi r^2 \Delta G_V. \quad (5)$$

Тогда из условия $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$ следует, что

$$r_K = -(\gamma/\Delta G_V), \quad (6)$$

а

$$\Delta G_{\max} = \pi\gamma^2/\Delta G_V. \quad (7)$$

Решающую роль в процессе зарождения (и дальнейшего роста) кристаллов играет переохлаждение (пересыщение), которым определяется в конечном итоге разность химических потенциалов сосуществующих фаз. Существуют различные способы выражения пересыщений. Для выращивания из газовой фазы: $\Delta P = P - P_s$ — абсолютное пересыщение; $\beta = \Delta P/P_s$ — относительное пересыщение; $\gamma = P/P_s$ — коэффициент пересыщения; где P — давление пара компонента в газовой фазе; P_s — равновесное давление пара над твердой фазой, $P > P_s$.

Для растворов используют концентрационное пересыщение: $\Delta C = C - C_s$ — абсолютное, $\beta = \Delta C/C_s$ — относительное, $\gamma = C/C_s$ — коэффициент пересыщения ($C > C_s$). Для кристаллизации из расплава используют величину переохлаждения $\Delta T = T_{пл} - T$, где $T_{пл}$ — температура плавления вещества, T — температура переохлажденного расплава, $T < T_{пл}$.

Величина пересыщения (переохлаждения) определяет вероятность образования зародышей, их размер и число. При значительных пересыщениях образование зародышей облегчается, критический радиус зародыша уменьшается и вследствие этого возрастает число центров кристаллизации. Таким образом, при значительных пересыщениях создаются условия, способствующие росту поликристалла.

Для получения монокристалла необходимо каким-нибудь образом подавить образование множественных центров кристаллизации. Одним из путей является снижение пересыщения (переохлаждения), способствующее увеличению критического радиуса зародыша. Введение монокристаллической затравки приводит к аналогичным результатам. При этом спонтанный рост трехмерных зародышей подавляется, а осуществляется двумерный рост кристалла на затравке, более выгодный в термодинамическом отношении.

Кинетика и механизм роста кристаллов. Скорость роста кристалла определяется линейным перемещением растущей грани кристалла параллельно самой себе в единицу времени:

$$v = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{\max}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (8)$$

где ΔG_{max} — изменение свободной энергии при образовании зародыша; ΔH — скрытая теплота кристаллизации.

Процесс кристаллизации определяется двумя внутренними факторами: числом зародышей и скоростью их роста. Оба фактора зависят от переохлаждения. На рис. 29 приведены так называемые кривые Таммана, представляющие собой зависимости числа зародышей и скорости их роста от переохлаждения. При малых переохлаждениях,

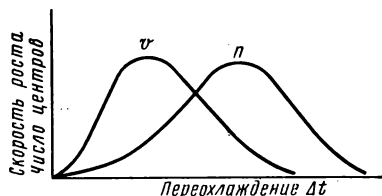


Рис. 29. Зависимость скорости роста кристалла v и числа центров кристаллизации n от переохлаждения Δt (кривые Таммана)

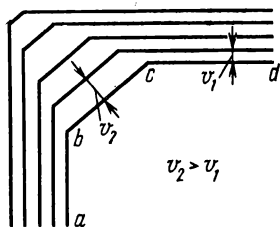


Рис. 30. Вытеснение быстро растущей грани bc медленно растущими ab и cd

т. е. при температурах, близких к равновесной температуре кристаллизации, и число центров, и скорость их роста близки к нулю. По мере увеличения переохлаждения обе величины растут, достигают максимума и уменьшаются, приближаясь к нулю. При больших переохлаждениях, чрезвычайно неблагоприятных для кристаллизации, образуется стеклообразное тело. Для роста совершенных единичных кристаллов необходимы по возможности малые переохлаждения, когда число центров невелико. Приведенные зависимости на рис. 29 не учитывают многих внешних факторов (примеси, размер слитка, условия теплоотвода и т. п.).

Различные грани кристалла растут с различной скоростью, что определяется ретикулярной плотностью, т. е. количеством атомов на единицу поверхности грани. При этом грани с малой ретикулярной плотностью растут быстрее, поскольку для их построения требуется меньше вещества. Грани с высокой ретикулярной плотностью растут медленнее, вследствие чего наблюдается исчезновение быстро растущих граней. Это обусловлено тем, что в процессе роста кристалл сохраняет равновесную форму, определяемую законом постоянства двугранных углов (рис. 30). Грани ab и cd , медленно растущие (v_1), вытесняют быстро растущую грань bc (v_2 ; $v_2 > v_1$). Таким образом, форма кристалла должна определяться наиболее медленно растущими гранями.

Механизм роста кристалла во многом определяется микрорельефом поверхностей, которые можно подразделить на атомно-гладкие и ступенчатые. Образовавшийся на атомно-гладкой грани двумерный

зародыш растет тангенциально (по поверхности). При этом атомы, поступающие из расплава на растущую поверхность, могут адсорбироваться в трех различных положениях (рис. 31).

Наиболее энергетически выгодным положением является положение так называемого повторимого хода, когда атом фиксируется в трехгранном угле, образованном ступенькой на растущей поверхности, изломом этой ступеньки и материнской гранью (число степеней свободы равно нулю). При попадании атома в двугранный угол, образованный ступенькой и материнской гранью, возможно его перемещение вдоль

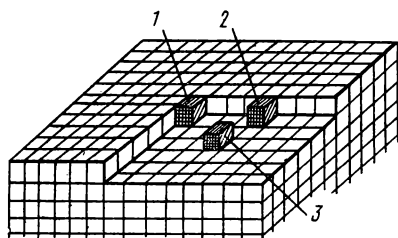


Рис. 31. Положения атома на растущей грани:

1 — положение повторимого хода (трехгранный угол); 2 — атом в двугранном углу; 3 — атом на поверхности

этой ступеньки до тех пор, пока он не попадет в положение повторимого хода (число степеней свободы равно 1). Атом, попавший на свободную материнскую поверхность, в конечном итоге займет это же положение (число степеней свободы равно 2). Когда грань будет застроена, для дальнейшего роста необходимо возникновение нового двумерного зародыша. Для зарождения необходимы большие пересыщения, чем для развития образовавшегося зародыша.

Скорость роста идеально гладкой грани пропорциональна частоте появления на ней двумерных зародышей. Этот этап является весьма чувствительным к пересыщению, и вероятность образования нового слоя при пересыщениях ниже 25—50% совсем ничтожна. Дальнейшее разрастание слоя происходит быстро и от пересыщения не зависит. Однако в реальных кристаллах рост кристаллической поверхности становится непрерывным и осуществляется при малых пересыщениях порядка 1% и ниже. Это противоречие между теорией и практикой объясняет так называемая дислокационная теория. В настоящее время эти представления о механизме и кинетике роста кристаллов из пара являются общепринятыми. Согласно дислокационной теории винтовые дислокации, всегда присутствующие в реальном кристалле и выходящие на растущую поверхность, обеспечивают наличие готовых ступенек. Частицы, адсорбированные поверхностью, свободно по ней перемещаются и, наконец, присоединяются к имеющемуся дислокационному выступу — ступеньке. В процессе кристаллизации ступеньки не вырастают, а сохраняются в новых слоях. Поэтому вся кинетика роста определяется движением ступенек и нет необходимости в появлении новых двумерных зародышей. При таком механизме роста полностью заполненных плоскостей нет, присоединение частиц происходит по спирали. Для образцов с достаточно совершенной структурой плотность дислокаций, выходящих на поверхность, достигает 10^4 см^{-2} . Поэтому рост такой поверхности происходит во многих точках одновременно и микрорельеф ее оказывается не гладким, а шероховатым.

Осуществление классического послыйного роста глa дки x граней мож-но проводить лишь в специальных условиях.

Распределение примесей при кристаллизации. В процессе кристаллизации растворенное вещество (примесь) распределяется между твердой и жидкой фазами и концентрация его, как правило, в обеих фазах различна: Отношение концентрации растворенного вещества в твердой фазе ($C_{\text{ТВ}}$) к концентрации его в жидкой ($C_{\text{Ж}}$) называется коэффициентом распределения:

$$k = C_{\text{ТВ}}/C_{\text{Ж}}. \quad (9)$$

Иногда его называют коэффициентом сегрегации или коэффициентом ликвации. Коэффициент распределения — очень важная характеристика примеси. Он определяет поведение примеси при кристаллизации и характер распределения ее в выращенном кристалле, а также позволяет оценить эффективность очистки вещества в процессе кристаллизации. Величина k зависит от природы примеси и основного вещества, типа фазовой диаграммы соответствующей системы, условий кристаллизации, скорости перемещения расплавленной зоны, интенсивности перемешивания и т. п. При кристаллизации из расплава различают равновесный и эффективный коэффициенты распределения. Равновесный коэффициент распределения k_0 применим к бесконечно медленной кристаллизации при равновесии между соприкасающимися фазами. Эффективный коэффициент распределения $k_{\text{эфф}}$ характеризует процессы кристаллизации с измеримой скоростью (состояние системы неравновесно). Величина k_0 для различных примесей в одном и том же веществе может меняться в очень широких пределах. Примеси, понижающие температуру плавления, имеют $k_0 < 1$, а примеси, повышающие температуру, — $k_0 > 1$. На рис. 32 показаны участки фазовых диаграмм в области небольших концентраций примеси. При этих концентрациях можно использовать для описания состояния системы законы разбавленных растворов и считать, что линии солидуса и ликвидуса близки к прямым. Тогда коэффициент распределения легко рассчитать. Он равен отношению отрезков горизонтальных линий от оси температур до их пересечения с линиями солидуса и ликвидуса. Если угол между линиями солидуса и ликвидуса мал и концентрации $C_{\text{ТВ}}$ и $C_{\text{Ж}}$ близки, то равновесный коэффициент распределения близок к 1. Это наблюдается при большом сходстве природы и характера химической связи основного вещества и примеси.

Для оценки равновесного коэффициента распределения часто используются следующие эмпирические закономерности: 1) тетраэдрический радиус многих примесей в германии и кремнии при температуре плавления полупроводника изменяется симбатно с изменением коэффициента распределения. Эта зависимость определяется типом вхождения примеси в решетку основного вещества и характером образующихся связей; 2) зависимость между k_0 и стандартными энтальпиями сублимации примесей при температуре плавления; основной корреляции служит зависимость между энергией атомов в простом веществе и твердом растворе его в полупроводниковом материале.

В реальных условиях кристаллизация почти всегда протекает неравновесно. При заметных скоростях кристаллизации процессы диффузии не успевают выравнять концентрацию примеси во всем объеме расплава. При этом для примесей с $k_0 < 1$ впереди фронта кристаллизации возникает слой жидкости толщиной δ , обогащенный примесью по сравнению с ее содержанием в расплаве. Поскольку наращивание кристалла происходит именно из этого прилегающего к кристаллу слоя, называемого диффузионным, а не из основной массы расплава, то и состав закристаллизовавшейся части также будет определяться отношением $C'_{\text{ТВ}} = k_{\text{эфф}} C_{\text{Ж}}$, где $C_{\text{Ж}}$ — концентрация примеси в слое жидкости, прилегающем к фронту кристаллизации; $C'_{\text{ТВ}}$ — концентрация примеси в твердой фазе вблизи фронта кристаллизации. Связь между равновесным и эффективным коэффициентом распределения определяется выражением

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{-\frac{v\delta}{D}}} \quad (10)$$

Величина $v\delta/D$ называется приведенной скоростью. Она включает в себя три параметра; v — скорость кристаллизации, см/с; δ — толщину диффузионного слоя жидкости, см; D — коэффициент диффузии примеси в расплаве, $\text{см}^2/\text{с}$.

При малых значениях $v\delta/D$ эффективный коэффициент $k_{\text{эфф}}$ приближается к равновесному k_0 , а при больших $k_{\text{эфф}}$ становится равным единице. В реальных условиях $k_{\text{эфф}}$ имеет промежуточную величину между этими

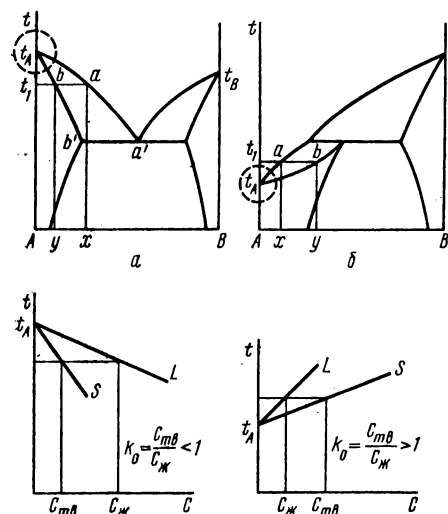


Рис. 32. Участки диаграмм состояния в области разбавленных растворов: а — примесь понижает температуру плавления растворителя ($k_0 < 1$); б — примесь повышает температуру плавления растворителя

крайними значениями. Именно эта величина эффективного коэффициента распределения отражает конкретные условия кристаллизации. Для очистки наиболее благоприятны режимы, при которых $k_{\text{эфф}} \rightarrow k_0$. Этому способствует медленность процесса кристаллизации (малые v), применение перемешивания (которое уменьшает толщину диффузионного слоя δ) и большие значения коэффициентов диффузии примеси. Толщина обогащенного слоя в зависимости от условий перемешивания может составлять 0,1—0,001 см. Скорости кристаллизации (в эснй плавке) составляют от нескольких долей миллиметров до 3 мм/мин и коэффициенты диффузии примесей в зависимости от их природы имеют порядок $10^{-4} - 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$.

РАБОТА 5. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С МАЛЫМ ДАВЛЕНИЕМ ДИССОЦИАЦИИ (ОДНОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ)

Особенности и границы применимости метода. Однотемпературный синтез из компонентов является одним из наиболее простых и распространенных. Преимущества этого метода: а) простота достижения стехиометрии в процессе синтеза и отсутствие потерь компонентов; б) несложное аппаратное оформление; в) отсутствие посторонних веществ и избытка компонентов, которое обуславливает высокую чистоту получаемого продукта. Тем не менее этот метод обладает рядом недостатков, ограничивающих область его применения. Он применим лишь для получения веществ из малолетучих компонентов, поскольку при заметной их летучести возможны отклонения от стехиометрии за счет испарения. Данным методом трудно получать соединения, образующиеся по перитектической реакции. Поскольку необходимо нагревание компонентов выше температуры плавления соединения, то получение тугоплавких фаз также затруднено. Это связано с необходимостью использовать специальные нагреватели, а также с ограничениями при выборе контейнерных материалов.

Прямой однотемпературный синтез может быть применен лишь к соединениям, образующимся в условиях невариантного равновесия, т. е. когда состав практически не зависит от давления. Для обоснованного выбора режима синтеза необходимо знать лишь T — x -диаграмму состояния данной системы. Этот метод можно иногда использовать и для получения соединения из компонентов, обладающих заметной летучестью, при условии, что давление диссоциации соединения намного меньше, чем давление пара компонентов при той же температуре (и составляет не более 0,1 атм). При этом нагревание необходимо производить осторожно, постепенно поднимая температуру в соответствии со скоростью реакции во избежание разрушения ампулы.

Экспериментальная часть

Задание. Однотемпературным методом необходимо синтезировать одно из соединений: InSb , GeAs или Bi_2Te_3 .

Оборудование и материалы

Ампулы из кварцевого стекла*; печь с силитовым или нихромовым нагревателем и терморегулятором; установка для откачки и отпаивания ампул; ХА-термопары и потенциометр ПП-63; металлический индий, сурьма, висмут, теллур, германий, мышьяк.

Физико-химические свойства антимонида индия. Антимонид индия кристаллизуется в структуре цинковой обманки. Каждый атом одного сорта расположен в центре тетраэдра, образованного четырьмя ближайшими атомами другого сорта. И хотя точечная группа кубическая, полной симметрией антимонид индия не обладает. Это подтверждается анизотропией некоторых свойств (электропро-

* Для синтеза InSb и Bi_2Te_3 используют ампулы с толщиной стенок 1,5—2 мм, для GeAs — с толщиной стенок 2,5—3 мм; диаметр ампул 10—15 мм.

водность, различная химическая активность граней и др.). В химическом отношении антимонид индия инертен, однако при повышенных температурах он окисляется кислородом воздуха до соответствующих окислов. Так же ведут себя и компоненты соединения. Это необходимо принимать во внимание при синтезе.

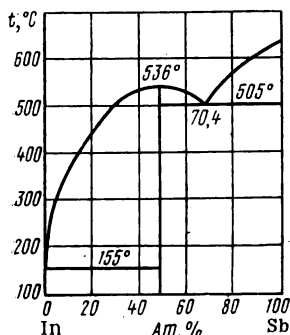


Рис. 33. T - x -диаграмма системы In—Sb

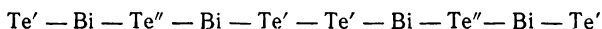
Диаграмма состояния системы In—Sb представлена на рис. 33. Оба элемента образуют между собой единственное конгруэнтно плавящееся соединение эквиатомного состава. Эвтектика InSb—Sb содержит 70,4 ат.% сурьмы и кристаллизуется при 505°C. Эвтектика InSb—In вырождена. Область гомогенности соединения очень невелика. Кристаллизация его идет со значительным увеличением объема (на 11,4%). Давление пара над антимонидом при температуре плавления около 10 мм рт. ст.

Микроструктура хорошо выявляется травлением в CP-4 или в 5%-ном растворе FeCl₃ в соляной кислоте (1:2). Помимо указанных травителей антимонид индия взаимодействует и с азотной кислотой.

Физико-химические и электрофизические характеристики антимонида индия:

Температура плавления, °C	536
Плотность, г/см ³	5,78
Микротвердость, кг/мм ²	220 ± 10
Ширина запрещенной зоны при 0 К, эВ	0,25
Концентрация собственных электронов, см ⁻³	10 ¹⁸
Подвижность электронов, см ² /В·с	6,5 · 10 ⁴
Подвижность дырок, см ² /В·с	10 ⁵
Термо-э. д. с., мкВ/град	—300

Физико-химические свойства теллурида висмута. Теллурид висмута обладает ромбоэдрической кристаллической структурой. Его кристаллы составлены из атомных слоев, чередующихся в направлении оси c в последовательности:

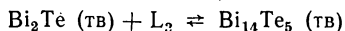


Важной структурной особенностью является приблизительно октаэдрическое расположение атомов Te' вокруг атомов Te'' и атомов Te' вокруг атомов Bi . Связи между атомами далеко не равноценны (Å): $\text{Bi}-\text{Te}' - 3,12$, $\text{Bi}-\text{Te}'' - 3,22$, $\text{Te}'-\text{Te}''$ (между соседними слоями) 3,57. Поэтому теллурид висмута имеет хорошо выраженную плоскость спайности. Те же причины лежат в основе хорошо известной анизотропии этого соединения. В направлении, перпендикулярном и параллельном плоскости спайности, все параметры чрезвычайно разнятся. В частности, это относится к теплопроводности: $\chi_{\perp} = 0,0075$ Вт/см·град, $\chi_{\parallel} = 0,0175$ Вт/см·град.

В химическом отношении теллурид висмута так же, как и антимонид индия, достаточно благороден. Тем не менее он растворим в окисляющих кислотах (азотная кислота — распространенный травитель данного соединения), взаимодействует с кислородом воздуха при температурах выше 300° С. Некоторые наиболее важные свойства теллурида висмута:

Температура плавления, °C	585
Плотность, г/см ³	7,85
Микротвердость, кг/мм ²	30
Ширина запрещенной зоны, эВ	0,19
Термо-э. д. с., мкВ/град	±230
Электропроводность (20°C), Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	140—400
(Упругость пара при температуре плавления невелика)	

Диаграмма плавкости системы Bi—Te представлена на рис. 34. Существуют четыре соединения висмута с теллуром: $\text{Bi}_{14}\text{Te}_5$, Bi_2Te , BiTe , Bi_2Te_3 . Фаза Bi_2Te_3 плавится конгруэнтно, остальные же плавятся инконгруэнтно и образуются по перитектической реакции из более тугоплавкого соединения и жидкости соответствующего состава:



Три соединения Bi_2Te_3 , BiTe и Bi_2Te имеют достаточно широкие области гомогенности, при этом Bi_2Te_3 склонен к растворению избытка теллура, в то время как Bi_2Te и BiTe легче растворяют избыток висмута.

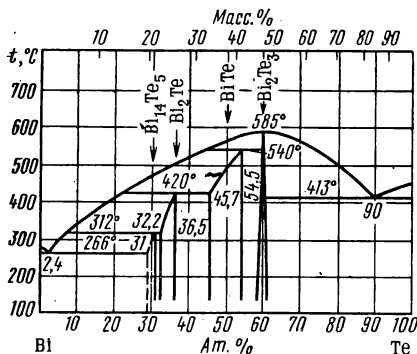


Рис. 34. T — x -диаграмма системы Bi—Te

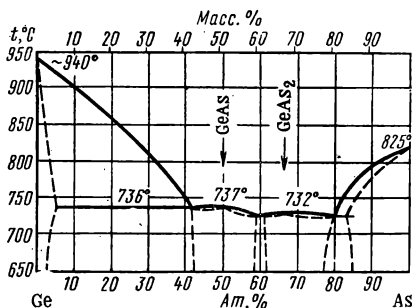


Рис. 35. T — x -диаграмма системы Ge—As

Физико-химические свойства арсенидов германия. В системе Ge—As (рис. 35) установлено существование двух промежуточных фаз GeAs и GeAs_2 с широкими областями гомогенности (42—59 и 61—76 ат. % соответственно). Предполагается существование узкой гетерогенной области между ними, вытекающее из правила фаз; однако экспериментально эта область пока не обнаружена. Остается открытым вопрос и о природе этих фаз (далтониды или бертоллиды). Максимальная температура плавления в области существования GeAs 737°C, а в области GeAs_2 732°C. Низкие температуры плавления и пологие максимумы, отвечающие промежуточным фазам, свидетельствуют об их значительной термической нестабильности и практически полной диссоциации на компоненты в расплаве.

Моноарсенид германия обладает моноклинной кристаллической структурой, заметно слоистой, и вследствие этого сильно анизотропен. Для структуры GeAs характерны катион-катионные связи. Пара атомов германия находится в центре искаженного октаэдра, образованного атомами мышьяка. Таким образом, каждый атом германия в GeAs тетраэдрически окружен тремя атомами As и одним атомом Ge, а каждый атом мышьяка находится в вершине тригональной пирамиды, основание которой складывается тремя атомами Ge.

Для орторомбической структуры диарсенида германия GeAs_2 характерны анион-анионные связи. Здесь каждый атом Ge тетраэдрически окружен атомами мышьяка, а атомы As структурно неэквивалентны: один (As') связан с тремя атомами Ge, а другой (As'') — с двумя атомами (As') и одним атомом Ge. Таким образом, атомы As'' образуют зигзагообразные цепи (подобно цепочкам серы, селена, и т. п.), сшитые между собой атомами германия. К настоящему времени электри-

ческие свойства этих фаз не изучены. Однако исходя из общих принципов (правило 8—N для анионообразователя) следует ожидать полупроводимости у GeAs и GeAs_2 . В химическом отношении при обычных условиях эти соединения достаточно стабильны. Они устойчивы по отношению к кислороду воздуха, воде и неокисляющим минеральным кислотам. Хорошо растворимы в азотной кислоте, царской водке и смесях азотной и плавиковой кислот. При нагревании оба арсенида германия диссоциируют с переходом мышьяка в паровую фазу. Давление диссоциации при температуре плавления, измеренное компенсационным манометрическим методом на поликристаллических образцах, составляет 1,9 для GeAs и 6,6 атм для GeAs_2 . Плотность GeAs и GeAs_2 , измеренная методом гидростатического взвешивания, равна 5,3 и 5,2 г/см³ соответственно.

Порядок выполнения работ. Синтез предложенных соединений проводят в вакуумированных кварцевых ампулах. Кварцевое стекло при температурах синтеза не размягчается и не реагирует с расплавленными компонентами. Необходимый вакуум (10^{-2} мм рт. ст. во избежание окисления материалов) создают при помощи форвакуумного насоса без использования паромасляных диффузионных насосов. Для получения достаточно чистых продуктов исходные компоненты и ампулы должны быть чистыми.

Взвешенные количества компонентов из расчета получения 10 г продукта загружают в ампулу, которую откачивают, запаивают и помещают в печь, позволяющую производить равномерный нагрев. Температура поднимается по определенному режиму, зависящему от летучести компонентов и скорости реакции.

Получение InSb . Ампулу помещают в муфельную печь в горизонтальном положении с небольшим наклоном, чтобы компоненты полностью находились в нижнем ее конце. Спай термпары должен касаться кварцевой ампулы. Печь в течение 1,5—2 ч нагревается до 650° С. По достижении этой температуры печь открывают, при помощи тигельных щипцов (очки, защитная маска!) содержимое перемешивают и ампулу устанавливают в горизонтальном положении. При этом надо следить, чтобы расплав не разделился на несколько частей. В дальнейшем печь остывает вместе с ампулой. При охлаждении от 540 до 500°С печь должна остывать не менее 1,5 ч. Иначе слиток InSb будет иметь на поверхности дендриты и «усы», которые образуются при быстром охлаждении за счет выдавливания кристаллическими блоками не успевшего затвердеть расплава на поверхность слитка. Затем печь выключают и дальнейшее охлаждение системы происходит самопроизвольно.

Получение Bi_2Te_3 . Ампулу помещают в муфельную печь так же, как при синтезе InSb . Печь за 1,5 ч нагревается до 630°С, после чего содержимое ампулы перемешивают. При 630°С печь выключают и охлаждают вместе с ампулой до комнатной температуры.

Получение GeAs . Ампулу заворачивают в листовую асбест и помещают в железную трубку. Трубку загружают в печь в горизонтальном положении. Печь быстро нагревают до 600°С (давление пара твердого мышьяка при 633°С равно 1 атм), а от 600 до 980°С температуру поднимают в течение 2 ч, после чего, выдержав ампулу 1,5—2 ч, печь выключают и охлаждают вместе с ампулой до комнатной температуры.

Охлажденные ампулы с синтезированными твердыми веществами оборачивают в три-четыре слоя сухой тканью и осторожно вскрывают молотком на наковальне. Обычно слитки InSb и Bi_2Te_3 легко отделяются от ампул. GeAs часто прилипает к кварцу за счет образования легкоплавких стекол между окислами мышьяка, германия и кремния.

Форма отчета. Отчет должен содержать: 1) схему установки, 2) краткое описание методики, 3) описание полученных кристаллов. Полученные кристаллы сохранить для дальнейших исследований.

Литература

В о л А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем, т. II. Физматгиз, 1963, с. 234—240.

Г о р ю н о в а Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. Советское радио, 1968.

Г о р ю н о в а Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников. Изд-во ЛГУ, 1963, с. 108—112.

Материалы, используемые в полупроводниковых приборах. Сб. под ред. К. Хогарда. Мир, 1968, с. 211—244.

У г а й Я. А. Введение в химию полупроводников. Высшая школа, 1975, с. 134—136, 194—198.

РАБОТА 6. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ДИССОЦИАЦИИ (ДВУХТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ)

Особенности и границы применимости метода. При получении соединений со значительным давлением пара необходимо контролировать температуру и давление, поскольку элитки заданного состава могут быть получены при этом только в условиях бивариантного равновесия. Возможность независимого регулирования и контроля температуры и давления в системе реализуется в условиях так называемого двухтемпературного метода синтеза. В этом методе нелетучий компонент должен находиться в более горячей зоне в двухтемпературной печи при температуре T_1 , а летучий — в низкотемпературной при T_2 ($T_1 > T_2$). Обычно температура T_1 должна быть на 10—20° выше температуры плавления синтезируемого сплава. В установившемся температурном режиме летучий компонент, испаряясь при температуре T_2 , поглощается расплавленным (или твердым) нелетучим компонентом. Состав расплава определяется температурой T_1 и давлением пара в системе, которое, в свою очередь, регулируется температурой T_2 . Для контролируемого регулирования давления в системе изменением температуры T_2 необходимо знать зависимость давления насыщенного пара летучего компонента от температуры.

Независимое регулирование температуры и давления в процессе синтеза позволяет варьировать условия опыта от мягких до жестких. К числу достоинств описываемого метода относится возможность синтеза соединений с высокими значениями температуры плавления и давления диссоциации, перитектических фаз и соединений, претерпевающих фазовый переход в твердом состоянии. В принципе этот метод можно считать достаточно универсальным, однако его практическое при-

менение ограничено необходимостью знания P — T — x -диаграмм состояния, которые в настоящее время известны не для всех систем. Сведения о P — T — x -диаграммах являются необходимым, но недостаточным условием, обеспечивающим обоснованный выбор технологического режима проведения процесса двухтемпературного синтеза. Кроме термодинамических параметров следует иметь в виду и возможные кинетические ограничения, связанные с конечной скоростью насыщения конденсированной фазы летучим компонентом из пара.

Экспериментальная часть

Задание. Необходимо синтезировать слитки CuP_2 или InAs (по выбору).

Оборудование и материалы

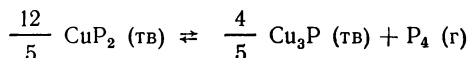
Кварцевые трубки для ампул (внутренний диаметр 10—15, толщина стенок 3 — 4 мм); двухзонная печь с раздельной регулировкой температур; две термопары (ХА) и прибор для измерения температуры (потенциометр ПП-63); феррорезонансный стабилизатор напряжения на 0,75 кВт (С-0,75).

Металлическая медь в виде порошка или тонкой фольги (М-0), индий (Ин-0), фосфор В4—В5, мышьяк ВЗ—В5.

Физико-химические свойства дифосфида меди. Дифосфид меди CuP_2 обладает моноклинной элементарной ячейкой. Атомы фосфора объединяются в гофрированные слои, параллельные плоскости bc , образуя двухмерную сетку, состоящую из десятичленных колец Р. Кратчайшее расстояние между атомами фосфора в слоях составляет $3,60 \text{ \AA}$, в то время как среднее расстояние в кольцах — $2,20 \text{ \AA}$ (тетраэдрический ковалентный радиус фосфора $1,10 \text{ \AA}$). Между слоями в середине колец имеются октаэдрические пустоты, каждая из которых занята парой Cu—Cu . Расстояние между атомами меди равно лишь $2,48 \text{ \AA}$ (радиус Гольдшмидта для меди $1,28 \text{ \AA}$). Каждый атом меди тетраэдрически окружен четырьмя атомами фосфора на среднем расстоянии $2,37 \text{ \AA}$. Атомы фосфора структурно неравноценны: атом Р' окружен тремя атомами Cu и двумя атомами Р'', а атом Р'' тетраэдрически окружен одним атомом Cu , двумя атомами Р' и одним атомом Р'. Фосфорные слои связаны между собой только связями P—Cu .

Низкосимметричная слоистая решетка CuP_2 обуславливает сильную анизотропию свойств соединения, в частности, хорошо выраженную плоскость спайности в направлении $[0\bar{1}0]$ и малые значения подвижности носителей тока.

CuP_2 — хрупкое вещество темно-серого цвета, со смолистым блеском на сколе, напоминающим кремний или InP . Дифосфид меди в монокристаллическом виде неограниченно устойчив во влажной атмосфере и не изменяется при нагревании на воздухе до 300°C , устойчив к действию концентрированных и разбавленных растворов минеральных неокисляющих кислот, очень медленно растворяется в HNO_3 , причем более стоек по отношению к холодной концентрированной кислоте, чем к разбавленной. Хорошо растворим в смеси $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$. Зависимость давления диссоциации CuP_2 от температуры по схеме



в интервале температур $600\text{—}890^\circ\text{C}$ выражается уравнением

$$\lg P (\text{атм}) = 10,760 - \frac{11200}{T, \text{ К}}.$$

Равновесное давление пара фосфора при т.пл. 891°C составляет около 15 атм. Дифосфид меди — полупроводник с шириной запрещенной зоны 1,45 эВ. Некоторые физико-химические свойства CuP_2 :

Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	$891^{\circ}\pm 1$
Давление пара при т. пл., атм	$14,5\pm 0,5$
Плотность, г/см^3 :	
пикнометрическая	4,20
рентгеновская	4,31
Микротвердость (в плоскости $01\bar{0}$), кг/мм^2	190
Ширина запрещенной зоны (термическая), эВ	1,45
Электропроводность (25°C), $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	6—10
Концентрация носителей (25°C), см^{-3}	$(5-9)\cdot 10^{17}$
Подвижность носителей (25°C); $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. .	50—70
Термо-э.д.с. (25°C), мкВ/град	+450

Согласно диаграмме состояния (см. рис. 20) в системе $\text{Cu}-\text{P}$ существуют два конгруэнтно плавящихся соединения: Cu_3P (т. пл. 1022°C) и CuP_2 , образующие между собой эвтектику при 49 ат. % (32 масс. %) фосфора и 833°C . Давление пара фосфора, отвечающее эвтектическому составу, составляет около 1,5 атм. Пологий максимум, отвечающий дифосфиду меди, свидетельствует о существенной диссоциации в расплаве. Эвтектика со стороны фосфора вырождена.

Физико-химические свойства арсенида индия. Арсенид индия кристаллизуется в кубической структуре цинковой обманки (сфалерита), аналогичной структуре алмаза, с тем отличием, что в решетке чередуются атомы индия и мышьяка. Атомы каждого сорта образуют свои кубические гранецентрированные подрешетки, каждая из которых смещена относительно другой на четверть диагонали куба. При обычных условиях арсенид индия достаточно устойчив. Окисление на воздухе начинается при 450°C , диссоциация в вакууме — около 720°C . Арсенид индия хорошо растворяется в кислотах, являющихся окислителями, причем процесс идет интенсивнее в присутствии комплексообразователей.

Равновесное давление пара при температуре плавления арсенида индия (942°C) 0,33 атм. Равновесный с расплавом пар состоит из двух- и четырех- атомных молекул мышьяка. Арсенид индия является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,47 эВ. Некоторые физико-химические свойства InAs :

Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	942 ± 3
Давление пара при т. пл., атм	0,33
Плотность, г/см^3	5,68
Микротвердость, кг/мм^2	330 ± 10
Ширина запрещенной зоны (термическая), эВ .	0,45
Концентрация носителей (77 K), см^{-3}	$8\cdot 10^{15}$
Подвижность носителей (25°C), $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. . .	30 000

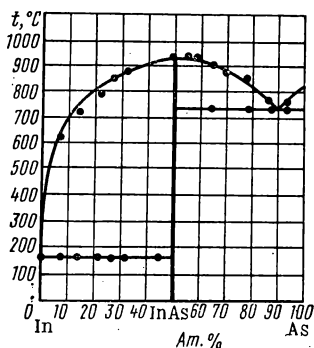


Рис. 36. $T-x$ -диаграмма системы $\text{In}-\text{As}$

$T-x$ -диаграмма состояния системы $\text{In}-\text{As}$ (рис. 36) характерна для соединений типа AIIIBV . Единственное соединение эквимолярного состава плавится конгруэнтно, причем пологий максимум на фазовой диаграмме свидетельствует о значительной диссоциации в расплаве. Эвтектика со стороны индия вырождена.

Порядок выполнения работы. Собирают установку по схеме, приведенной на рис. 37.

Двухтемпературную печь изготавливают путем намотки никровой проволоки (диаметр 0,6—0,8 мм) на кварцевую трубу длиной 0,5 м и внутренним диаметром 25 мм с последующей обмазкой смесью огнеупорной глины с асбестовой крошкой и небольшой добавкой ша.

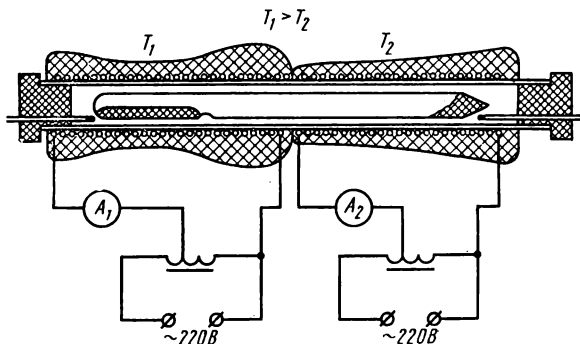


Рис. 37. Схема установки для двухтемпературного синтеза

мота (10:20:1). Смесь замешивают на воде до тестообразного состояния. Для фиксации обмотки на гладкой поверхности кварцевой трубы вдоль трубы прокладываются 3—4 асбестовые нити. После обмазки

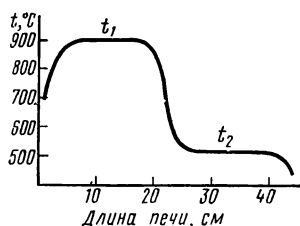


Рис. 38. Температурный профиль печи для двухтемпературного синтеза

печь просушивают пропусканием тока небольшой величины через обмотку. Затем необходимо проверить распределение температуры в печи (температурный профиль, рис. 38). Если это распределение отличается от приведенного на рис. 38 (наблюдаются местные «провалы» температуры или перегрев), то температурный профиль корректируется или дополнительной местной обмазкой, или снятием части теплоизоляции.

Рассчитанные количества компонентов* располагают в противоположных концах толстостенных ампул так, чтобы при помещении в двухтемпературную печь фосфор находился в холодной зоне, а металл — в горячей. Ампулы вакуумируют до 10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст. и отпаивают. Во всех работах необходимо соблюдать осторожность: точно выдерживать указанный температурный режим и скорость нагрева, так как несоблюдение этих условий может привести к взрыву, а слишком быстрое охлаждение — к растрескиванию ампул. Вскрытие охлажденных ампул производят под тягой. Если в ампуле осталось некоторое количество непрореагировавшего фосфора, то возможно самовозгорание.

* При расчете следует учесть избыток фосфора, необходимый для создания давления в ампуле. Расчет ведут по уравнению Клапейрона—Менделеева с учетом объема ампулы и температуры синтеза (при этом полагают, что пар состоит из молекул P_4).

Режим синтеза CuP_2 . Сначала медленно в течение 1,5—2,0 ч поднимают температуру горячей зоны до 900°C , что превышает температуру плавления CuP_2 , одновременно нагревая холодную зону до 480 — 500° . При установившемся режиме холодной и горячей зон выдерживают ампулу не менее 3 ч. За это время основная масса фосфора реагирует с медью. По истечении этого времени осторожно повышают температуру фосфорной зоны до значения, при котором давление пара фосфора достигает 15 атм. Эту температуру определяют из зависимости упругости насыщенного пара фосфора от температуры (см. табл. 2 приложения). После 2—3-часовой выдержки при этой температуре переходят к режиму охлаждения. В течение 0,5—1 ч охлаждают горячую зону до 600°C . Потом медленно снижают температуру холодной зоны до 300 — 350°C и плавно уменьшают напряжение на обеих печах до нуля. Дожидаются полного охлаждения и производят вскрытие ампулы.

Если взаимодействие между медью и фосфором за время опыта не завершилось и слиток представляет собой смесь двух фаз (Cu_3P и CuP_2), то выделение дифосфида меди проводят растворением слитка в холодной концентрированной HNO_3 . При этом низший фосфид меди растворяется полностью, а CuP_2 остается в виде блестящих пластинок, которые затем промывают водой, спиртом и высушивают.

Режим синтеза InAs . В горячей зоне устанавливают температуру 950°C , в холодной — температура соответствует давлению пара As , равному упругости диссоциации InAs при температуре плавления (см. табл. 1 приложения). Поскольку взаимодействие происходит в расплаве индия, то равновесие устанавливается быстро. Время выдержки в заданных условиях составляет 1—2 ч. Режим охлаждения аналогичен приведенному для CuP_2 .

Если необходимо выделить InAs из смеси с индием, то целесообразно воспользоваться травлением слитка в разбавленной HNO_3 , в которой индий растворяется значительно быстрее, чем соединение.

Форма отчета. Отчет должен содержать обоснование выбора режима синтеза на базе P — T — x -диаграммы состояния, краткое описание методики. Полученные кристаллы предъявить преподавателю и сохранить для дальнейших исследований (микроструктура, микротвердость, давление диссоциации и т. п.).

Литература

Полупроводники. Под ред. Н. Б. Хеннея. ИЛ, 1962, с. 94—139.

У г а й Я. А. Введение в химию полупроводников. Высшая школа, 1975.

РАБОТА 7. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ДИССОЦИАЦИИ ИЗ ИНДИФФЕРЕНТНОГО* РАСТВОРИТЕЛЯ

Особенности и границы применимости метода. Рассматриваемый метод заключается в подборе металла — растворителя (сравнительно легкоплавкого), который в жидком состоянии растворяет оба ком-

* Термин «индифферентный» используется применительно к растворителям, не образующим соединений с продуктом.

понента получаемого соединения и само соединение. Метод применим для синтеза соединений, диссоциирующих при температуре плавления или претерпевающих перестройку кристаллической решетки ниже этой температуры. К растворителю предъявляется ряд требований: 1) отсутствие взаимной растворимости (или очень малая растворимость) компонентов соединения и растворителя в твердом состоянии; 2) низкое давление пара растворителя в интервале температур, применяемых при синтезе; 3) отсутствие устойчивых химических соединений растворителя с компонентами; 4) отсутствие легирующего эффекта растворителя, влияющего на электрические свойства получаемого кристалла. Эти условия ограничивают возможность применения данного метода.

Экспериментальная часть

Задание. Синтезировать фосфид индия (1 г) из раствора в свинце или фосфид галлия (1 г) из раствора в висмуте.

Оборудование и материалы

Ампулы из кварцевого стекла; вакуумная установка; печь с терморегулятором (до 1000°C); ХА-термопары и потенциометр ПП-63; фильтр Шотта. Индий-0, галлий-0, красный фосфор В-4, свинец С-00, висмут Ви-00, азотная кислота.

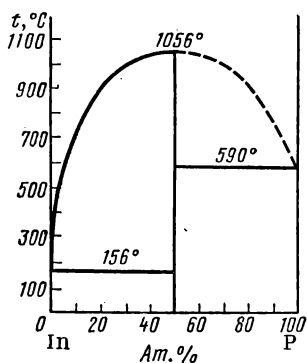


Рис. 39. T - x -диаграмма системы In—P

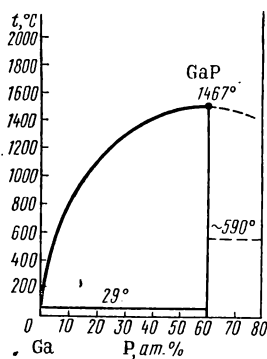


Рис. 40. Часть T - x -диаграммы системы Ga—P

Физико-химические свойства фосфидов индия и галлия. Диаграммы состояния систем In—P и Ga—P приведены на рис. 39, 40. В рассматриваемых системах образуется по одному соединению эквиатомного состава. Эвтектики с обеих сторон вырождены. Оба соединения обладают значительным давлением пара при температуре плавления вследствие диссоциации. Так, для фосфида индия при 1055°C давление достигает 25 атм, а для фосфида галлия при 1467°C — 45 атм. Оба соединения относятся к алмазоподобным полупроводникам, кристаллизуются в структуре сфалерита. При спонтанной кристаллизации из избытка металлического компонента или из индифферентного растворителя соединения выделяются в виде пластинчатых и нитевидных кристаллов серого (InP) или оранжево-красного (GaP) цвета.

Некоторые свойства GaP и InP:

	Ga P	InP
Температура плавления, °C	1467	1055
Давление пара при температуре плавления, атм	45	25
Структура	сфалерит	сфалерит
Период решетки, Å	$4,4505 \pm 10^{-4}$	$5,86875 \pm 10^{-4}$
Микротвердость, кг/мм ²	940	435 ± 20
Плотность, г/см ³	4,14	4,74
Ширина запрещенной зоны (оптическая), эВ	2,24	1,41
Подвижность электронов, см ² /В·с	110	3400 (до 5800)
Подвижность дырок, см ² /В·с	75	650

Синтез фосфидов индия и галлия из стехиометрических расплавов затруднен необходимостью применения высоких температур и давлений. Подобрал подходящий растворитель, синтез можно осуществить при более низких температурах, а значит, и при более низких давлениях, отвечающих этим температурам. Жидкий свинец способен растворять значительные количества индия и фосфора. При этом

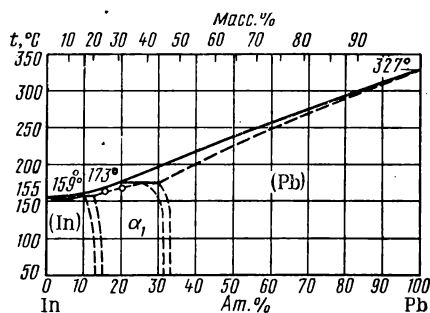


Рис. 41. T—x-диаграмма системы In—Pb

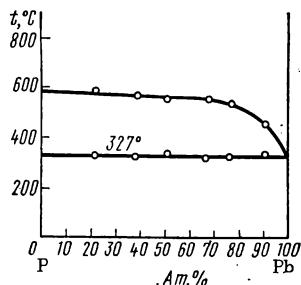


Рис. 42. T—x-диаграмма системы P—Pb

в области небольших концентраций в бинарных системах In—Pb, P—Pb образования каких-либо устойчивых соединений не наблюдается. В твердом состоянии фосфор, так же как и фосфид индия, в свинце практически нерастворим (рис. 41, 42). Таким образом, учитывая отсутствие взаимодействия с компонентами, свинец является подходящим растворителем. Удовлетворяет он и другим требованиям.

Хорошим растворителем при синтезе фосфида галлия может служить висмут. Он также не образует устойчивых соединений с компонентами в области малых концентраций (рис. 43, 44). Висмут обладает малой упругостью пара, практически не растворяется в полученном фосфиде галлия, т. е. удовлетворяет требованиям, предъявляемым к растворителю.

Расчет количества растворителя ведется на основании диаграммы плавкости систем In—Pb и Ga—Bi. В первом случае растворимость

в жидком состоянии неограниченная, а во втором — происходит расхождение. Поэтому количество растворителя, необходимого для синтеза фосфида индия, может быть произвольным, а для фосфида галлия количество висмута должно соответствовать области гомогенного жидкого раствора галлия в висмуте. Количество фосфора определяется по стехиометрии получаемых соединений.

Порядок выполнения работы. Стехиометрические навески металла и фосфора вместе с навеской растворителя, достаточной для полного растворения компонентов, помещают в вакуумированные кварцевые ампулы. Диаметр ампул 10—15, толщина стенок $2 \div 3$ мм, остаточное давление после вакуумирования 10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст. Сплавление производят в горизонтальной печи.

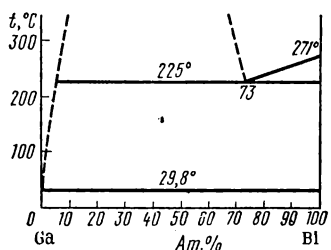


Рис. 43. T - x -диаграмма системы Ga—Bi

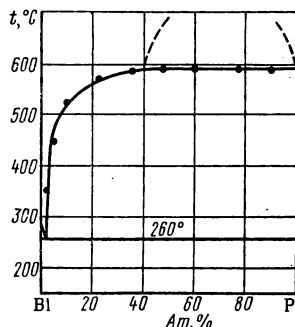


Рис. 44. T - x -диаграмма системы Bi—P

Режим синтеза фосфида индия. Ампулу с компонентами в течение 2 ч нагревают до 500°C и выдерживают при этой температуре 1 ч. После этого в течение 3 ч температуру доводят до 1000°C . После выдержки (1—1,5 ч) печь выключают. Ампула охлаждается вместе с печью. В результате синтеза образуются мелкие кристаллы фосфида индия серого цвета, вкрапленные в слиток свинца.

Режим синтеза фосфида галлия. Температуру в печи в течение 1 ч поднимают до 450 — 500°C . Проводят часовую выдержку в этих условиях, после чего температуру плавно повышают до 900 — 1000°C . Вновь производят выдержку, затем печь выключают. Размеры и форма кристаллов существенно зависят от концентрации раствора и условий охлаждения. После выключения печи и охлаждения ампулы до 500°C , не вынимая, устанавливают ее вертикально. При этом более легкий фосфид всплывает, а на дне остается слой металла-растворителя. Полностью охлажденную ампулу разбивают, извлекают слиток, отделяют верхнюю его часть и растворяют в концентрированной азотной кислоте. При этом сорбированный кристаллами фосфида растворитель переходит в раствор, а нерастворившийся фосфид отфильтровывают при помощи воронки Шотта. Нижняя часть слитка (растворитель) может быть вновь использована для аналогичных синтезов.

Форма отчета. Отчет должен содержать: 1) обоснование выбора индифферентного растворителя, 2) расчет необходимого количества компонентов для синтеза, 3) краткое описание методики синтеза, 4) описание внешнего вида кристаллов.

Литература

- Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. Советское радио, 1968.
Горюнова Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников. Изд-во ЛГУ, 1963, с. 95—112.
Соединение переменного состава. Под ред. Б. Ф. Ормонта. М.—Л., Химия, 1969, с. 368—407.
Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. Высшая школа, 1975.

РАБОТА 8. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ

Особенности и границы применимости метода. Метод газотранспортных реакций относится к числу химических. Этот метод служит не только способом получения, но может также использоваться для глубокой очистки, выращивания монокристаллов, пленок и эпитаксиальных слоев. К достоинствам метода относятся простота аппаратного оформления; возможность управления составом растущего кристалла; менее жесткие требования, предъявляемые к конструкционным материалам.

В методе газотранспортных реакций применяются более низкие температуры, чем в металлургических процессах. Это уменьшает возможность взаимодействия с деталями аппаратуры, повышает чистоту продукта и облегчает выбор материалов контейнера. Этот способ наиболее приемлем для получения материала в виде низкотемпературной модификации.

К числу недостатков следует отнести сравнительно небольшие скорости роста кристалла. Кроме того, в результате газотранспортных процессов получаются, как правило, кристаллы небольшого размера. Все процессы — и синтез, и очистка, и выращивание монокристаллов — возможны лишь при наличии подходящей транспортной реакции, протекающей с приемлемой скоростью. Для ряда веществ такие реакции еще не найдены.

Общие закономерности транспортных реакций. Перенос вещества при газотранспортных реакциях осуществляется при наличии градиента концентрации между зонами, который создается разностью температур или давлений. Если перенос вещества идет через газовую или паровую фазу, то реакция называется газотранспортной. Схематически процесс взаимодействия твердого вещества $A(тв)$ с газобразным $C(г)$ может быть представлен уравнением $A(тв) + C(г) \rightleftharpoons AC(г)$, где $C(г)$ — транспортер, в качестве которого обычно используются различные легколетучие вещества (галогены, галогеноводороды, водород, сероводород, кислород, вода и т. п.). Образующееся при реакции летучее вещество $AC(г)$ переносится (транспортируется) газовым по-

током или диффузией из зоны реакции в другую зону, имеющую иные термодинамические параметры, обеспечивающие протекание реакции в обратном направлении. Кинетика процесса может рассматриваться как последовательное протекание следующих четырех стадий: 1) образование из твердого вещества $A(тв)$ и газообразного транспортера $C(г)$ летучего продукта $AC(г)$ в первой зоне; 2) перенос летучего продукта $AC(г)$ из первой зоны во вторую; 3) разложение летучего продукта $AC(г)$ (смещение равновесия влево) на твердую фазу $A(тв)$ и газообразный реагент $C(г)$ во второй зоне; 4) перенос транспортера $C(г)$ в обратном направлении — из второй зоны в первую. Суммарная скорость транспортного процесса лимитируется самой медленной стадией. Чаще всего при используемых на практике температурах и давлениях ею является вторая стадия процесса.

При проведении процессов в условиях пониженных температур или повышенных давлений скорость транспортного процесса чаще определяется реакцией, а не переносом. Твердая фаза $A(тв)$ в реакционных условиях характеризуется низкой упругостью собственного пара и транспорт идет за счет химической реакции, за счет образования более летучего, чем $A(тв)$, соединения $AC(г)$. Транспорт может осуществляться не только из более нагретой зоны в холодную, но и в обратном направлении, а при сублимации вещество переносится только в одном направлении — в сторону низкой температуры. Если в твердой фазе помимо вещества $A(тв)$ содержатся также другие элементы или соединения $B(тв)$, то тогда возможно одновременное протекание двух или нескольких гетерогенных реакций:

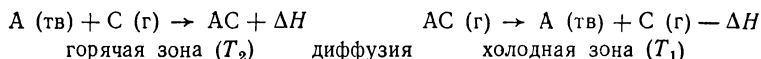


Константы равновесия этих процессов, как правило, не одинаковы, и транспорт твердых веществ $A(тв)$ и $B(тв)$ должен происходить с различной скоростью. Это различие в химической активности может быть использовано для очистки основного вещества от содержащихся в нем примесей.

Существуют два способа перемещения газообразной фазы в химических транспортных реакциях: способ потока и способ диффузии или конвекции. Для реакций, протекающих со значительной скоростью и с достаточно полным выделением транспортируемого вещества, широко используют метод потока. В других случаях отдают предпочтение способу диффузии или конвекции, осуществляемому в ампулах. В методе потока вещество помещают в проточную трубу, через которую продувают газ-носитель (например, аргон) и транспортер $C(г)$. Транспортёр может быть газом или веществом, которое только при определенной температуре переходит в состояние пара. Для получения чистых материалов должны жестко соблюдаться условия необходимой чистоты реакционного пространства, контейнера, используемых газов, так как загрязнения могут легко внедряться в образующуюся твердую фазу. Газ-носитель перед использованием подвергают специальной очистке.

В методе диффузии соединение $A(тв)$ и транспортер $C(г)$ помещают в один конец ампулы, которую затем вакуумируют и отпаивают.

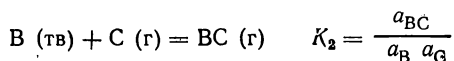
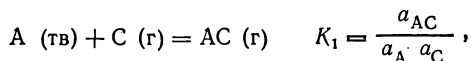
Направление переноса зависит от знака энтальпии реакции. Для процессов, идущих с поглощением тепла (ΔH — положительно), перенос будет происходить из горячей зоны в холодную, для экзотермических — в противоположном направлении. Поскольку состояние системы приближается к равновесному, то соотношение концентраций продуктов можно определить константой равновесия реакции, зависящей от температуры. При наличии градиента температуры в разных частях системы создаются различные условия равновесия. В замкнутой системе при этом будет наблюдаться перенос парообразного вещества, что нарушит химическое равновесие и ускорит реакции, способствующие возвращению системы в исходное состояние. Далее весь цикл повторяется снова:



Сама возможность переноса вещества при градиенте температур от T_2 к T_1 определяется изменением свободной энергии Гиббса. Если $\Delta G = 0$, транспорт невозможен, если ΔG — слишком большая величина, то равновесие смещено в одну сторону и транспортную реакцию практически осуществить нельзя. Для оценки возможности переноса по величине ΔG необходимо определить константу равновесия при температурах T_1 и T_2 или, если известны термодинамические параметры реакции, произвести расчет по приближенному уравнению:

$$-RT \ln K_P = \Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ. \quad (8.1)$$

При использовании химических транспортных реакций для глубокой очистки обычно производят оценку эффективности очистки на основании термодинамических данных. Вводится понятие равновесного коэффициента разделения, представляющего собой отношение концентрации примеси и основного вещества в газовой фазе к их концентрациям в исходной твердой фазе. Для реакций с константами равновесия K_1 и K_2



равновесный коэффициент λ равен

$$\lambda = \frac{[BC]/[AC]}{[B]/[A]}. \quad (8.2)$$

Если $\lambda < 1$, то очистка основного компонента от примесей возможна.

Рассмотрим транспорт вещества между двумя температурными зонами, который осуществляется за счет диффузии, например, в запаянных ампулах. Количество молей веществ AC или BC, перенесенных из одной части системы в другую, по закону Фика будет равно:

$$n = \frac{D}{RT} \frac{S\tau}{l} \Delta P, \quad (8.3)$$

где n — количество молей перенесенного вещества; D — коэффициент диффузии газовой смеси; S — сечение диффузионного участка; τ — время диффузии; l — длина диффузионного участка; ΔP — разность парциальных давлений между зонами с температурами T_2 и T_1 .

Тогда отношение концентраций ВС и АС будет равно

$$[BC]/[AC] = D_{BC} \Delta P_{BC} / D_{AC} \Delta P_{AC}. \quad (8.4)$$

При замене концентраций активностями:

$$[B] = a_B / \gamma_B = a_{BC} / K_2 a_C \gamma_B,$$

$$[A] = a_A / \gamma_A = a_{AC} / K_1 a_C \gamma_A,$$

а отношение

$$[A]/[B] = a_{AC} K_2 \gamma_B / a_{BC} K_1 \gamma_A. \quad (8.5)$$

Равновесный коэффициент разделения λ будет представлен в виде

$$\lambda = \frac{D_{BC} \Delta P_{BC} K_2 a_{AC} \gamma_B}{D_{AC} \Delta P_{AC} K_1 a_{BC} \gamma_A}. \quad (8.6)$$

Учитывая, что логарифм константы равновесия связан с энтальпией и энтропией уравнением (8.1), после логарифмирования выражения (8.6) и подстановки (8.1) получим

$$\begin{aligned} \ln \lambda = & - \left(\frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{RT} \right) + \frac{T(\Delta S_2 - \Delta S_1)}{R} + \\ & + \ln \frac{a_{AC}}{a_{BC}} + \ln \frac{\gamma_B}{\gamma_A} + \ln \frac{D_{BC}}{D_{AC}} + \ln \frac{\Delta P_{BC}}{\Delta P_{AC}}, \end{aligned} \quad (8.7)$$

где ΔH_2 и ΔS_2 — изменение энтальпии и энтропии реакции с участием примеси; ΔH_1 и ΔS_1 — изменение энтальпии и энтропии для реакции с основным компонентом:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{AC} - (\Delta H_A + \Delta H_C); \quad \Delta S_1 = S_{AC} - (S_A + S_C),$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_{BC} - (\Delta H_B + \Delta H_C); \quad \Delta S_2 = S_{BC} - (S_B + S_C).$$

Кроме энтальпийного и энтропийного членов в выражении (8.7) появляется еще ряд членов, вводящих поправки на разность давлений продуктов реакции, на коэффициенты диффузии и т. п. Анализ уравнения (8.7) позволяет выбрать оптимальные условия переноса и очистки (газ-носитель, температурный режим).

Наилучшее разделение достигается при таком реагенте-носителе, который с основным веществом взаимодействует экзотермически, а с примесью — эндотермически. Однако равновесие системы не должно

быть слишком смещено в одну сторону, т. е. продукты реакции не должны быть соединениями с большой теплотой образования.

Различие в энтропиях полученных веществ должно быть меньше, чем между энтропиями исходных:

$$\Delta S_1 > \Delta S_2 \quad \text{или} \quad \Delta S_2 - \Delta S_1 < 0,$$

$$S_{BC} - S_B - S_C - S_{AC} + S_A + S_C = (S_{BC} - S_{AC}) - (S_B - S_A) < 0.$$

Различия в энтропиях твердых продуктов невелики. Основное влияние на эффективность процесса оказывает различие энтропий $AC(r)$ и $BC(r)$. Для повышения эффективности очистки рекомендуется использовать соединения, обладающие наиболее сложной молекулярной структурой.

Эффект разделения возрастает при уменьшении соотношения D_{BC}/D_{AC} . Так как коэффициент диффузии прямо пропорционален скорости движения частиц, а скорость обратно пропорциональна \sqrt{M} (M — молекулярная масса), то следует выбирать такой газ-носитель $C(r)$, который с примесью образует более тяжелые молекулы, чем с основным компонентом. При использовании метода потока можно принять, что $\frac{D_{BC}}{D_{AC}} \simeq 1$ и $\lg \frac{D_{BC}}{D_{AC}} \simeq 0$.

Чем больше разность парциальных давлений ΔP_{AC} продукта основной реакции между двумя зонами, т. е. чем больше основного компонента переходит из одной зоны в другую по сравнению с примесью, тем эффективнее очистка вещества.

Отношение $\ln(a_{AC}/a_{BC}) \sim \ln(P_{AC}/P_{BC})$ указывает на необходимость создания в зоне с высокой температурой в непосредственной близости к твердой фазе минимального парциального давления вещества $AC(r)$, т. е. $AC(r)$ должно выводиться из зоны с большей скоростью, чем $BC(r)$. Это требование хорошо выполняется только при $D_{BC} < D_{AC}$.

Отношение $\ln(\gamma_B/\gamma_A)$ позволяет сделать вывод, что коэффициент активности примеси в твердой фазе должен быть минимальным: $\gamma_B \ll \gamma_A$. Это возможно, если транспорт осуществляется в присутствии добавок, связывающих микропримесь в соединения, практически не взаимодействующие с транспортером $C(r)$. Например, добавка графита связывает металлы в карбиды, которые при сравнительно невысоких температурах транспорта в иодидном процессе очистки металлов с иодом не реагируют и поэтому не переносятся.

Все возрастающее значение приобретает метод транспортных реакций при получении некоторых соединений, тугоплавких или плавящихся с разложением. Ряд соединений обладает высоким давлением диссоциации при температуре плавления и потому из расплава их можно выкристаллизовывать только, создавая в аппаратуре необходимое давление летучего компонента. Получение этих материалов при помощи транспортных реакций осуществляется при малых давлениях и сравнительно низких температурах. В процессе реакции вещества получают в виде монокристаллов, слоев или пленок, содержащих сравнительно небольшое количество термических дефектов.

Экспериментальная часть

Задание. 1. Осуществить выращивание кристаллов InAs и твердого раствора $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ в ампуле при помощи газотранспортной реакции (носитель — иод). 2. Определить пикнометрическую плотность полученных кристаллов, тип проводимости, при наличии достаточно крупных кристаллов — микротвердость.

Оборудование и материалы

Двухтемпературная печь с независимой регулировкой температур в зонах (до 1000°C); две ХА-термопары, потенциометр ПП-63 для измерения температуры; кварцевая ампула внутренним диаметром 20—25, длиной 250 мм (толщина стенок 2—2,5 мм); стеклянные тонкостенные капилляры диаметром 1 мм; прибор для очистки иода сублимацией; вакуумный откачной пост; пикнометр; установка для определения типа проводимости методом термозонда; микротвердомер ПМТ-3; поликристаллический InAs (см. работу 6); кристаллы или порошок InP (см. работу 7); иод металлический (ч), очищенный сублимацией.

Порядок выполнения работы. Выращивание кристаллов InAs и твердого раствора $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ осуществляют на установке, схема которой приведена на рис. 45. Двухтемпературная печь представляет

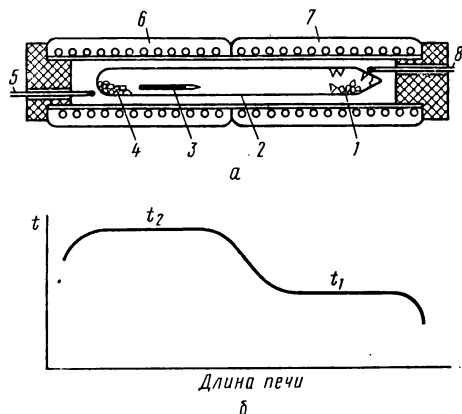


Рис. 45. Схема установки (а) и температурный профиль печи (б) для иодидного транспорта InAs и $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$:

1 — выращенные кристаллы; 2 — ампула; 3 — навеска иода в капилляре; 4 — исходное вещество; 5, 8 — термопары; 6, 7 — двухзонная печь

собой кварцевую трубу диаметром 30—35, длиной 40—50 мм, на которой размещены две обмотки, выполненные из нихрома диаметром 0,8 мм. Теплоизоляция достигается обмазыванием трубы смесью огнеупорной глины с асбестовой крошкой и небольшой добавкой шамота (см. работу 6). Регулировка температуры в зонах печи осуществляется независимо от двух лабораторных автотрансформаторов, контроль температуры — при помощи двух термопар. Температурный профиль печи предусматривает наличие двух изотермических зон с перепадом температуры между ними порядка $20\text{--}30^\circ\text{C}$. Ампула помещается в печь таким образом,

чтобы навеска исходных компонентов находилась в высокотемпературной зоне при температуре t_2 . Расположение в ампуле капилляра с навеской иода произвольное.

Запаянная с одного конца кварцевая ампула с известным объемом подвергается химико-термической обработке: промывается горячей царской водкой, дистиллированной водой, этиловым спиртом и вы-

сушивается в сушильном шкафу при 120°C. Навеску арсенида индия или смесь кристаллов InAs и InP в заданном отношении (в количестве 2—3 г), предварительно протравленную в концентрированной соляной кислоте, промытую водой и спиртом, помещают в ампулу. Слиток InAs предварительно рекомендуется измельчать до размера зерна 1—3 мм. При этом следует иметь в виду, что мелкодисперсные порошки обладают повышенной склонностью к окислению, а крупные кристаллы, обладая сравнительно слабо развитой общей поверхностью, значительно медленнее реагируют с иодом. Принимая во внимание повышенную летучесть иода, во избежание потери его при вакуумировании навеску носителя предварительно помещают в тонкостенный стеклянный капилляр и запаивают. В дальнейшем при нагреве ампулы в печи под действием давления пара иода капилляр разрушается и иод поступает в реакционное пространство.

Исходный иод необходимо предварительно очистить сублимацией. В круглодонную колбу помещают около 5 г иода. Сверху через корковую пробку вставляют пробирку, наполненную холодной водой. Колбу слегка подогревают до появления фиолетовых паров. При этом на внешней поверхности холодильника наблюдается конденсация пластинок и дендритов очищенного иода.

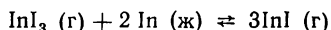
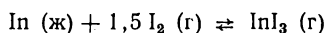
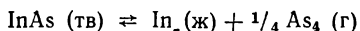
Полученные кристаллы иода измельчают в фарфоровой ступке. Погружая в порошок запаянный с одной стороны капилляр, набивают его иодом. Для уплотнения набивки капилляр периодически сбрасывают на горизонтальную поверхность через вертикально поставленную стеклянную трубку длиной около 0,5 м. Операцию повторяют до тех пор, пока капилляр примерно на $\frac{2}{3}$ не будет заполнен иодом. Затем свободный конец капилляра осторожно запаивают в пламени горелки. Массу взятой навески иода определяют по разности веса заполненного и пустого капилляра. Если количество иода в одном капилляре недостаточно для проведения процесса, то в ампулу можно поместить несколько капилляров. После загрузки компонентов и носителя на открытом конце ампулы делают перетяжку с оливкой. Ампулу вакуумируют до остаточного давления $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и отпаивают.

Подготовленную ампулу помещают в печь таким образом, чтобы компоненты находились в горячей зоне. Одновременно нагревают обе печи до температуры $\sim 800^\circ\text{C}$, а затем устанавливают рабочий режим (см. таблицу).

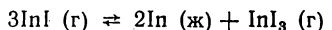
Режим переноса InAs и InAs_{0,8}P_{0,2}

Состав исходной смеси, мол. %.		$t_2, ^\circ\text{C}$	$t_1, ^\circ\text{C}$	Концентрация иода, мг/см ³	Вид кристаллов
InAs	InP				
100	0	900	880	2	Объемные кристаллы до $6 \times 5 \times 4$ мм
80	20	930	900	1	Пластинчатые кристаллы до $10 \times 5 \times 2$ мм

В указанных условиях иод находится в состоянии ненасыщенного пара. Кроме того, давление пара фосфора и мышьяка над InP и InAs не достигает равновесного значения. В замкнутом пространстве ампулы при температуре t_2 осуществляется, например, процесс:



Образовавшийся в «горячей» зоне моноиодид индия под действием градиента температуры диффундирует в «холодную» зону (t_1), где диспропорционирует по схеме



Выделившийся индий реагирует с парообразным мышьяком, образуя кристаллы InAs , которые растут на стенках ампулы. Трииодид индия диффундирует в горячую зону, где вновь реагирует с индием, и процесс повторяется.

В процессе кристаллизации при прочих равных условиях решающую роль играет концентрация пара иода в ампуле. При $C_{\text{I}_2} \approx 0,5—1,5 \text{ мг/см}^3$ происходит рост объемных кристаллов с ровными зеркальными гранями, при $C_{\text{I}_2} \sim 3—4 \text{ мг/см}^3$ вследствие возрастающей скорости переноса в образующихся кристаллах наблюдаются пустоты и раковины, при более высокой концентрации носителя происходит растравливание кристаллов парами иода. Наиболее благоприятные условия, приводящие к образованию достаточно крупных кристаллов, $C_{\text{I}_2} = 1 \text{ мг/см}^3$, $t_2 = 920—930^\circ \text{C}$, $t_1 = 900—910^\circ \text{C}$. При этом общее давление газообразных компонентов системы не превышает 3 атм (верхний предел давлений диффузионной области). В закрытом процессе перенос определяется диффузией при постоянном градиенте концентраций. Скорость переноса при диффузионном контроле обратно пропорциональна интегральному давлению в системе. Поскольку в данном синтезе давление сравнительно велико, то время процесса должно быть достаточно большим (не менее 6 ч) для получения кристаллов приемлемых размеров. По окончании процесса печь охлаждают таким образом, чтобы весь иод сконденсировался в области источника. После полного охлаждения ампулы ее извлекают из печи, вскрывают под тягой, полученные кристаллы отмывают спиртом от возможных следов иода.

Определение некоторых физических свойств выращенных кристаллов. Плотность определяют пикнометрически по стандартной методике и рассчитывают (г/см^3) по формуле

$$d = \frac{p_2 - p_1}{(p_4 - p_1) - (p_3 - p_2)},$$

где p_1 — масса пустого пикнометра, г; p_2 — масса пикнометра с веществом, г; p_3 — масса пикнометра с веществом и водой до метки, г; p_4 — масса пикнометра с водой, г; при этом $p_4 - p_1$ равно массе воды в объеме пикнометра или (условно) объему пикнометра (принимая

$d_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3$; $p_3 - p_2$ — массе воды над веществом или (условно) объему свободной части пикнометра; $(p_4 - p_1) - (p_3 - p_2)$ принимается за объем взятой навески $(p_2 - p_1)$ вещества.

Тип проводимости и дифференциальную термо-э. д. с. определяют термозондом (рис. 46). Термозонд состоит из медного стержня 2 диаметром 5 мм, на конце которого впрессована вольфрамовая игла 1. Вблизи иглы в медном стержне в специальном отверстии закреплена ХА-термопара 4 для измерения температуры иглы. Стержень 2 обогревается печью 3, состоящей из керамического полого цилиндра, на который намотана нихромовая спираль. Питание печи осуществляется через автотрансформатор. Образец 5 помещают на массивный медный блок 6, находящийся при комнатной температуре. Иглу опускают на образец при помощи манипулятора (препаратоводитель СТ-11). Возникающую термо-э. д. с. измеряют низкоомным потенциометром Р-306. Знак термо-э. д. с., а следовательно, и тип проводимости образца определяют предварительной калибровкой установки по кремнию n - и p -типа. Дифференциальную термо-э. д. с. α (мкВ/град) определяют по формуле

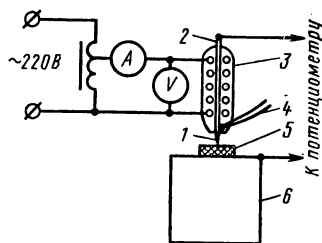


Рис. 46. Схема установки для определения термо-э. д. с. (термозонд):

1 — вольфрамовая игла, запрессованная в стержень; 2 — медный стержень; 3 — печь термозонда; 4 — термопара; 5 — образец; 6 — массивный медный блок

$$\alpha = \pm E / \Delta t,$$

где E — термо-э. д. с., определяемая потенциометрически, мкВ; Δt — разность температур между зондом и основанием, °С. Поскольку холодные концы термопары 4 находятся при той же температуре, что и медный блок 6, то разность температур равна температуре, определяемой по потенциометру ПП-63. Знак α совпадает со знаком E .

Микротвердость при наличии достаточно крупных кристаллов определяют по методике, описанной в работе 4 (нагрузка 50 г).

Форма отчета. Отчет по работе должен содержать: 1) формулировку поставленной задачи; 2) описание и схему установки; 3) обоснование выбора режима и описание методики проведения эксперимента; 4) описание внешнего вида полученных кристаллов, их размеров и формы; 5) результаты определения плотности, типа проводимости, дифференциальной термо-э. д. с. и микротвердости; 6) выводы по работе.

Литература

- Новоселова А. В. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1968, 13, с. 539.
Новоселова А. В. Изв. АН СССР, «Неорганич. материалы», 1965, 1, № 7, 1010.

Новое в получении монокристаллов полупроводников. Сб. статей. ИЛ, 1962, с. 118—124.

Практикум по полупроводникам и полупроводниковым приборам. Под ред. К. В. Шалимовой. Высшая школа, 1968, с. 136—145.

Процессы роста и выращивания монокристаллов. Под ред. Н. Н. Шефталя, ИЛ, 1963, с. 488—521.

Степин Б. Д. и др. Методы получения особочистых неорганических веществ. М. — Л., Химия, 1969.

Шеффер Г. Химические транспортные реакции. Мир, 1964.

РАБОТА 9. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА (НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ)

Особенности и границы применимости метода. Метод выращивания монокристаллов элементарных и сложных полупроводников из расплава, состав которого близок к составу получаемого кристалла, об-

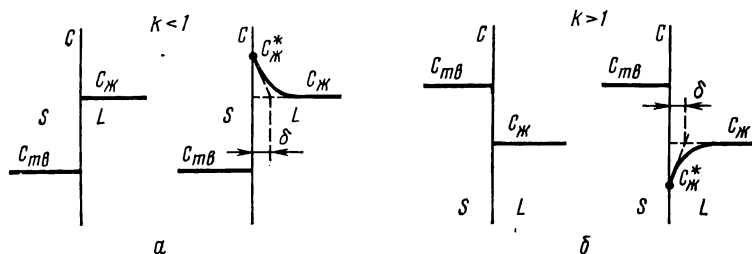


Рис. 47. Обогащение (а) и обеднение (б) расплава примесью вблизи фронта кристаллизации

ладает двумя важными преимуществами по сравнению с остальными способами: высокой скоростью роста и возможностью получения больших монокристаллов. Однако этот метод неприменим для веществ, плавящихся инконгруэнтно, а также, если наблюдается фазовый переход в твердом состоянии. Кроме того, метод выращивания из расплава иногда связан с применением высоких температур, что также ограничивает его применимость.

Скорость роста кристалла будет определяться следующими факторами: 1) скоростью образования зародышей кристаллизации и 2) скоростью отвода тепла от фронта кристаллизации так, чтобы температура в нем не превышала температуры плавления растущего центра кристаллизации. Практически в любом расплаве присутствуют примеси, которые влияют на скорость роста и чистоту кристалла. Реальные процессы кристаллизации всегда связаны с относительно большими скоростями роста так, что равновесие между расплавом и растущим кристаллом не успевает устанавливаться, т. е. отесняемая от фронта кристаллизации в расплав примесь (при $k < 1$) не успевает равномерно распределяться по всему объему жидкости, и концентрация примеси у границы раздела возрастает (рис. 47). Таким образом, кристалл растет из слоя расплава, обогащенного примесью, причем это обогаще-

ние тем больше, чем больше скорость роста. Для получения совершенных монокристаллов необходимо учитывать возможность кристаллизационного переохлаждения, связанного с накоплением примеси вблизи фронта кристаллизации (рис. 48, а, б). Это явление возникает при недостаточно крутом градиенте температуры в экспериментальной установке, что приводит к переохлаждению жидкости вблизи фронта кристаллизации (температура плавления слоя жидкости оказывается выше фактически существующего распределения температуры). В переохлажденной жидкости спонтанно могут возникнуть новые центры

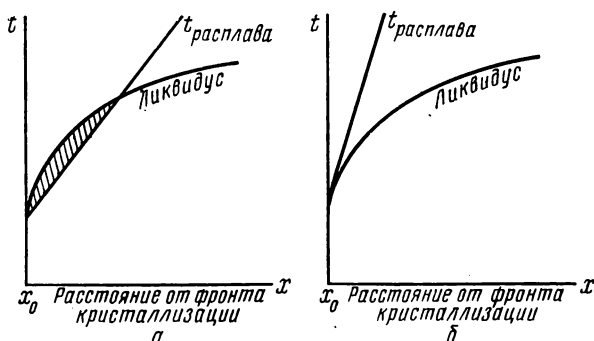


Рис. 48. Кристаллизационное переохлаждение (а) и способ его устранения (б)

кристаллизации, и в результате будет расти поликристалл. Во избежание структурного (кристаллизационного) переохлаждения необходимо создавать как можно более крутой градиент температур в экспериментальной установке (рис. 48, б).

На формирование монокристалла влияет форма фронта кристаллизации. Так как рост кристалла всегда происходит в направлении, перпендикулярном фронту кристаллизации, то при выпуклом фронте увеличивается вероятность исчезновения в процессе роста побочных центров кристаллизации и, следовательно, получения структурно совершенного монокристалла. Влияние на форму фронта кристаллизации можно оказывать, изменяя условия теплоотвода через растущий кристалл. Кроме того, выращивать монокристаллы удастся, используя контейнеры специальной формы или применяя монокристаллические затравки.

Для выращивания монокристаллов используют целый ряд разнообразных технических приемов (выращивание по методу Чохральского, Вернейля и др.). В лабораторной практике чаще всего осуществляется направленная кристаллизация расплава, т. е. жидкость затвердевает постепенно от одного конца контейнера к другому. Различают горизонтальный и вертикальный варианты этого метода (рис. 49). При выращивании монокристаллов важно знать, как распределяется имевшаяся в расплаве примесь по длине закристаллизовавшегося слит-

ка. Если принято допущение (на практике осуществимое неполностью), что диффузия примеси в жидкости протекает мгновенно, то распределение примеси по длине образца можно описать уравнением

$$C_x = C_0 k (1 - x)^{k-1}, \quad (9.1)$$

где C_x — концентрация примеси в любой точке кристалла; C_0 — первоначальная концентрация примеси в жидкости; x — закристаллизовавшаяся часть расплава ($x \leq 1$); k — коэффициент распределения,

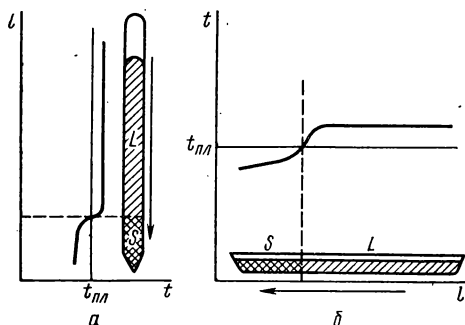


Рис. 49. Вертикальный (а) и горизонтальный (б) варианты метода направленной кристаллизации

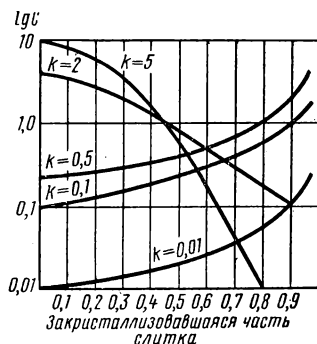


Рис. 50. Распределение примесей при направленной кристаллизации

который характеризует отношение растворимости примеси в твердой и жидкой фазах. Поскольку концентрация примесей в расплаве обычно мала, то интерес представляют только участки диаграмм состояния полупроводник — примесь, прилегающие к ординатам чистых компонентов (см. рис. 32). На этих участках диаграммы линии ликвидуса и солидуса, соответствующие разбавленным растворам, можно представить в виде прямых, а коэффициент распределения — как отношение отрезков, отсекаемых линиями ликвидуса и солидуса на некоторой прямой, проведенной параллельно оси составов. Чем ближе расположены линии ликвидуса и солидуса, тем коэффициент распределения ближе к единице. Распределение примеси при направленной кристаллизации для различных коэффициентов распределения представлено на рис. 50.

Экспериментальная часть

Задание. 1. Провести синтез полупроводникового соединения (InSb , Bi_2Te_3), легированного примесью. 2. Вырастить монокристалл методом направленной кристаллизации. 3. Определить монокристалличность методом травления. 4. Построить график распределения примеси по длине слитка.

Лабораторная установка для выращивания монокристаллов методом направленной кристаллизации (с горизонтально или вертикально расположенной печью); ампулы из кварцевого стекла; индий марки Ин-00, сурьма марки Су-000, висмут (ОСЧ), теллур (ОСЧ).

Порядок выполнения работы. Для проведения процесса направленной кристаллизации расплава необходимо приготовить кварцевую ампулу (для веществ, имеющих температуру плавления выше 550°C), внешний диаметр которой позволял бы ей свободно перемещаться во внутренней полости печи лабораторной установки. При более низких температурах плавления соединения можно использовать тугоплавкое стекло («пирекс», молибденовое и др.). Ампулу запаивают с одного конца и загружают навесками компонентов соединения, взятыми в стехиометрическом соотношении. После загрузки компонентов ампулу вакуумируют до 10^{-3} мм рт. ст. и запаивают. С обоих концов ампулы приваривают крючки из кварца для соединения с кинематической системой.

Нагревательная установка должна быть отрегулирована таким образом, чтобы при установлении теплового равновесия вдоль оси печи существовал градиент температуры (рис. 51). Распределение температуры вдоль печи должно измеряться термопарой после установления теплового равновесия в системе. При этом боковые отверстия печи должны быть закрыты асбестовыми пробками для устранения конвективных потоков.

После установления температурного режима печи в нее вводят ампулу, которую при помощи крючков соединяют с мотором и противовесом. Ампула должна целиком помещаться в высокотемпературной зоне печи так, чтобы загруженные компоненты расплавились и произошло их взаимодействие. Температура в этой части печи должна на $40\text{—}50^{\circ}\text{C}$ превышать температуру плавления соединения. После изотермической выдержки в течение $30\text{—}40$ мин включают мотор, и ампула начинает перемещаться в более холодную зону. Происходит направленная кристаллизация расплава и возможен рост монокристалла. Скорость движения ампулы выбирается в пределах от $0,5$ до 3 см/ч. Если при высокой скорости роста монокристалл не образуется, необходимо снизить скорость движения ампулы, одновременно выяснив, нет ли препятствий для равномерного движения ее. Всякого рода толчки и вибрация могут способствовать возникновению побочных центров кристаллизации и порче монокристалла.

По окончании процесса печь охлаждают со скоростью 20 град/мин, слиток извлекают из ампулы и исследуют на монокристалличность изготовлением и протравливанием шлифа и другими методами. В первом приближении можно судить о качестве монокристалла по сколу,

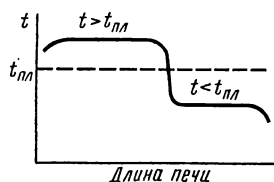


Рис. 51. Температурный профиль печи при направленной кристаллизации

который образуется при раскалывании слитка, закрепленного концами на опорах. Скол монокристалла обычно представляет собой ровную, зеркальную поверхность, определенным образом ориентированную к направлению роста. При травлении скола монокристалла не должны выявляться границы раздела между отдельными сросшимися кристаллитами. Затем необходимо провести замеры удельного сопротивления вдоль продольной оси слитка и, построив график $\rho = f(x)$, сравнить его с теоретическим графиком распределения примеси. Рекомендуется измерить распределение термо-Э. д.с. вдоль слитка для выявления возможной области $p-n$ -перехода. Встречающиеся в антимониде индия примеси (главным образом акцепторы) имеют коэффициент распределения $k > 1$, а доноры $k < 1$, поэтому следует ожидать скопления акцепторных примесей в начале слитка, а донорных в конце. Если для синтеза InSb взяты компоненты полупроводниковой чистоты, то можно добавить к загружаемой шихте $\sim 0,01$ ат. % акцепторной или донорной примеси с известным коэффициентом распределения (см. табл. 3 приложения). При этом измерение удельного сопротивления вдоль слитка позволяет судить о распределении в нем выбранной примеси.

Форма отчета. Отчет должен содержать: 1) обоснование и краткое описание методики синтеза и выращивания монокристалла; 2) графики зависимости $\rho = f(x)$ и $\alpha = f(x)$; 3) выводы по работе. Кристалл предъявить преподавателю и сохранить для дальнейшей работы.

Литература

Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. Мир, 1967.

Медведев С. А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. Высшая школа, 1970.

Полупроводники. Под ред. Н. Б. Хеннея. ИЛ, 1962.

Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. Высшая школа, 1975.

РАБОТА 10. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА-РАСПЛАВА (НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ)

Особенности и границы применимости метода. Многие полупроводниковые материалы разлагаются до достижения температуры плавления, и поэтому монокристаллы таких веществ не удастся вырастить из стехиометрического расплава. Также трудно осуществимы процессы выращивания монокристаллов из расплава для полупроводниковых соединений, обладающих высоким давлением пара при температуре плавления. Применение метода выращивания монокристаллов из раствора снижает температуру в реакторе, а иногда и давление пара в системе. Поэтому выращивание из раствора позволяет в благоприятных условиях получать монокристаллы веществ, претерпевающих фазовый переход в твердом состоянии или обладающих значительной упругостью пара.

Основной недостаток метода — низкая скорость роста монокристалла. Так как составы расплава и растущего кристалла резко отличаются, у фронта кристаллизации образуется слой жидкости, состоя-

ший из почти чистого растворителя. Растворенное вещество должно продиффундировать через этот слой, прежде чем оно достигнет фронта кристаллизации. Скорость роста монокристалла из раствора определяется обычно этим чрезвычайно медленно идущим процессом и равна приблизительно 0,1 мм/ч.

Большую роль в успешном применении данного метода играет правильный выбор растворителя, который должен иметь или предельно малую растворимость в кристалле, или (если растворимость значительная) ничтожно малую электрическую активность. Далее кристаллизующее вещество должно обладать хорошей растворимостью в жидком растворителе. Желательна малая вязкость растворителя, так как это облегчает диффузионный перенос растворенного вещества и перемешивание раствора.

Необходимо различать следующие процессы: 1) когда растворителем служит вещество, не входящее в состав выращиваемого кристалла (например, $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{InP} + \text{Pb}$, $\text{Si} + \text{Au}$) (см. работу 7); 2) когда растворителем служит один из компонентов выращиваемого соединения ($\text{GaAs} + \text{Ga}$, $\text{InP} + \text{P}$). В первом варианте выращенные кристаллы содержат в качестве примесей все компоненты раствора, включая и остаточные примеси растворителя. Поэтому большое значение имеет электрическая активность примесей, попадающих в кристалл из раствора. Во втором варианте посторонние вещества отсутствуют, и чистота кристалла определяется чистотой компонентов соединения и условиями проведения процесса. Возможность применения этого метода определяется типом диаграммы состояния выращиваемого соединения. Большое распространение он получил для выращивания монокристаллов соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, так как растворимость в них компонентов в твердой фазе ничтожно мала. Иногда, несмотря на применение растворителя, упругость пара летучего компонента над раствором остается значительной, и процесс необходимо проводить под давлением его пара (в двухтемпературном варианте).

Аппаратура, применяемая при выращивании кристаллов из расплава, может быть использована и при кристаллизации из раствора (в данной работе используется метод направленной кристаллизации).

Экспериментальная часть

Задание. Получить монокристаллические пластинки фосфида индия из раствора в индии и определить их тип проводимости.

Оборудование и материалы

* Установка для направленной кристаллизации (с горизонтально расположенной печью); кварцевые ампулы с толщиной стенки не менее 2 мм и внутренним диаметром 10—12 мм*; индий марки Ин-00, фосфор красный марки В4.

Порядок выполнения работы. На проекциях P — T — x -диаграммы системы In — P (рис. 52) определяют состав раствора фосфида индия в

* Длина ампулы выбирается с таким расчетом, чтобы вся ампула находилась в высокотемпературной части установки для направленной кристаллизации (см. работу 9).

индия, обладающего температурой ликвидуса 860°C и давлением диссоциации около $0,1$ атм. Синтезируют раствор-расплав необходимого состава и проводят его направленную кристаллизацию. Перед загрузкой компонентов необходимо определить внутренний объем ампулы измерением объема воды или спирта, заливаемых в нее. Навески фосфора и индия, взятые в необходимом соотношении, загружают в вы-

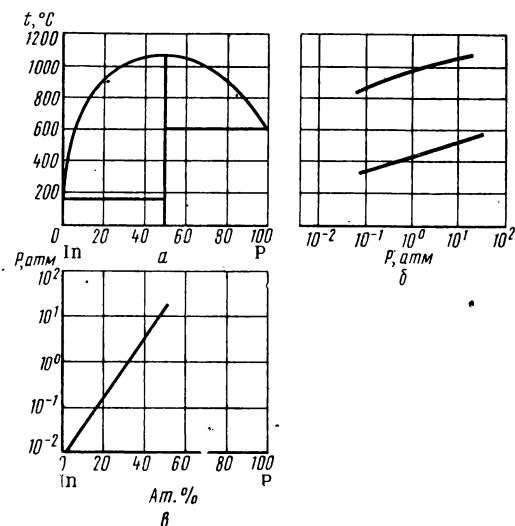


Рис. 52. P — T — x -диаграмма системы In — P :
а — T — x -проекция; б — P — T -проекция; в — P — x -проекция

сушенную кварцевую ампулу, которую затем вакуумируют до 10^{-3} мм рт. ст. и запаивают. При расчете навески фосфора необходимо взять его в избытке против стехиометрии для обеспечения требуемого давления в ампуле. Расчет проводят по уравнению Клапейрона — Менделеева.

Ампулу помещают в высокотемпературную часть печи лабораторной установки (см. работу 9). Нагрев осуществляют следующим образом: в течение 30 мин температуру поднимают до 400°C и выдерживают ампулу при этой температуре 30 мин; затем температуру повышают до 500°C и снова выдерживают в течение 30 мин. После этого быстро нагревают ампулу до температуры, на 20 — 40° превышающей температуру ликвидуса раствора-расплава, и проводят направленную кристаллизацию, перемещая ампулу из горячей зоны в холодную со скоростью 1 мм/ч. Ступенчатый нагрев необходим для того, чтобы испаряющийся фосфор успевал прореагировать с расплавом индия и давление в системе не повышалось выше 1 — 2 атм. Для получения монокристаллов из раствора необходимо использовать скорости $\sim 0,1$ мм/ч. При более высоких скоростях кристаллизации возможно образование отдельных монокристаллических пластинок, разделенных слоем растворителя (индия). После кристаллизации ампулу разбивают и извлеченный слиток помещают в раствор серной кислоты (1:1) или в концентрированный раствор азотной кислоты для растворения свободного индия. Если размеры выращенных кристаллов позволяют провести определение их типа проводимости, то последнее осуществляется методом термозонда.

Форма отчета. Отчет по работе должен содержать: 1) обоснование и краткое описание методики выращивания кристаллов; 2) результаты измерения типа проводимости; 3) выводы.

Литература

- Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. Мир, 1967.
- Медведев С. А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. Высшая школа, 1970.
- Полупроводники. Под ред. Н. Б. Хеннея. ИЛ, 1962.
- Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. Высшая школа, 1975.

РАБОТА 11. ЗОННАЯ ПЛАВКА

Особенности и границы применимости метода. Современные металлургические методы глубокой очистки веществ основаны на перекристаллизации из расплава. К ним относятся направленная кристаллизация и зонная плавка. Эффективность этих методов зависит от количества и природы примесей, находящихся в исходном материале. Вследствие этого зонную плавку сочетают обычно с другими методами очистки, которые снижают общее количество примесей и удаляют те из них, для которых зонная плавка малоэффективна. В настоящее время методом зонной плавки производят очистку металлов, полупроводников, неорганических солей и органических соединений.

Зонная плавка используется не только для очистки веществ, но также для выращивания монокристаллов, для создания в полупроводниках p — n -переходов. При помощи ее можно получить материалы с равномерным распределением примесей.

Математическое описание процесса зонной очистки. Рассмотрим диаграмму состояния бинарной системы с ограниченной областью твердых растворов. При равновесной кристаллизации из жидкости состава x при температуре t_1 выпадают первые кристаллы состава y . При дальнейшем охлаждении состав жидкости будет меняться в направлении, соответствующем aa' , а состав кристаллов — в направлении bb' (см. рис. 32). Если кристаллизация происходит в неравновесных условиях, то в сплаве сохраняется неоднородность состава. В реальных условиях при понижении температуры диффузия в кристаллах подавлена. Содержание тугоплавкового компонента оказывается больше в центре кристалла (зерна), а к его периферии уменьшается (ликвация или сегрегация). Можно рассчитать содержание примеси в твердой фазе после однократной зонной перекристаллизации. Для простоты расчетов допускают (приближение Пфанна), что: 1) диффузия в твердой фазе практически отсутствует $D_T = 0$; 2) в расплавленной зоне происходит полное перемешивание $D_{ж} = \infty$; 3) величина равновесного коэффициента распределения постоянна: $k_0 = \text{const} = k$; 4) объем материала при плавлении и затвердевании не изменяется; 5) можно пренебречь газообменом между твердой фазой, расплавом и паром. Тогда распределение примеси в основном веществе при $k < 1$

$$C_{TB} = C_0 \left[1 - (1 - k) e^{-\frac{kx}{b}} \right], \quad (11.1)$$

а при $k > 1$

$$C_{\text{ТВ}} = C_0 \left[1 - (k - 1) e^{-\frac{kx}{b}} \right], \quad (11.2)$$

где b — длина зоны; x — расстояние от начала образца до фронта кристаллизации; C_0 — исходный состав твердой фазы; $C_{\text{ТВ}}$ — конечный состав твердой фазы. Для конечных участков слитка, равных длине зоны b , распределение примесей происходит в соответствии с

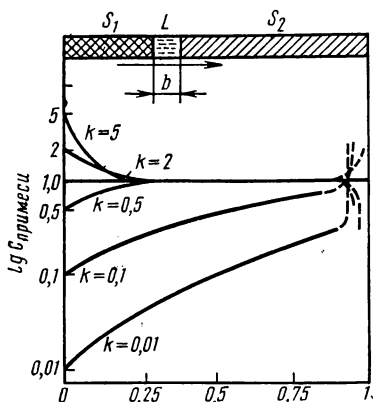


Рис. 53. Распределение примесей вдоль слитка при однократной зонной плавке:

S_1 — закристаллизовавшаяся часть слитка; L — расплавленная зона; S_2 — загрузка

законами направленной кристаллизации. На рис. 53 представлены рассчитанные по уравнениям (11.1) и (11.2) кривые распределения примесей с разными значениями k . При переходе к концентрированным растворам нарушается допущение $k = \text{const}$ и коэффициент распределения будет изменяться в соответствии с концентрацией, т. е. зависимость $C_{\text{ТВ}} = f(C_{\text{ж}})$ будет носить нелинейный характер. Несоблюдение условия равенства объема материала при плавлении и затвердевании может происходить, если концентрации примесей велики и если плотности веществ в твердом и жидком состояниях не равны. В последнем случае наблюдается массоперенос и необходимо вводить дополнительные поправки.

Для летучих примесей, когда не выполняется пятое допущение

Пфанна об отсутствии газообмена между твердой, жидкой и газообразной фазами, используют подход, предложенный Бумгардом. При этом считают, что зонная плавка проводится с постоянной скоростью v перемещения зоны и при постоянном давлении пара примеси. Концентрация примеси в зоне $C_{\text{ж}}(x)$ определяется процессами кристаллизации и плавления и скоростью обмена между жидкостью и газовой фазой:

$$\frac{dC_{\text{ж}}}{d\tau} = \frac{k_v}{\lambda} [C_{\text{ж}}^{\text{р}} - C_{\text{ж}}(x)], \quad (11.3)$$

где k_v — константа скорости реакции обмена; $C_{\text{ж}}^{\text{р}}$ — концентрация примеси в жидкости, находящейся в равновесии с газовой фазой; λ — отношение объема расплава к площади открытой поверхности зоны.

Заменяя производную по времени производной по длине слитка при $x = v\tau$, получим

$$dC_{\text{ж}}(x) = \frac{k_v}{v\lambda} [C_{\text{ж}}^{\text{р}} - C_{\text{ж}}(x)] dx. \quad (11.4)$$

Учитывая взаимодействие между жидкой и газообразной фазами, уравнение (11.1) преобразуется в

$$C_x = C_i \exp \left[- \left(\frac{k}{b} + \frac{k_v}{v\lambda} \right) x \right] + \frac{k_v b C_{ж}^p + k v C_0 \lambda}{k_v b + k v \lambda} x \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{k}{b} + \frac{k_v}{v\lambda} \right) x \right] \right\}, \quad (11.5)$$

где C_x — концентрация примеси в твердой фазе; C_i — начальная концентрация при $C_x = 0$.

На эффективность очистки при зонной плавке кроме коэффициента распределения влияет и длина зоны. Если длина зоны очень мала, т. е. $b \rightarrow 0$, то выражение $e^{-kx/b}$ обращается в нуль, тогда $C_{тв} = C_0$ [см. уравнения (11.1) и (11.2)] и очистка не осуществляется. Как видно из уравнений (11.1) и (11.2) и рис. 53, наибольший эффект очистки достигается, если длина зоны равна длине слитка. Следовательно, при однократном прохождении зоны для очистки материала более выгоден метод направленной кристаллизации. Несмотря на это, метод зонной плавки имеет несомненное преимущество перед методом направленной кристаллизации, так как при зонной плавке можно сделать сколько угодно проходов зоны, не разбирая аппаратуры и не извлекая слитка, что невозможно осуществить при направленной кристаллизации. С увеличением числа проходов кривые распределения примесей по длине слитка становятся все круче и устанавливается некоторое предельное, или конечное, распределение. Скорость движения зоны определяется в основном коэффициентом диффузии примесей в расплаве. Следовательно, интенсифицируя диффузию, например, перемешиванием расплава можно увеличить в несколько раз скорость перемещения зоны, а значит и эффективность очистки. Из-за различной плотности вещества в твердой и жидкой фазах наблюдается явление массопереноса, которое мало заметно при одном проходе, но становится заметным после нескольких проходов. Оно тоже влияет на эффективность очистки, так как может нарушить тепловой баланс слитка, определяющий длину зоны.

Если зона перемещается вдоль слитка слева направо и при плавлении материала происходит уменьшение его объема (кремний, германий, антимонид индия), то масса вещества переносится в конец слитка (рис. 54). Перенос можно предотвратить, наклонив слиток под определенным углом (рис. 54, б). Для веществ, при плавлении которых увеличивается объем, массоперенос будет происходить в направлении,

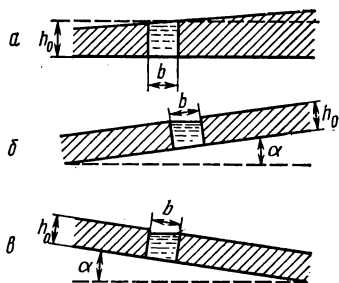


Рис. 54. Массоперенос при зонной плавке (а) и его устранение, если плотность расплава больше плотности кристалла (б) и плотность расплава меньше плотности кристалла (в)

обратном движению зоны. Угол наклона слитка можно определить опытным путем или рассчитать по формуле

$$\alpha = \arctg \frac{2h_0(1-\beta)}{b}, \quad (11.6)$$

где $\beta = d_{\text{тв}}/d_{\text{ж}}$ — соотношение плотностей веществ в твердом и жидком состояниях; h_0 — начальная высота загрузки в контейнере; b — длина расплавленной зоны.

Экспериментальная часть

Задание. 1. Ознакомиться с установкой и методикой зонной плавки. 2. Провести очистку полупроводникового материала — антимона индия, содержащего в качестве примеси олово или цинк. 3. Контролировать результаты очистки, измеряя электропроводность вдоль образца до зонной плавки и после нее четырехзондовым методом.

Оборудование и материалы

Установка для зонной плавки; установка для измерения электропроводности четырехзондовым методом; кварцевые ампулы, тигельные шипцы; печь для сплавления; лодочки из плавленого кварца; установка для вакуумирования и запаивания ампул; металлы полупроводниковой чистоты: индий, сурьма, олово, цинк.

Порядок выполнения работы. Готовят сплав InSb, легированный оловом и цинком. Общая масса слитка 15—20 г. Количество примесей

(ат. %): олово 1, цинк 0,5 (см. работу 5). Полученный сплав извлекают из ампулы, загружают в лодочку и расплавляют. Охлаждают и вдоль образовавшегося слитка измеряют электропроводность четырехзондовым методом (рис. 55). Предварительно слиток отшлифовывают с одной стороны, промывают от абразивных материалов и высушивают. Замеры электропроводности делать через каждые 5 мм.

Далее измеряют температурный профиль печи установки для зонной плавки (рис. 56). Для этого поднимают температуру зоны на 50—70° выше температуры плавления InSb. Температуру измеряют через

1 см в обе стороны от центра печи. Строят график в координатах температура — длина зоны и нагреваемого пространства около зоны.

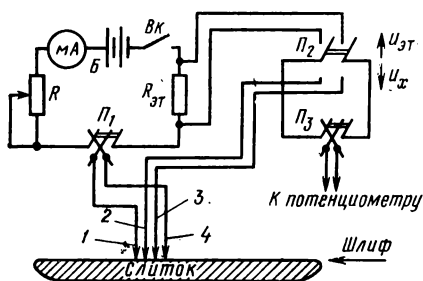


Рис. 55. Схема установки для контроля распределения примеси вдоль слитка четырехзондовым методом:

1, 4 — токовые зонды; 2, 3 — потенциальные зонды; R — переменное сопротивление; МА — миллиамперметр; Б — источник питания; ВК — выключатель; $R_{\text{эт}}$ — эталонное сопротивление; Π_1 , Π_3 — переключатели полярности; Π_2 — переключатель $U_{\text{эт}}/U_x$

Лодочку вместе со слитком помещают в ампулу из кварцевого стекла, которую откачивают до 10^{-3} мм рт. ст. и отпаивают. Ампулу помещают в кварцевую трубку. Проводят однократную зонную плавку (скорость прохода 1—1,5 см/ч), после чего повторяют измерение электропроводности вдоль слитка в том же направлении. Строят график изменения электропроводности вдоль образца до зонной плавки и после нее.

Зная коэффициент распределения (для олова $k = 0,057$, а для цинка $k = 2,3$) и первоначальную концентрацию примеси, рассчитывают по формуле (11.1) или (11.2) относительную концентрацию примесей по длине образца после одного прохода зоны. Ширину расплавленной зоны b рассчитывают из температурного профиля печи; x — расстояние от начала слитка до точек, в которых измерялась электропроводность.

Строят кривую распределения примесей относительно длины образца. Сравнивают полученный график с графиком изменения электропроводности вдоль образца после очистки.

Форма отчета. Отчет по работе должен содержать: 1) схему установки для зонной плавки; 2) график температурного профиля печи; 3) экспериментальные данные по измерению электропроводности вдоль образца до очистки и после нее; 4) расчетные данные по распределению относительной концентрации примесей вдоль образца в виде таблицы и графика; 5) выводы по работе.

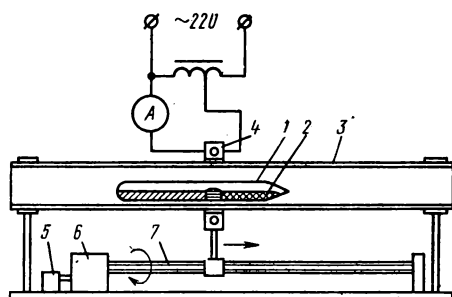


Рис. 56. Схема лабораторной установки для проведения зонной плавки:
1 — ампула; 2 — слиток; 3 — кварцевая трубка;
4 — нагреватель зоны; 5 — мотор; 6 — редуктор;
7 — ходовой винт

Литература

- Вигдорович В. Н. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией. Металлургия, 1969.
Медведев С. А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. Высшая школа, 1970.
Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Высшая школа, 1968.
Парр Н. Зонная очистка и ее техника. Металлургиздат, 1963.
Пфанн В. Зонная плавка. Мир, 1970.
Романенко В. Н. Получение однородных полупроводниковых кристаллов. Металлургия, 1966.
Степин В. Д. и др. Методы получения особочистых неорганических веществ. М. — Л., Химия, 1969.
Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. Высшая школа, 1975.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ОБРАБОТКИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В современной технологии полупроводниковых приборов особое значение имеют методы химического воздействия на исходный кристалл кремния, которые позволяют формировать в нем разнородные области (*n*- и *p*-типа, окисленные участки поверхности и т. п.), являющиеся активными и пассивными элементами структуры. К этим методам прежде всего относятся отмывка и травление, служащие для удаления с поверхности примесей и нарушенного слоя, вызванного механической обработкой, создания определенного рельефа на поверхности пластины и т. п.; формирование стеклообразных пленок на основе SiO_2 , полученных или методами термического окисления, или осаждением из газовой фазы в результате химической реакции. Важную роль в технологии играют методы эпитаксиального наращивания, позволяющие создавать слоистые монокристаллические структуры с разнообразными электрофизическими свойствами. Непременным этапом физико-химической обработки кристалла при изготовлении прибора служит диффузия примесей донорного и акцепторного типов, при помощи которой формируются области эмиттера и базы в транзисторах, резисторы и другие элементы интегральной схемы.

Последовательность операций при изготовлении интегральных схем. Для изготовления интегральных схем (ИС) большое значение имеет подготовка поверхности кремниевых подложек. Слиток монокристаллического кремния ориентируют в заданном направлении и разрезают на пластины металлическими дисками, режущая кромка которых содержит алмазный абразив. Пластины затем подвергают плоскопараллельной механической двусторонней шлифовке абразивными микропорошками на основе карбида кремния с размером зерна порядка $10 \div 20$ мкм. После этого пластины механически полируют при помощи алмазных паст, представляющих собой суспензию алмазного микропорошка с размером зерна $0,5\text{—}2$ мкм в минеральном вязком масле. Окончательная толщина механически обработанных пластин должна составлять $200 \div 400$ мкм.

Подготовленные таким образом пластины содержат на поверхности жировую пленку, различного рода примеси, а также нарушенные слои, вызванные абразивной обработкой. В последующих операциях отмывки и травления эти нарушения должны быть удалены. Отмывку проводят в несколько стадий обработкой пластин в различных органических растворителях (в парах толуола, четыреххлористого углерода и т. п.), минеральных окисляющих кислотах (кипячение в HNO_3) с промежуточным промыванием дистиллированной водой. Нарушенный

слой в приповерхностной области, включающий в себя скопление микротрещин, зону повышенной плотности дислокаций, деформационные искажения структуры, удаляют химическим полирующим травлением или путем газового травления безводным HCl на глубину 5—8 мкм. Операция отмывки крайне важна, поскольку она применяется многократно в течение технологического цикла изготовления структуры и от тщательности ее выполнения существенно зависят параметры и стабильность работы готового прибора. Все реактивы, применяемые при отмывке пластин, должны быть квалификации ОСЧ, высокие требования предъявляются к посуде, в которой происходит обработка. Вода, используемая в полупроводниковой технологии, не должна содержать минеральных и органических примесей, наличие которых даже в ничтожно малых концентрациях может привести к необратимому дрейфу параметров прибора в процессе эксплуатации.

При изготовлении различных типов интегральных схем используется одна и та же базовая технология, заключающаяся в последовательном многократном выполнении операций окисления, диффузии, травления, фотолитографических процессов. В последнее время широкое распространение получила так называемая планарная технология, отличительной особенностью которой является то, что все активные и пассивные элементы структуры формируются в приповерхностном слое с одной стороны пластины, а p — n -переходы областей эмиттер — база и база — коллектор выходят на одну плоскость и защищены слоем окисла. Это обеспечивает повышенную надежность прибора, поскольку p — n -переходы изолированы от влияния внешней среды. Варианты планарной технологии отличаются способами изоляции активных элементов (диодов, транзисторов, резисторов) друг от друга. Электрическая изоляция может быть осуществлена обратным смещенным p — n -переходом или диэлектрической пленкой двуокиси кремния. Иногда используют комбинированный способ изоляции.

Рассмотрим последовательность операций при создании изолированных участков структуры, на которых впоследствии формируются элементы интегральной схемы. На рис. 57 представлены этапы изготовления изолированных областей при диэлектрической изоляции. На исходную пластину n -типа (которая будет служить рабочим телом при изготовлении элементов ИС) эпитаксиально наращивают монокристаллический сильнолегированный слой кремния n -типа (n^+) (рис. 57, а). Затем на пластине термически выращивают слой SiO_2 (рис. 57, б), в котором при помощи метода фотолитографии вытравливают «окна» (рис. 57, в). Оставшийся слой SiO_2 служит маской при последующем травлении разделительных «канавок» в кремнии (рис. 57, г). После вытравливания канавок слой термического окисла снимают в плавиковой кислоте, а на рельефную поверхность кремния осаждают из газовой фазы относительно толстый (2—3 мкм) слой изолирующего окисла (рис. 57, д) путем, например, гидролиза SiCl_4 в смеси $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ при высокой температуре. На рельефную пластину кремния, покрытую слоем изолирующего окисла, наращивают толстый (порядка 200 мкм) слой поликристаллического кремния (рис. 57, е), который в дальнейшем служит механической основой

а

$n^+ - 3\mu$

n

б

n^+ SiO_2 (терм)

n

в

n^+ SiO_2

n

г

n^+ n

д

SiO_2 - изолирующий

n^+ n

е

полус-Si

n

ж

SiO_2

полус-Si

n n^+

а

ρ

б

SiO_2

Диффузия Р

n^+

ρ

в

n -эпи

n^+

ρ

г

SiO_2

Диффузия В

p

n -эпи

p

n^+

ρ

д

n

n^+

ρ

ванные слоем SiO_2 от поликристаллической основы (рис. 57, ж). Именно в этих островках в дальнейшем создаются различные элементы интегральной схемы.

98

ление тела коллектора в будущем транзисторе. После удаления маскирующего окисла на поверхности эпитаксиально выращивают слой кремния n -типа (рис. 58, в), к которому предъявляются жесткие требования в отношении толщины, удельного сопротивления и кристаллического совершенства, поскольку именно здесь будут сформированы рабочие элементы структуры. Затем поверхность вновь термически окисляют, вытравляют окна и осуществляют диффузию бора сквозь эпитаксиальный слой до встречи с подложкой p -типа (рис. 58, г). Таким способом на пластине формируются локальные рабочие области n -типа, отделенные друг от друга материалом p -типа (рис. 58, д). p - n -Переход между рабочей областью и основанием выполняет ту же роль, что и слой SiO_2 , т. е. электрически изолирует элементы структуры друг от друга. Этот способ изоляции рабочих областей по сравнению с диэлектрической изоляцией имеет некоторые технологические преимущества. Он менее трудоемок, включает меньшее количество последовательных операций и позволяет получать структуры с большим выходом. В то же время диэлектрическая изоляция обеспечивает меньшие утечки тока и меньшие паразитные емкости, чем изоляция p - n -переходом.

В дальнейшем процесс изготовления ИС сводится к формированию в изолированных участках различных элементов структуры (диодов, транзисторов, резисторов) и к созданию на поверхности металлической разводки, соединяющей эти элементы определенным образом друг с другом. На рис. 59 представлена последовательность основных технологических операций, позволяющих сформировать, например, диод, транзистор и резистор. Пластина с изолированными карманами подвергается термическому окислению (рис. 59, а). В слое окисла при помощи фотолитографических методов вытравливаются отверстия необходимой формы и осуществляется селективная диффузия бора

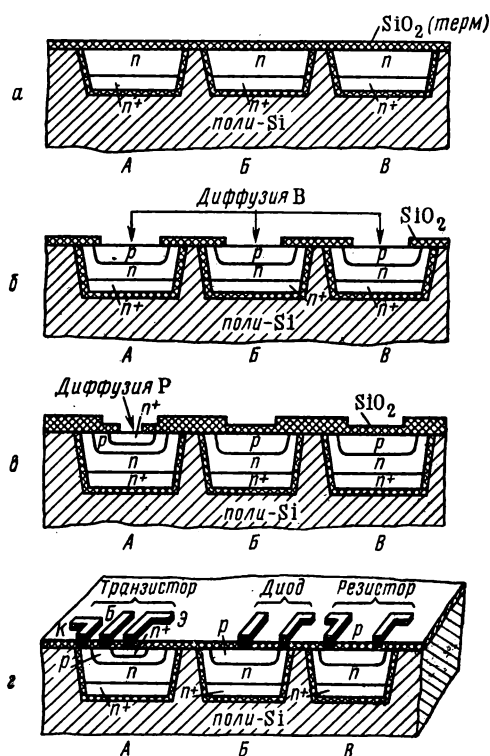


Рис. 59. Последовательность этапов изготовления элементов интегральной схемы

(рис. 59, б). При этом в карманах формируются p - n -переходы и области p -типа, которые представляют собой базу транзистора (А), «тело» резистора (В) и p -область диода (Б). На этой стадии заканчивается изготовление резистора и диода. Для завершения изготовления транзистора в p -область (А) необходимо провести диффузию фосфора, формирующую эмиттер и n^+ — p -переход эмиттер — база. Перед диффузией пластину вновь термически окисляют и вскрывают окна только в местах создания эмиттера (рис. 59, в). p -Области резистора и диода находятся под слоем SiO_2 , который препятствует диффузии фосфора в них. Таким образом, различные активные элементы структуры образуются одновременно в ходе последовательных операций окисления и локальной диффузии через окисную маску. Поскольку режим диффузии один и тот же для всех вскрытых участков структуры, то электрические параметры отдельных элементов можно регулировать, изменяя геометрию соответствующих областей (форму и размер окон в окисле, подлежащих вскрытию перед диффузией). Заключительной операцией изготовления ИС является монтаж элементов структуры в единый функциональный блок посредством металлоразводки. Для этого пластину вновь покрывают слоем термического окисла, в котором вскрывают отверстия в местах будущих контактов. У транзистора обнажают участки n -, p -, n^+ -областей (коллектор, база, эмиттер), у диода n - и p -участки, а у резистора оба контактных участка находятся в p -области. Затем методом вакуумного напыления наносят металлический слой (например, алюминия), который подвергают селективному травлению с применением методов фотолитографии, оставляя лишь тонкие полоски, соединяющие между собой элементы ИС в определенной последовательности. Термообработкой создают омические контакты металла с кремнием во вскрытых окнах в окисле, тогда как слой окисла электрически изолирует металлоразводку от тела прибора (рис. 59, г).

Такая последовательность операций в планарной технологии полупроводниковых приборов является универсальной и в принципе может быть применена не только для кремния, но и для других полупроводниковых материалов. Только вместо окисления в общем случае потребуется процесс осаждения диэлектрика на поверхность полупроводника, а эпитаксия может осуществляться не только на своем, но и на «чужом» монокристалле (гетероэпитаксия).

РАБОТА 12. ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ

Особенности и границы применимости метода. Травление применяется: а) для удаления поверхностного слоя, нарушенного абразивной обработкой, или для уменьшения толщины образцов, придания им необходимого рельефа; б) для очистки поверхности; в) как подготовительный этап для металлографического исследования. При этом в процессе травления увеличивается контраст между неоднородными участками поверхности, что позволяет определить фазовый состав слитка, степень его однородности и выявить макро- и микродефекты.

Существуют различные способы травления:

1. Химическое травление, основанное на различной химической активности структурных составляющих или участков кристалла по отношению к химическим реагентам. Химическое травление может происходить как в жидкой среде — в водных и неводных растворах, в расплавах солей и металлов, так и в газовой фазе. Единственное условие, которое при этом должно соблюдаться, — достаточная легкость образования и удаления с поверхности продуктов взаимодействия.

2. Электрохимическое травление, основанное на анодном растворении материала под действием пропускаемого через систему тока.

3. Ионное травление происходит на кристалле, служащем катодом, в тлеющем разряде в вакууме. Удаление вещества с поверхности осуществляется за счет энергии бомбардирующих ионов, например ионов аргона. В первую очередь вытравливаются участки с нарушенными или ослабленными связями.

Для травления металлов эффективны все способы. Для травления полупроводников ионная бомбардировка используется редко, так как необходимый эффект можно достигнуть другими более простыми способами, а также из-за возможности ухудшения свойств и повреждения материала при нагревании до высоких температур.

Обычно отдают предпочтение химическому травлению. Этому способствует доступность, крайняя простота выполнения, приемлемые скорости процесса, невысокие температуры и несложное оборудование. Однако чистота поверхности, получаемая при химическом травлении, не всегда удовлетворительна. Для прецизионных исследований в условиях ультравысокого вакуума образцы должны быть подвергнуты дополнительной очистке, так как после химического травления поверхность еще содержит загрязнения, попадающие из травителя, а также тонкий слой окислов или других соединений, адсорбированных газов и молекул растворителя.

Кинетика процессов травления. Травление рассматривают как многостадийный процесс, включающий следующие этапы: 1) диффузия реагента к поверхности; 2) адсорбция реагента; 3) поверхностная реакция; 4) десорбция продуктов взаимодействия; 5) диффузия продуктов реакции от поверхности.

Скорость суммарного процесса зависит от наиболее медленной (контролирующей) стадии. При умеренных температурах скорость травления определяется стадией химического взаимодействия, реже — процессом диффузии. При высоких температурах контролирующей стадией служит диффузия. Адсорбция и десорбция характеризуются малыми энергиями активации, протекают (сравнительно с другими этапами) быстро и поэтому лишь изредка лимитируют процесс.

Поверхностная реакция. Поверхностная реакция рассматривается как гетерогенное взаимодействие, скорость которого может быть определена из соотношения

$$v = kC \exp(-\Delta E_a/RT), \quad (12.1)$$

где C — концентрация травителя в приповерхностном слое; k — кон-

станта скорости реакции; T — температура; ΔE_a — энергия активации.

Энергия активации поверхностной реакции зависит от структуры и состояния поверхности материала. На грубо обработанных шероховатых поверхностях травление протекает с меньшей энергией активации. Посторонние атомы, дислокации и другие дефекты структуры могут повышать или понижать энергию активации растворения.

Поверхность, покрытую раствором травителя, можно рассматривать и как многоэлектродный гальванический элемент, состоящий из большого числа соединенных между собой микроскопических электродов. Участки поверхности с наибольшим числом нарушенных связей (границы зерен, блоков посторонних фаз, выходы дислокаций и т. п.) имеют низкую энергию активации, играют роль анодов микроэлементов и растворяются в травителе. Участки с менее нарушенной структурой, имеющие более положительный электродный потенциал (более высокую ΔE_a), являются катодами. Катоды не разрушаются, они лишь передают электроны анода молекулам или ионам травителя.

Катодная и анодная реакции могут иметь неодинаковые константы скоростей. При этом скорость суммарного процесса лимитируется одной полуреакцией. Если более медленной является анодная реакция, то реакция идет с анодным контролем. Если лимитирующим служит катодный процесс, то реализуется катодный контроль.

Если самой медленной стадией процесса является химическая реакция, то травители называются *селективными*. При этом скорость травления зависит от температуры, структуры поверхности, ее ориентации, но мало зависит от перемешивания и вязкости раствора. В селективных травителях выявляются неоднородности поверхности.

Диффузия. Согласно закону Фика, скорость диффузии определяется выражением

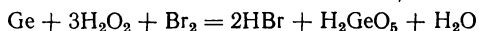
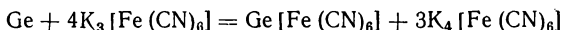
$$v_{\text{дифф}} = - \frac{DS(C - C')}{\delta}, \quad (12.2)$$

где D — коэффициент диффузии; S — поверхность фронта диффузии; δ — толщина диффузионного слоя; C и C' — концентрации вещества в объеме и в приповерхностном слое. В начальный момент $C = C'$, и диффузия не происходит. Потребление травителя снижает C' , скорость диффузии возрастает. Через некоторое время, если устанавливается стационарный процесс, скорость диффузии достигает определенной величины и больше не изменяется. Диффузионный контроль наблюдается для растворов травителей с низкими концентрациями реагентов, при высоких температурах или при процессах, сопровождающихся образованием плохо растворимых продуктов. При этом скорость процесса зависит от интенсивности перемешивания, вязкости раствора и слабо зависит от температуры и структуры поверхности. Незначительное влияние температуры на скорость диффузии связано с небольшой энергией активации, составляющей всего несколько кДж/моль, в то время как энергия активации химических реакций имеет порядок десятков кДж/моль. Травители с диффузионным контро-

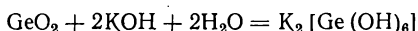
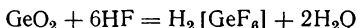
лем называются *полирующими*. Особенностью их действия является сглаживание шероховатостей, нечувствительность к физическим и химическим неоднородностям поверхности.

Состав травителей. Химическое травление полупроводников основано на окислении поверхности травителем и последующем удалении образовавшихся продуктов. Неокисляющие травители на большинство полупроводниковых материалов не действуют. В состав травителей обычно включают: 1) растворитель (среда для образования гомогенной системы); 2) окислители, которые образуют окислы или другие продукты окисления на поверхности полупроводника; 3) комплексообразователи, которые растворяют продукт окисления и удаляют его с поверхности; 4) ускорители или замедлители первых двух реакций, если они протекают с такой скоростью, что ими трудно управлять; 5) специальные добавки, сообщающие травителю селективные свойства.

В качестве окислителей чаще всего в растворы для травления вводят HNO_3 , H_2O_2 , NaOCl , Br_2 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Под действием этих веществ такие полупроводники, как германий и кремний, переходят в раствор или образуют поверхностные оксидные пленки:



Роль комплексообразователей чаще всего играют ионы фтора, гидроксиды или анионы различных органических кислот (лимонной, щавелевой, салициловой). При этом образуются растворимые анионные комплексы:

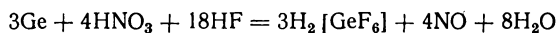


В качестве растворителей используют воду и такие органические вещества, как спирты (глицерин, этиленгликоль, этиловый и метиловый спирты), безводная уксусная кислота, метилформамид и др. С одной стороны, растворитель регулирует скорость диффузионного процесса. С другой стороны, он влияет на силу растворенных электролитов и их окислительную способность.

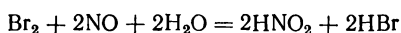
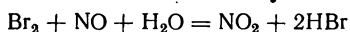
Растворитель часто выступает в роли замедлителя или ускорителя процесса. Замедлителями или ускорителями также служат специально добавляемые реагенты. Очень часто они или сами являются катализаторами процесса, или способствуют образованию катализаторов, генерируют или обрывают цепи в цепных реакциях. В состав некоторых травителей добавляют соли таких малоактивных металлов, как ртуть, серебро, медь. Обычно эти добавки обуславливают селективность. Тяжелые металлы при восстановлении декорируют участки выхода дислокаций и p — n -переходы. При этом или появляется различие в окраске отдельных участков поверхности, или меняется скорость их растворения.

Составы применяемых травителей в большинстве своем подобраны эмпирически. В зависимости от задач травления, требований к состоянию поверхности выбирают те или иные сочетания компонентов. Варьируя не только состав, но и продолжительность процесса, температурные условия, используя перемешивание, можно подобрать для каждого случая оптимальные условия.

Травление германия. Кислотный травитель СР-4 обладает полирующим действием. В состав его входят азотная, плавиковая, уксусная кислоты и бром. Первые два компонента — окислитель и комплексообразователь. Процесс травления описывается суммарным уравнением

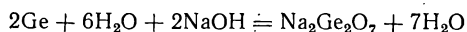
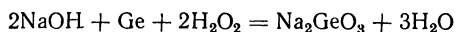


Уксусная кислота — замедлитель. Процесс травления с теми же компонентами в отсутствие уксусной кислоты идет настолько быстро, что перестает быть контролируемым. Реакция является автокаталитической. Процессу травления предшествует длительный индукционный период, связанный с каталитическим действием NO и NO_2 , накапливающихся в результате реакции. Бром ускоряет процесс образования HNO_2 или NO_2 :



Бромистый водород окисляется азотной кислотой снова до свободного брома. Таким образом, достаточно небольшого количества брома, чтобы в процессе травления сохранялась необходимая концентрация NO_2 .

Кроме СР-4 при производстве полупроводниковых германиевых приборов часто используют травители, содержащие перекись водорода и плавиковую кислоту (пергидролевый травитель.) Травление происходит за счет образования фторокомплексов германия (H_2O_2 — окислитель, HF — комплексообразователь). Травитель является полирующим и характеризуется небольшой скоростью травления. Близкими свойствами обладает щелочной пергидролевый травитель. Реакция, описывающая процесс травления, может быть представлена одним из уравнений:



В табл. 1 приведены составы некоторых наиболее употребительных полирующих и селективных травителей для германия.

Травление кремния. Растворы для травления кремния содержат те же компоненты. Однако перекись водорода не может быть использована для травления кремния, так как не взаимодействует с ним. В табл. 2 приведены составы некоторых полирующих и селективных травителей для кремния.

Таблица 1

Травители для германия

Травитель	Состав, мл	Примечания
CP-4	HNO_3 25; HF 15; CH_3COOH 15; Br_2 0,3 (г)	Полирование и травление поверхностей (111) и (100). Выявление <i>p-n</i> -переходов
Кислый пергидролевый (супероксоль)	H_2O_2 1; HF 1; H_2O 4	Травитель с небольшой скоростью травления. Используется при подогреве
Кислый пергидролевый разбавленный (супероксоль)	1 мл супероксоля (1 мл H_2O_2 , 1 мл HF ; 4 мл H_2O) в 50 мл воды	Дает ямки травления на плоскостях (111), (100) и (110) с четкой структурой
Феррицианидный	KOH 6 (г); $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 4 (г); H_2O 50	Селективное травление плоскости (111)
«Вестингауз серебряный»	HNO_3 1; HF 2; AgNO_3 (5%) 2	Выявление границ между зернами, травление плоскости (111)

Примечание. Для приготовления указанных травителей необходимо использовать 48%-ную плавиковую, 70%-ную азотную, ледяную уксусную кислоты и 30%-ную перекись водорода. Реактивы, применяемые для составления травителя, должны быть чистыми. Особенно это требование относится к плавиковой кислоте, в которой часто бывают растворены тяжелые металлы.

Таблица 2

Травители для кремния

Травитель	Состав, мл	Примечание
CP-8	HNO_3 3; HF 1	Наиболее часто используемый полирующий травитель
CP-8 с уксусной кислотой	HNO_3 3; HF 1; CH_3COOH 1	Скорость травления ниже, чем в CP-8
Иодный травитель А	HNO_3 100; HF 50; CH_3COOH 100; I_2 1	Полирование со средней скоростью
Травитель Дэша	HNO_3 3; HF 1; CH_3COOH 8—12	Быстрое селективное травление всех плоскостей
СД-1	HNO_3 18; HF 25; CH_3COOH 5; H_2O 10; Br_2 0,1	Селективный травитель для выявления дислокаций и оценки плотности дислокаций
Хромовый травитель	CrO_3 15 (г); HF 15; H_2O 35	Выявление дислокаций в плоскости (111)

Экспериментальная часть

Задание. 1. Определить при помощи химического травления глубину нарушений, вызванных механической обработкой поверхности кремния. 2. Провести химическую полировку поверхности кремния. 3. Провести травление образца кремния для выявления и подсчета дислокаций.

Оборудование и материалы

Микроскоп МИМ-8 (МИМ-7); аналитические весы АДВ-200; фторопластовые стаканы; фторопластовые держатели или наконечники для пинцетов; кремниевые пластины диаметром 8 мм; кислота азотная, 70%-ная; кислота плавиковая, 49%-ная; кислота уксусная CH_3COOH , ледяная; оксид хрома (+6).

Определение глубины нарушенного слоя. При механической обработке поверхности полупроводниковых материалов образуются нарушенные слои, отличающиеся по своей структуре от глубинных слоев монокристалла. Толщину нарушенного слоя можно оценить по изменению скорости травления при стадийном растворении механически обработанных образцов, поскольку механически обработанная поверхность травится быстрее, чем совершенный монокристалл. Постоянство скорости травления указывает на полное снятие нарушенного слоя. Скорость травления определяется по уменьшению толщины образца в единицу времени. Процесс определения глубины нарушенного слоя состоит из следующих этапов: 1) очистка поверхности образца; 2) взвешивание образца перед травлением; 3) удаление с поверхности в полирующем травителе тонкого слоя материала; 4) определение количества удаленного кремния (повторное взвешивание). Этапы 2—4 повторяются до полного удаления нарушенного слоя (постоянство скорости травления). Поверхность очищают органическими растворителями (четырёххлористый углерод, толуол). Образец взвешивают на аналитических весах с точностью до 10^{-4} г. *При использовании травителей, содержащих плавиковую кислоту, необходима фторопластовая посуда.* Для определения глубины нарушенного слоя на кремнии рекомендуются следующие травители: CP-8 ($\text{HNO}_3 : \text{HF} = 3 : 1$) и Уайта ($\text{HNO}_3 : \text{HF} = 2 : 1$). Оба травителя являются полирующими.

Пластины кремния закрепляют во фторопластовый держатель (можно использовать пинцеты с фторопластовыми наконечниками) и травят на каждом этапе в CP-8 20—30 с или 30—40 с в травителе Уайта при комнатной температуре. После травления образцы промывают дистиллированной водой последовательно в трех сосудах. После каждого цикла травления определяют изменение массы пластины Δp_i . Процесс повторяют до тех пор, пока изменение массы не станет постоянным. После полного удаления нарушенного слоя строится график зависимости количества удаленного материала от общего времени травления*. Типичная кинетическая кривая приведена на рис. 60.

* Поскольку скорость травления пропорциональна количеству удаленного материала в единицу времени, то график $\Delta p_i = f(\tau)$ характеризует изменение скорости в процессе травления.

Кинетические кривые имеют два участка: спада и постоянства скорости травления. Зная точку перегиба, можно рассчитать глубину нарушенного слоя (для образцов круглой формы) по формуле

$$\delta = \frac{4\Sigma\Delta\rho_i}{\pi d^2\gamma} 10^4, \quad (12.3)$$

где δ — глубина нарушенного слоя, мкм; $\Sigma\Delta\rho_i$ — общее количество удаленного материала до точки перегиба на кривой, г; d — диаметр образца, см; γ — плотность исследуемого материала, г/см³.

Формула (12.3) справедлива при травлении образца с одной стороны (вторая сторона защищена, например, лаком ХСЛ). Если травятся обе стороны пластины, то расчет ведут по формуле

$$\delta = \frac{2\Sigma\Delta\rho_i}{\pi d^2\gamma} 10^4. \quad (12.4)$$

При этом необходима одинаковая механическая обработка обеих рабочих сторон пластины. Однако формулы (12.3) и (12.4) не учитывают эффекта «бокового травления», т. е. уменьшения диаметра образца в процессе химической обработки.

Химическая полировка кремния. Травлению для выявления дислокаций должна обязательно предшествовать химическая полировка, в процессе которой удаляется поверхностный слой и получается зеркальная поверхность, на фоне которой четко выявляется дислокационная структура монокристалла кремния. Полирование поверхности можно проводить в указанных травителях в течение 40—50 с. Можно использовать более мягкий травитель с добавлением уксусной кислоты состава $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH} = 3:2:2$. Травление проводить в течение 2—3 мин. Образцы после травления тщательно промывают дистиллированной водой и высушивают.

Особое внимание следует уделять предварительной отмывке, поскольку травление загрязненных образцов редко дает удовлетворительные результаты. Удаление пыли можно проводить промывкой в дистиллированной воде. Обезжиривание образцов проводится в органических растворителях кипячением или тщательной протиркой ваты тампоном, смоченным в растворителе.

Определение плотности дислокаций. По внешнему виду протравленной поверхности можно сделать заключение о наличии и плотности таких дефектов структуры, как дислокация.

Дислокации образуются в процессе роста кристаллов, при пластической деформации, при наличии больших температурных градиентов. Выявление дислокационных искажений методом травления основано на том, что растворение начинается особенно легко в местах выхода дислокаций на поверхность. Здесь значительно снижается энергия отрыва атома с поверхности твердого тела. Скорость травления в мес-

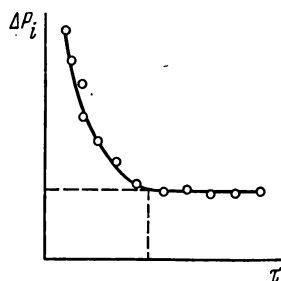


Рис. 60. Кинетическая кривая циклического травления

тах выхода дислокаций выше, чем в других точках кристалла. Поэтому здесь после травления образуются ямки. Форма основания ямки зависит от ориентации плоскости, в которой идет травление. Ямка представляет собой пирамиду с вершиной, уходящей в глубину пластины. Количество дислокационных ямок травления не зависит от времени травления. Однако при большой продолжительности травления

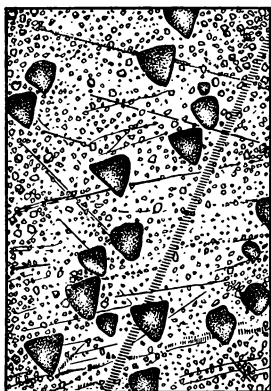


Рис. 61. Вид дислокационных ямок травления на поверхности (111) кремния

основания ямок расплываются и могут перекрывать друг друга. Методом химического травления выявляются не все дислокации, а лишь те, которые идут перпендикулярно шлифу или с небольшим отклонением от этого направления. Для кремния с кристаллографической ориентацией (111) рекомендуется применять хромовый травитель состава: 15 г CrO_3 + 35 мл H_2O + 15 мл HF (49%). Первые фигуры травления появляются после 15—20-минутной обработки при комнатной температуре. При нечеткой картине следует провести повторное травление в течение такого же времени до появления хорошо заметных дислокационных ямок травления. Травление необходимо проводить во фторопластовой посуде при помощи специальных держателей или пинцета. Для промывания используют три стакана с дистиллированной водой. Образец из травителя переносят в воду как можно быстрее. Длительный кон-

такт с воздухом смоченного травителем образца приводит к интенсивному окислению поверхности, что затрудняет, а иногда делает невозможным подсчет дислокационных ямок.

Дислокационные ямки травления в монокристаллах кремния с ориентацией (111) имеют вид трехгранной пирамиды с равносторонним основанием. При просмотре протравленной поверхности в отраженном свете дислокации представляют собой темные треугольники (рис. 61). Подсчет количества дислокаций производят при помощи металлографического микроскопа. Поверхность исследуемого образца просматривается в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Для этого используют окуляр с координатной сеткой. Подсчитывают число ямок травления на пяти участках пластины и берут среднее арифметическое. Плотность дислокаций определяют по формуле

$$N = n/s,$$

где N — плотность дислокаций, см^{-2} ; n — среднее арифметическое из количества дислокаций на пяти участках; s — площадь поля зрения в окуляре микроскопа, см^2 . Площадь поля зрения зависит от увеличения микроскопа и рассчитывается по объект-микрометру, который представляет собой линейку с ценой деления 0,01 мм. Линейка устанавливается на предметный столик микроскопа и подсчитывается число делений, попадающих в поле зрения окуляра. Зная цену деле-

ния, можно получить диаметр круглого поля и вычислить площадь поля зрения.

Форма отчета. Отчет должен содержать: 1) краткое описание методики травления; 2) график кинетических кривых при определении нарушенного слоя; 3) расчет глубины нарушенного слоя; 4) расчет плотности дислокаций; 5) выводы по работе.

Литература

Гаврилов Р. А., Скворцов А. И. Технология производства полупроводниковых приборов. М.—Л., Энергия, 1968.

Пшеничнов Ю. П. Выявление тонкой структуры кристаллов. Металлургия, 1974.

Травление полупроводников. Сб. под ред. С. Н. Горина. Мир, 1965.

Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. Высшая школа, 1975.

Файнштейн С. М. Обработка поверхности полупроводников. М.—Л., Энергия, 1966, с. 33—101, 136—146.

РАБОТА 13. ОКИСЛЕНИЕ КРЕМНИЯ

В планарной технологии полупроводниковых кремниевых приборов и интегральных схем широко применяются оксидные пленки на базе SiO_2 . Они используются как маскирующее покрытие в фотолитографических и диффузионных процессах, в качестве разделительной изоляции, для пассивации готовых структур и других целей.

Защита поверхности кремния при помощи SiO_2 имеет определенные преимущества по сравнению с покрытиями из других диэлектрических материалов и широкозонных полупроводников (например, Si_3N_4 , SiC).

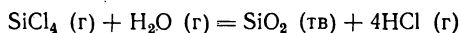
Диоксид кремния — диэлектрик универсального применения. В нем удачно сочетаются высокая химическая стабильность в окислительной среде, склонность к стеклообразованию, способствующая формированию беспористых пленок, удовлетворительные электрофизические характеристики, с одной стороны, а с другой стороны, SiO_2 легко растворяется в плавиковой кислоте, что облегчает процесс фототравлировки при изготовлении планарных структур. В то же время по отношению к смесям $\text{HF} + \text{HNO}_3$ пленка SiO_2 практически стабильна. Это и позволяет использовать ее в качестве маски при селективном травлении кремния.

Свойства кремнеоксидных пленок, а также характер пограничных явлений (на границе кремния с оксидом) можно варьировать, изменяя методику нанесения маскирующего и изолирующего слоя и условия формирования границ раздела. Необходимостью получения разнообразных по свойствам пленок на основе SiO_2 на кремнии и мотивируется многочисленность методов создания таких покрытий.

Методы окисления кремния. Методы формирования кремнеоксидных слоев на кремнии можно разделить на два основных класса. К первому классу относятся способы, в основе которых лежит нанесение окислов кремния извне (кремний выполняет роль инертной подложки); ко второму — способы прямого окисления кремния, когда подложка является одним из компонентов химического взаимодействия.

К способам создания окисных пленок на кремнии нанесением материала извне относятся термическое или катодное распыление кремния в разреженной кислородной атмосфере, катодное напыление двуокиси кремния, образование окисной пленки при химическом взаимодействии в газовой фазе (пиролиз силана или кремнийорганических соединений в окислительной атмосфере, гидролиз галогенидов кремния и т. п.).

Метод осаждения окисной пленки на кремнии, основанный на гидролизе тетрахлорида SiCl_4 , реализуется в двух вариантах. В первом водяной пар, необходимый для гидролиза SiCl_4 , поступает в реакционную камеру вместе с потоком газа-носителя (водород), проходящим через барботер с водой (смесь $\text{SiCl}_4(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$). При этом скорость роста SiO_2 от температуры практически не зависит. Во втором варианте в камеру подается смесь $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) + \text{SiCl}_4(\text{г})$. Водяной пар образуется по реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, равновесие которой сдвигается вправо при увеличении температуры. Вследствие этого скорость осаждения пленки SiO_2 в соответствии с суммарным уравнением



сильно зависит от температуры. Оба процесса осуществляют при температуре порядка 1100°C , которая необходима для улучшения адгезии SiO_2 с подложкой, а при использовании CO_2 — и для обеспечения достаточной скорости образования водяного пара. Скорость осаждения достигает $0,1\text{--}0,2$ мкм/мин. Толщина слоя окисла, получаемого методом гидролиза SiCl_4 , неограниченна, однако слишком толстые пленки растрескиваются и отслаиваются. Этот метод широко применяется для создания диэлектрической изоляции, но его возможности ограничиваются областью высоких температур.

К методам собственного окисления кремния относятся различные варианты термического оксидирования (обработка поверхности кремния в окислительной атмосфере при повышенных температурах), электродинамическое (анодное) оксидирование, а также окисление в кислородной плазме при относительно низких температурах (порядка $300\text{--}400^\circ\text{C}$) и некоторые другие.

Термическое окисление кремния является одним из наиболее технологичных и широко применяемых на практике методов. Этот процесс проводят в различных окислительных средах: сухом и увлажненном кислороде, водяном паре при атмосферном и повышенном (до 500 атм) давлениях. Часто используют комбинированные режимы окисления, приводящие к образованию беспористых окисных слоев сравнительно большой толщины с хорошими электрическими свойствами, которые, к тому же, можно варьировать в определенных пределах. Иногда для ускорения термического окисления прибегают к использованию активаторов. Как правило, термическое окисление проводят в проточных системах, но иногда используют и оксидирование в герметичных реакторах, выдерживающих высокие давления. Однако эти способы не лишены некоторых недостатков. Так, при создании толстых ($2\text{--}3$ мкм) изолирующих пленок (при изготовлении ИС с диэлектрической изоляцией) эти методы неприемлемы, поскольку уже при толщине окисла порядка $1,5$ мкм скорость роста пренебрежимо мала. Методы термического окисления невозможно применить и при пассивации готовых структур из-за температурных ограничений (не более 500°C при применении алюминиевой разводки).

Многочисленны и варианты электрохимического оксидирования. Методика предусматривает применение различных электролитов. При этом в качестве среды может выступать вода, а также монокатомные спирты (этиловый, пропиловый, бутиловый и т. п.), этиленгликоль, глицерин, апротонный растворитель N-метилацетамид и др. Варьируются и солевые добавки, увеличивающие проводимость электролита, а иногда и непосредственно участвующие в процессе формирования оксида на аноде (KNO_3 , KNO_2 , NH_4NO_3 , H_3PO_4 и т. п.). Помимо этого, метод анодного окисления позволяет проводить процесс в трех режимах: гальваностатическом ($i = \text{const}$), потенциостатическом ($\varphi = \text{const}$) и комбинированном, когда пленка формируется до определенной толщины в гальваностатическом режиме, а затем доокисляется в потенциостатическом. Такое многообразие условий процесса позволяет не только гибко управлять им, но и получать при этом слои с различными свойствами, что является преимуществом метода. Кроме того, к основному достоинству этих методов относится возможность формирования оксидных пленок при комнатной температуре.

Существенные недостатки электрохимических методов оксидирования кремния, ограничивающие их технологическое применение, — малая толщина пленок и нестабильность их параметров. Первый недостаток связан с большим сопротивлением диэлектрических пленок, что требует приложения значительных потенциалов для получения сравнительно толстых слоев, а это вызывает опасность пробоя пленки, если приложенное напряжение превысит электрическую прочность SiO_2 . Второй недостаток определяется сорбцией примесей из раствора электролита, влияющих на распределение и плотность заряда в окисле и на границе раздела $\text{Si} - \text{SiO}_2$. Содержание примесей в электролите не всегда можно проконтролировать, так как применяемые реактивы часто не обладают достаточной чистотой.

Условия формирования границы $\text{Si} - \text{SiO}_2$ принципиально различны при прямом окислении и при осаждении слоя оксида. Поверхность кремниевой подложки в обычных условиях покрыта тонким слоем (до 30—70 Å) оксида, состав которого условно может быть вы-

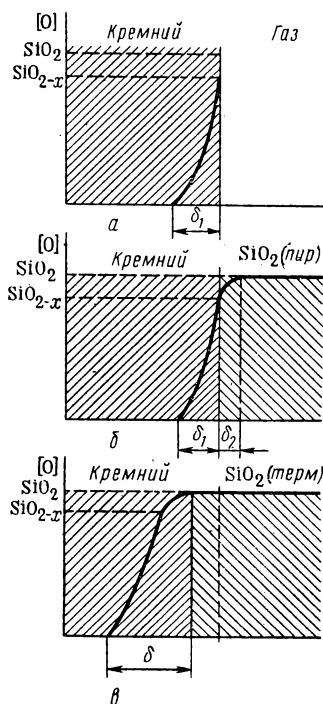
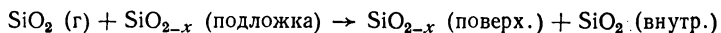


Рис. 62. Распределение концентрации кислорода в переходном слое на границе $\text{Si} - \text{SiO}_2$:

a — первичный хемосорбционный слой; b — пиролитическое осаждение SiO_2 ; c — термическое окисление

ражен SiO_{2-x} . Концентрация кислорода в этом слое падает (рис. 62, а) от SiO_{2-x} на поверхности кремния до нуля на глубине δ_1 . Распределение концентрации кислорода в пределах переходного слоя при осаждении слоя SiO_2 представлено на рис. 62, б. Наличие значительного количества кислородных вакансий в поверхностном слое SiO_{2-x} благоприятствует сращиванию осаждаемого окисла с подложкой по вакансионно-обменному механизму:



В процессе адгезионно-химического взаимодействия образуется новый переходный слой δ_2 , концентрация анионообразователя в котором изменяется от SiO_{2-x} до SiO_2 . Таким образом, общая толщина переходного слоя $\delta = \delta_1 + \delta_2$ определяет пространственно протяженную (хотя и весьма тонкую) область, в которой наблюдается непрерывный переход от чистого кремния до SiO_2^* .

Образование переходного слоя в процессе прямого термического (и анодного) окисления кремния представлено на рис. 62, в. Переходный слой формируется не на исходной поверхности подложки, а под ней за счет диффузионно-химических процессов; при этом граница раздела $\text{Si}-\text{SiO}_2$ продвигается в объем кристалла, в то время как при осаждении окисла из газовой фазы координата границы постоянна. Вследствие этого при термическом окислении формирование пограничного переходного слоя происходит в более «стерильных» условиях — во внутренних областях кристалла, а примеси, сорбированные исходной поверхностью подложки, кроме щелочных металлов, оттесняются в толщу оксида. Толщина переходного слоя между термическим окислом и подложкой значительно больше, чем при осаждении SiO_2 из газовой фазы. Поэтому различие коэффициентов термического расширения кремния и SiO_2 при прямом окислении не влияет на адгезию, поскольку термические напряжения постепенно гасятся в переходном слое. К тому же в пределах переходного слоя коэффициент линейного расширения непрерывно изменяется в соответствии с непрерывным изменением концентрации анионообразователя.

Кинетика и механизм термического окисления. Общий характер процесса термического оксидирования кремния может быть представлен кинетической кривой $d = f(\tau)$ при $T = \text{const}$, где d — толщина пленки оксида; τ — время (рис. 63). Условно кривая может быть разбита на четыре участка, для которых явный вид функции $d = f(\tau)$ различен. Участок I, соответствующий начальному периоду окисления, описывается линейной функцией $d = k\tau$. Скорость роста пленки на этом этапе постоянна и определяется стадией поверхностной реакции. В реальных условиях обычно эту стадию не наблюдают, поскольку поверхность кремния уже покрыта тонким плотным слоем оксида (см. рис. 62, а). По мере роста пленки все большую роль начинает играть диффузия окислителя к границе раздела $\text{Si}-\text{SiO}_2$. Поэтому на участке II линейная зависимость $d = k\tau$ сменяется линейно-параболической

* Подобные кинетически заторможенные системы находятся в стационарном состоянии и не являются равновесными.

$d^2 + cd = k\tau$ (c , k — константы), которая определяется конкуренцией поверхностной реакции и диффузии. Относительный вклад этих процессов на участке II определяется коэффициентом c . Преимущественно диффузионный контроль процесса оксидирования осуществляется на участке III, для которого кинетическая кривая отражается параболическим законом $d^2 = k\tau$, вытекающим из линейно-параболического при $c = 0$, т. е. при отсутствии вклада поверхностной реакции. При дальнейшем росте пленки диффузия кислорода через слой оксида затрудняется и скорость роста начинает убывать заметнее, чем на предыдущих участках. На участке IV кинетическая кривая приближается к некоторому предельному значению d_{\max} , характерному для данной

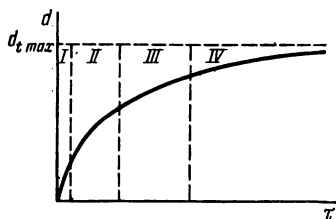


Рис. 63. Общий вид кинетической кривой термического окисления кремния при $T = \text{const}$

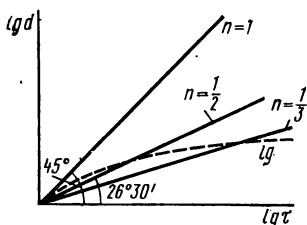


Рис. 64. Линейаризация кинетических кривых гермического окисления кремния

температуры, и параболический закон сменяется параболически-логарифмическим $d = k' \lg(1 + c_1\tau) + c_2\tau^{1/2}$, а затем логарифмическим законом $d = k' \lg(1 + c_1\tau)$ при $c_2 = 0$. Таким образом, термическое окисление кремния в технологически приемлемых интервалах температуры и времени выращивания в проточных системах приводит к образованию пленок предельной толщины. Так, при температуре порядка 1200°C невозможно получить термический SiO_2 на кремнии толщиной более примерно 1,5 мкм.

Все перечисленные зависимости, кроме чисто логарифмической, можно объединить степенной функцией вида $d = k\tau^n$. В самом деле, при $n = 1$ получаем линейную функцию $d = k\tau$, при $n = 1/2$ — параболическую $d = k\tau^{1/2}$ или $d^2 = k\tau$; при $1 > n > 1/2$ — линейно-параболическую. Если $n < 1/2$, то получается параболически-логарифмическая зависимость, причем чем меньше показатель степени, тем больше вклад логарифмического закона. В пределе при $n = 0$ получаем $d = k = d_{\max}$, т. е. прямую, параллельную оси абсцисс, определяющую предельную толщину, к которой приближается кинетическая кривая. Степенную функцию удобно линейаризовать в координатах $\lg d$ — $\lg \tau$. Логарифмируя, получим

$$\ln d = n \lg \tau + \lg k. \quad (13.1)$$

На рис. 64 представлены различные виды кинетической зависимости в координатах $\lg d$ — $\lg \tau$. При этом если выбрать одинаковый мас-

штаб по осям $\lg d$ и $\lg \tau$, то линейная зависимость описывается прямой, направленной под углом 45° к оси абсцисс ($\lg d / \lg \tau = n = \operatorname{tg} 45^\circ = 1$), параболическая зависимость изображается прямой, наклоненной к оси $\lg \tau$ под углом $\operatorname{arctg} 1/2 \approx 26^\circ 30'$. Линейно-параболической зависимости отвечает кривая с углом наклона, промежуточным между 45 и $26^\circ 30'$. Кривая, отвечающая логарифмическому закону, в этих

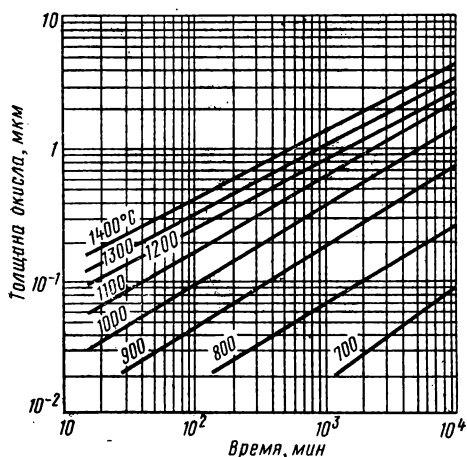


Рис. 65. Изотермы термического окисления кремния в сухом кислороде при $P_{O_2} = 1$ атм

координатах не линейизуется (пунктир на рис. 64). Интервалы толщин окисла и времени, отвечающие смене закономерностей роста, зависят от температуры, поскольку последняя определяет и энергетику поверхностной реакции, и коэффициент диффузии кислорода в оксиде. Изотермы окисления кремния в атмосфере сухого O_2 и водяного пара представлены на рис. 65, 66.

Энергия активации процесса термического окисления, определяющая температурную зависимость скорости, является эффективной характеристикой реакции. Реально окислирование протекает очень сложным об-

разом, через ряд последовательных и параллельных стадий взаимодействия. Формально температурная зависимость скорости реакции описывается уравнением Аррениуса

$$k = k_0 \exp \left(- \frac{E_a}{kT} \right), \quad (13.2)$$

которое линейизуется в полулогарифмических координатах $\lg k$ — $1/T$:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E_a}{4,575} \cdot \frac{1}{T}. \quad (13.3)$$

Точный физический смысл констант k_0 и E_a (энергия активации) можно раскрыть только для реакций, идущих в одну стадию. В действительности же эти константы, относящиеся к формально-кинетическому описанию системы, позволяют судить лишь приближенно о преобладающем механизме контроля реакции. В зависимости от условий окисления кремния величины k_0 и E_a могут изменяться. Например, при окислении в сухом кислороде при 1000 — 1100°C рост пленки SiO_2 определяется уравнением

$$d^2 = 4,84 \cdot 10^9 \tau \exp \left(- \frac{32200}{RT} \right), \quad (13.4)$$

а в водяном паре при тех же температурах

$$d^2 = 3,35 \cdot 10^9 \tau \exp \left(- \frac{23\,000}{RT} \right). \quad (13.5)$$

Величина энергии активации заметно зависит от состояния исходной поверхности кремния и наличия на ней хемосорбированных примесей того или иного типа. Так, показано, что энергия активации окисления кремния в сухом кислороде зависит от содержания сорбированных «ионов» натрия на поверхности и может меняться от 118,7 кДж/моль (28,4 ккал/моль) до 263,3 кДж/моль (63 ккал/моль). По эффективной энергии активации можно условно сделать вывод о наиболее медленно протекающей (контролирующей) стадии процесса. При этом интервал 40—120 кДж/моль (10—30 ккал/моль) характеризует преимущественно диффузионный контроль, интервал 280—400 кДж/моль (70—100 ккал/моль) определяет преобладание поверхностной реакции, а промежуточные значения энергии активации отвечают смешанному контролю.

Физико-химические процессы на кремниевом аноде. Процесс анодного оксидирования возможен тогда, когда продукты окисления не удаляются с поверхности электрода растворением в электролите. Пассивация поверхности происходит, если образующийся оксид формируется в виде плотной малопористой пленки, достаточно прочно связанной с поверхностью подложки. Это явление наблюдается только тогда, когда электрод выступает в качестве активного компонента электрохимического взаимодействия. В присутствии кислорода поверхность кремния уже покрыта тонким оксидным слоем. Эта хемосорбционная пленка служит барьером для диффузии кислорода и предохраняет кремний от полного окисления при комнатной температуре. Преодоление этого барьера возможно или термическим путем, поскольку коэффициент диффузии экспоненциально растет с температурой, или созданием в окисле электрического поля. Одним из путей полевого ускорения диффузии и является анодное оксидирование кремния.

Падение потенциала на границе электрод—раствор обусловлено тремя областями: областью пространственного заряда в приповерхностном слое электрода, плотной частью двойного электрического слоя (ДЭС) в электролите (слой Гельмгольца) и диффузионной частью ДЭС

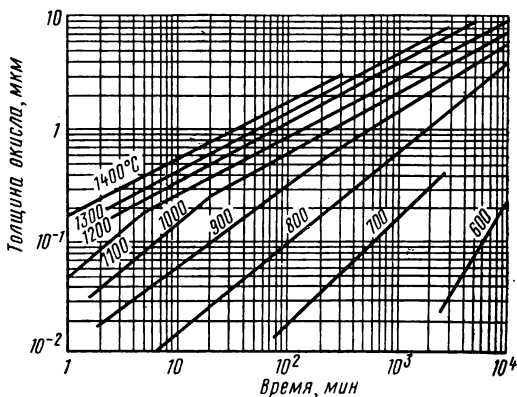


Рис. 66. Изотермы термического окисления кремния в водяном паре при $P_{H_2O} = 1$ атм

(слой Гуи). Иногда падением потенциала в отдельных областях можно пренебречь. Так, для металлических электродов (с высокой концентрацией электронов) можно не учитывать влияние пространственного заряда, а рассматривать лишь строение ДЭС и его влияние на электродный потенциал. Для полупроводников заметный вклад в величину электродного потенциала дает пространственный заряд вблизи поверхности материала. Электрохимическое поведение кремния осложнено трудностями достижения равновесного потенциала как за счет малых токов обмена на границе полупроводник — электролит, обусловленных высоким сопротивлением материала, так и вследствие склонности кремния к пассивации. Обычно в растворе устанавливается так называемый стационарный потенциал, величина которого смещена в положительную сторону относительно равновесного значения.

Сродство поверхности кремния к кислороду и связанная с этим склонность к формированию тонких оксидных пассивирующих покрытий позволяют при определенных условиях сместить процесс, протекающий на границе кремний—электролит в сторону образования более толстого слоя оксида. Это обычно достигается подачей на кремниевый электрод высокого положительного потенциала. Катодом при этом может служить любой инертный в данном электролите металл (платина, тантал и т. п.). На практике невозможно получить анодные окисные пленки толще нескольких тысяч ангстрем. Это обусловлено тем, что предельный потенциал, достигаемый в процессе анодного окисления кремния, определяется электрической прочностью оксида. Кроме того, задаваемая величина тока, определяющая скорость роста оксида, также должна быть ограничена, поскольку в противном случае возможен сильный разогрев электролита, кремниевого анода, что делает процесс неуправляемым и сильно ухудшает качество образующейся пленки.

Процесс анодного окислирования осуществляют в трех режимах: при условии постоянства тока, протекающего через ячейку (гальваностатический режим $i = \text{const}$), при постоянстве клеммного напряжения (потенциостатический режим, $U = \text{const}$) и в комбинированном режиме (совокупность первых двух). Рассмотрим основные кинетические закономерности формирования оксида в каждом из этих режимов.

В гальваностатическом режиме основной кинетической закономерностью служит зависимость напряжения от времени анодирования (рис. 67). Поскольку пленка SiO_2 обладает высоким сопротивлением, то уже при ее толщине порядка 300—400 Å свойства кремниевой подложки практически не влияют на кинетику дальнейшего окислирования. Для соблюдения условия постоянства тока необходимо непрерывное возрастание напряжения, пропорциональное толщине пленки. Чем больше плотность тока, тем выше скорость окислирования, определяемая углом наклона кривой $U = f(\tau)$ на линейном ее участке. Зависимость $d = f(U)$ для данного электролита представляет собой одну и ту же прямую при любой плотности тока. Угол наклона этой прямой является характеристикой данной пленки, полученной в данном электролите (обратная величина $V/\text{Å}$ представляет

собой электрическую прочность сформированного оксида), и косвенно характеризует электролит.

Каждую из кривых, представленных на рис. 67, условно можно разбить на три участка: начальный (I), линейный (II) и предельного насыщения (III). На участке I происходит зарождение анодного оксида, и кинетика роста здесь существенно зависит от свойств кремниевой подложки. Когда преобладающим становится вклад оксида (при его достаточной толщине), меняется характер дальнейшего течения процесса, и зависимость $U = f(\tau)$ определяется лишь приростом толщины оксида во времени. Поэтому на участке (II), когда скорость роста постоянна, эта зависимость линейна, а на участке (III) начинают действовать диффузионные ограничения, толщина оксида достигает предельного значения и дальнейший рост потенциала также прекращается. С формально-кинетической точки зрения скорость роста пленки $dx/d\tau$, пропорциональная при условии $i = \text{const}$ скорости роста напряжения $dU/d\tau$, описывается выражением (если принять поле внутри оксида постоянным)

$$E \frac{dx}{d\tau} = \frac{dU}{d\tau} = \frac{jEM}{zF\rho}, \quad (13.6)$$

где E — электрическое поле в оксиде; j — плотность ионного тока; M — число молей оксида; z — степень окисления кремния в оксиде; F — число Фарадея; ρ — плотность оксида.

Уравнение (13.6) выведено в предположении полного использования тока. Реально же выход по току не превышает 1—2%. Обычно оптимальные плотности тока при анодном окислении кремния составляют 3—15 мА/см². Достижимые при этом скорости роста пленки SiO₂ в различных электролитах составляют от 30 до 150 Å/мин.

Если осуществлять процесс анодного окисления при условии $U = \text{const}$ (в потенциостатическом режиме), то основная кинетическая зависимость отражается так называемой кривой спада тока (рис. 68). Падение тока при постоянстве клеммного напряжения обусловлено возрастанием сопротивления растущей пленки SiO₂. На начальном участке ток падает резко, затем на кривой наблюдается область, для которой справедливо соотношение $i\tau = \text{const}$ (на этом участке кривую спада тока условно можно представить гиперболой, причем оси координат являются ее асимптотами). Наконец, третий — диффузионный участок характеризуется очень медленным спадом тока с течением времени. Потенциостатические кривые можно регистрировать двумя способами: измерением падения тока, задавая начальный высокий потенциал на исходной автоокисленной поверхности кремния, или снятием этой же зависимости после формирования на поверхности кремния слоя анодного оксида достаточной толщины. Первый

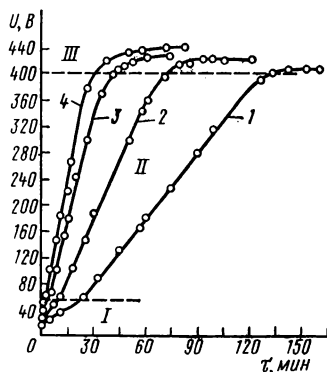


Рис. 67. Типичный вид кинетических кривых при анодном окислении кремния в гальваностатическом режиме:

1 — 5 мА/см²; 2 — 10 мА/см²; 3 — 15 мА/см²; 4 — 20 мА/см²

способ представляет чисто теоретический интерес, поскольку в начальный момент окисления возникают значительные плотности тока, что приводит к образованию рыхлого, пористого окисла, разогреву и разложению электролита и другим нежелательным явлениям, отрицательно сказывающимся на качестве анодного оксида. Используют его, если возникает необходимость исследования влияния на кинетику анодного процесса свойств кремния (тип проводимости, сопротивление, характер обработки поверхности и т. п.). Во втором же способе падение плотности тока осуществляется через слой оксида и обусловлено полностью свойствами последнего. При этом наряду с ростом общей массы оксида происходит заполнение пор и уплотнение структуры пленки.

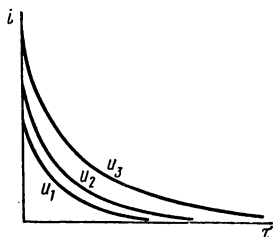


Рис. 68. Типичный вид кинетических кривых при анодном окислении кремния в потенциостатическом режиме ($U_1 < U_2 < U_3 = \text{const}$)

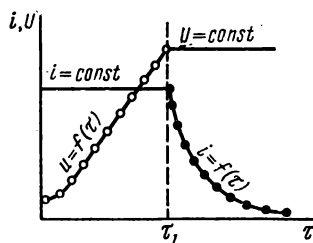


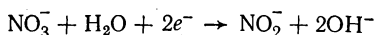
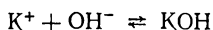
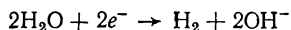
Рис. 69. Кинетические кривые анодного окисления в комбинированном режиме

На явлении уплотнения пленки основано использование так называемого комбинированного режима анодного окисления. Сущность его заключается в том, что на первом этапе пленку формируют в гальваностатическом режиме до определенного, заранее выбранного значения потенциала (обязательно ниже его предельного значения для данного электролита), а затем, поддерживая достигнутый потенциал постоянным, продолжают анодное окисление в режиме спада тока (рис. 69). При этой последовательности режимов окисления наблюдаются наиболее благоприятные условия как на начальной стадии зарождения окисной пленки, так и на конечном этапе при ее доуплотнении. Общая толщина полученного таким путем оксида определяется, главным образом, гальваностатическим участком, поэтому, изменяя время τ_1 (рис. 69), можно легко задавать необходимую толщину анодного оксидного покрытия (с учетом предельного характера гальваностатических кривых).

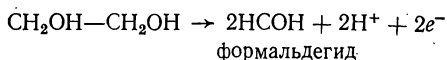
В каком бы режиме ни осуществлялось анодное окисление кремния, выход по току неизменно остается очень малым (не более 1—2%), что обусловлено протеканием ряда побочных процессов (разложение электролита, выделение кислорода и т. п.), а также малой величиной ионного тока.

В качестве источника активного кислорода могут выступать три компонента раствора электролита: вода (в виде примеси или как составная часть), кислородсодержащая солевая добавка и органический

растворитель (спирты, N-метилацетамид и т. п.). Если обозначить через α , β , γ относительный вклад соли, воды и растворителя в качестве источника кислорода, то можно записать $\alpha + \beta + \gamma = 1$. Соль и вода — основные поставщики кислорода, а вклад органического растворителя незначителен ($\alpha + \beta \gg \gamma$). Однако анодное окисление успешно протекает и в обезвоженных органических растворителях с солевыми добавками. В этом случае основным источником кислорода следует считать соль. Как и в любой электрохимической системе, при анодном окислении кремния протекающие процессы могут быть представлены в виде анодных и катодных полуреакций. Катодные полуреакции в различных электролитах сходны между собой — в результате их на инертном металлическом электроде выделяется водород:



Анодные полуреакции формально сводятся к двум процессам: окислению кремния водой и разложению электролита:



Этиленгликоль и N-метилацетамид чаще всего применяются в качестве органических растворителей для приготовления электролитов при анодном окислении кремния. Кроме них иногда применяют и другие вещества с различными солевыми добавками. Несмотря на то что подбор электролитов осуществляется эмпирически, можно сформулировать ряд общих требований к их компонентам. Во-первых, органический растворитель должен обладать достаточно высокой диэлектрической проницаемостью, что позволяет проводить процесс анодирования при высоких напряжениях без разрушения электролита. Во-вторых, он должен быть достаточно полярным, чтобы обеспечить требуемую растворимость солевых добавок. В-третьих, вводимая в электролит соль не только должна увеличивать электропроводность раствора, но и содержать в своем составе кислород.

Свойства оксидных пленок. Свойства оксидных пленок на кремнии варьируются в довольно широких пределах в зависимости от способа получения. В табл. 3 сопоставлены некоторые физико-химические характеристики стеклообразных окисных пленок на кремнии, полученных в различных условиях.

Методы исследования свойств оксидных покрытий на кремнии.
Определение толщины. Измерение толщины относительно тонкой пленки сопряжено с трудностями и требует применения специальных методов. Наиболее прост в исполнении метод цветowych оттенков Ньютона, основанный на наблюдении интерференционных цветов в отраженном свете, которые обусловлены двойным отражением и

Свойства оксидных пленок на кремнии, полученных различными методами

Метод	Плотность, г/см ³	Показатель преломления	Удельное сопротивление, Ом·см.	Диэлектрическая прочность, В/см	Диэлектрическая постоянная (300 К)
Термическое окисление:					
водяной пар (1 атм)	2,00—2,20	1,45—1,46	10 ¹⁵ —10 ¹⁷	(7÷9)·10 ⁶	3,2 (10 кГц)
сухой кислород	2,24—2,27	1,460—1,466	3·10 ¹⁵ —2·10 ¹⁶	2·10 ⁶	3,4 (10 кГц)
влажный кислород	2,18—2,21	1,435—1,458	—	—	3,82 (1МГц)
Анодное окисление:					
влажное	1,80	1,32—1,49	10 ¹² —10 ¹⁶	(5,2÷20)·10 ⁶	—
сухое	—	1,46—1,47	10 ¹⁴	(7÷10)·10 ⁶	3,8 (1МГц)
Гидролиз SiCl ₄ при высоких температурах	2,3	1,460—1,465	(7÷8)·10 ¹⁴	(5÷6)·10 ⁶	3,54 (1МГц)
Кварц (для сравнения)	2,20	1,458—1,460	10 ¹⁵ —10 ¹⁶	(1÷5)·10 ⁶	3,78 (1МГц)

преломлением белого света, проходящего через прозрачную пленку и отражающегося от непрозрачной подложки. При этом за счет разности хода лучей возникает интерференция, и поэтому тонкие прозрачные пленки кажутся в отраженном свете окрашенными. Цветность их зависит только от толщины и показателя преломления:

$$\Delta = 2nd \sin \alpha, \quad (13.7)$$

где Δ — разность хода лучей; n — показатель преломления пленки; α — угол отражения; d — толщина пленки. Если наблюдение отраженного света производить под прямым углом к поверхности пленки, то $\Delta = 2nd$. Отсюда, зная показатель преломления материала, легко определить толщину на основании цвета пленки. Для SiO_2 $d = \Delta/3$, так как $n = 1,5$.

Зависимость толщины пленки от наблюдаемого цвета (при перпендикулярном освещении образца) приведена в табл. 4 приложения. Цветовые оттенки в табл. 4 приложения повторяются примерно через каждые 0,22 мкм, проходя весь спектр от фиолетового к красному краю. Поэтому для однозначного определения толщины необходимо знать порядок интерференции, т. е. какое по счету повторение цветов наблюдается. Для определения порядка интерференции на окисленную пластину осторожно наносят каплю плавиковой кислоты. При этом в оксиде вытраивается лунка до поверхности кремния. По периферии этой лунки наблюдается ряд колец. Количество темных красно-фиолетовых колец и определяет порядок интерференции. Например, зеленый цвет оксида на четвертом кольце (полностью выявлены три кольца) соответствует толщине 0,72 мкм, а на втором кольце (полностью выявлено одно кольцо) — толщине 0,33 мкм. Этот простой, не требующий оборудования метод позволяет определить толщину окисла с погрешностью 5—10%. С увеличением толщины пленки погрешность возрастает.

Достаточно прост и инструментальный метод определения толщины оксида при помощи микроинтерферометра МИИ-4. Он позволяет измерять толщину пленок SiO_2 до 20÷30 мкм, в то время как методом цветовых оттенков нельзя определять толщину свыше 1,0 мкм, когда цветность практически пропадает. Сущность последнего метода заключается в измерении высоты «ступеньки» после стравливания окисла с части пластины. При наблюдении ступеньки в поле зрения микроинтерферометра на фоне поверхности видны серии интерференционных полос, которые претерпевают излом на ступеньке. Толщина пленки пропорциональна сдвигу интерференционных полос одного порядка:

$$d = (\Delta x / x) (\lambda / 2), \quad (13.8)$$

где Δx — сдвиг центральной полосы (в относительных единицах); x — расстояние между соседними интерференционными полосами (в относительных единицах); λ — длина волны середины видимого спектра (0,55 мкм); $\lambda/2 = 0,27$ мкм соответствует сдвигу полос на ступеньке, высота которой соответствует расстоянию между соседними интерференционными полосами (в белом свете). Погрешность измерения толщины данным методом составляет примерно $\pm 300 \text{ \AA}$.

Изучение пористости пленок SiO_2 на кремнии. Пленки SiO_2 , используемые в технологии полупроводниковых приборов, не должны содержать сквозных пор. Неудовлетворительная сплошность пленок часто является причиной технологического брака. Макродефекты структуры пленки обычно представляют собой поры, образующиеся при несовершенном росте окисла, границы кристаллов (если стеклообразная пленка склонна к рекристаллизации); микротрещины, формирующиеся из-за несоответствия коэффициентов термического расширения подложки и пленки. Последние два вида макродефектов встречаются на относительно толстых пленках и могут быть устранены изменением технологического режима. Причиной порообразования могут быть определенные виды загрязнений и структурных дефектов на исходной поверхности кремния. Часто поры могут образовываться за счет окклюзии (захвата) газов, а также при слиянии точечных дефектов (вакансий) в кластеры. Наличие пор в значительной мере осложняет использование оксидной пленки в качестве маскирующего покрытия (поскольку поры являются каналами диффузии) и для изоляции (вследствие возможных замыканий алюминиевой разводки на тело прибора). Как пассивирующее покрытие пленка также непригодна, потому что при этом не обеспечивается герметичность структуры.

Для определения пористости оксидного покрытия на кремнии обычно пользуются методом хлорного травления, в основу которого положено взаимодействие кремния с сухим хлором при высоких температурах. Оксидная пленка в этих условиях стабильна. Поэтому воздействие хлора на кремний возможно только в местах присутствия сквозных пор в оксиде. Микроскопическое исследование после хлорного травления позволяет установить не только общее количество пор, их концентрацию, но и распределение дефектов по поверхности, а также проследить взаимосвязь процесса порообразования со структурой подложки. Чувствительность метода хлорного травления зависит от температуры, времени травления и размеров пор. Последние должны обеспечивать возможность диффузии газообразного галогена к незащищенной поверхности кремния. Данным методом нельзя установить наличие несквозных или субмикроскопических пор. Режим травления (температура и время) может быть выбран по данным табл. 4.

Таблица 4

Количество дефектов, выявляемых методом хлорного травления в зависимости от температуры и времени травления (толщина SiO_2 0,6 мкм)

Температура, °C	Время травления, мин	Плотность дефектов, см ⁻²	Температура, °C	Время травления, мин	Плотность дефектов, см ⁻²
500	15	0	1000	5	15 ± 3
750	15	1	1000	10	20 ± 4
900	15	5 ± 1	1000	15	24 ± 4
1000	1	9 ± 3	1000	30	21 ± 4

С ростом температуры количество выявленных дефектов резко возрастает, а при оптимальной температуре 1000°C достаточно выдержки 15 мин для определения максимального количества дефектов.

Помимо хлорного травления иногда используют электрохимический метод. На окисную пленку наносят каплю водного раствора KCl. Между подложкой и платиновой иглой, введенной в каплю, создают разность потенциалов, причем пластина кремния является катодом (—) (рис. 70). При этой полярности в местах кремниевой пластины, не защищенных оксидной пленкой, наблюдается выделение пузырьков водорода, по расположению которых на поверхности судят о количестве и распределении пор.

Данным методом можно оценить общую площадь сквозных пор, а также получить информацию о наличии несквозных пор. Величина тока в цепи, в которую включен беспористый окисел, скачкообразно изменяется от нуля до максимума при некотором критическом напряжении ($U_{кр}$), которое определяется электрической прочностью окисла и его толщиной. Если в окисле существуют несквозные поры, то пороговое напряжение пробоя снижается. При наличии сквозных дефектов с увеличением напряжения на ячейке ток плавно возрастает, а его величина при данном напряжении пропорциональна общей площади пор. Метод пригоден для экспресс-контроля сплошности окисла.

Электрические свойства. Одними из важнейших параметров тонких оксидных пленок на кремнии являются поверхностный заряд Q_{ss} , плотность поверхностных состояний N_{ss} (ss — surface states), а также величина объемного заряда Q_V и его плотность N_V . Последние две величины определяются в основном состоянием самого окисла, его дефектностью и наличием примесей в его объеме. Величины Q_{ss} и N_{ss} характеризуют границу раздела Si — SiO₂. Поверхностный заряд и его стабильность влияют на электрические свойства структуры Si — SiO₂ особенно заметно при изготовлении полевых транзисторов и интегральных схем (МОП-структур). Для понимания явлений, возникающих на границе Si — SiO₂, рассмотрим изменение состояния поверхности полупроводника во внешнем электрическом поле (*эффект поля*).

В идеальном случае энергетическое состояние носителей тока на поверхности и в объеме полупроводника одинаково, что согласно зонной модели эквивалентно отсутствию изгиба энергетических зон в приповерхностной области (рис. 71, а)*. После приложения внешнего поля с плюсом на металлическом электроде и минусом на кремнии n -типа электроны из объема подтягиваются к поверхности, их поверхностная концентрация увеличивается, и в поверхностном слое возникает отри-

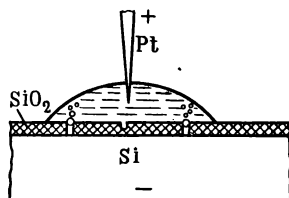


Рис. 70. Определение пористости окисла электрохимическим способом

* Вблизи реальной поверхности полупроводника за счет так называемых поверхностных состояний наблюдаются изменение энергетического состояния носителей и искривление зон даже в отсутствие внешнего поля.

пательный объемный заряд. Это обуславливает появление вторичного электрического поля, напряженность которого максимальна на поверхности и падает до нуля в объеме. Потенциальная энергия электронов изменяется, что равносильно изгибу зон (рис. 71, б). При этом на поверхности возникает обогащенный электронами слой. Если прикладываемое поле достаточно велико для того, чтобы произошло пересечение дна зоны проводимости с уровнем Ферми, то на поверхности наблюдается электронное вырождение.

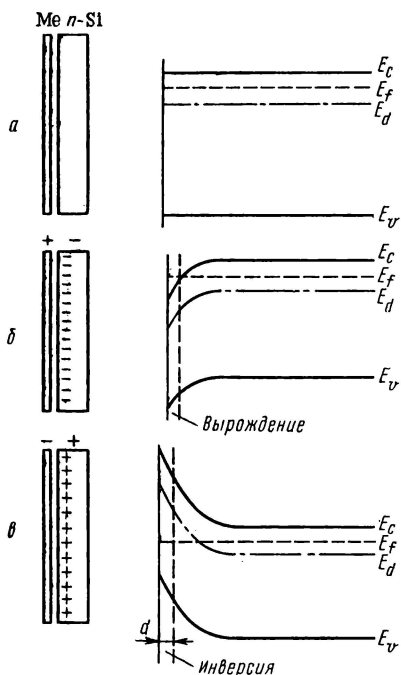


Рис. 71. Структура зон у поверхности кремния n-типа:

а — граница раздела кремний—вакуум при условии плоских зон (поверхностные состояния отсутствуют); б — изгиб зон при обогащении поверхностного слоя кремния основными носителями; в — изгиб зон при обеднении поверхности кремния основными носителями

При перемене полярности электроны уходят с поверхности в глубь кристалла, возникает обедненный приповерхностный слой, что соответствует изгибу энергетических зон вверх (рис. 71, в). При этом на

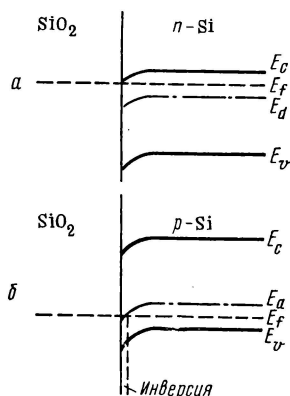


Рис. 72. Изгиб зон на границе окисла с кремнием n-типа (а) и p-типа (б)

определенном расстоянии d от поверхности уровень Ферми проходит посередине запрещенной зоны, что характерно для собственного полупроводника. На расстоянии d концентрации электронов и дырок равны, и эта граница представляет собой физический $p-n$ -переход, который исчезает при снятии поля. Таким образом, поверхность приобретает проводимость p -типа (за счет обеднения электронами), в то время как объем сохраняет проводимость n -типа. Это явление называется инверсией проводимости, а слой d — инверсионным или обогащенным слоем.

Рассмотрим изменение зарядового состояния поверхности кремния n -типа, покрытого слоем термически выращенного SiO_2 . Окисел, прилегающий к границе раздела $\text{Si}-\text{SiO}_2$, сильно дефектен по кислороду, причем концентрация кислородных вакансий достаточно резко убывает к поверхности окисла. Поскольку с кислородными вакансиями ассоциирован положительный заряд, максимальный у границы раздела, то наблюдается обогащение электронами приповерхностного слоя кремния. Это обогащение приводит к изгибу энергетических зон вниз (рис. 72, а) даже при отсутствии внешнего поля. Поскольку пространственный заряд сконцентрирован в очень небольшом слое вблизи границы $\text{Si}-\text{SiO}_2$, то возникающее при этом собственное электрическое поле весьма значительно, что и приводит к сильному искривлению зон в приповерхностном слое полупроводника. Обычно до n -вырождения дело не доходит, но при наличии в окисле значительного количества положительных ионов примеси (особенно щелочных металлов) искривление зон настолько велико, что иногда может наблюдаться металлизация поверхности. Это, в частности, является причиной тангенциальных (поверхностных) утечек в полупроводниковых приборах.

Для полупроводника p -типа, покрытого слоем термического окисла, энергетические зоны также изгибаются вниз вследствие обеднения поверхности дырками (что эквивалентно обогащению поверхности электронами), и в приповерхностном слое может возникнуть инверсионный слой n -типа (рис. 72, б). Изучение изгиба энергетических зон и области пространственного заряда удобно проводить на МОП-структурах (металл—оксид—полупроводник), представляющих собой конденсатор, одной из обкладок которого служит металлический электрод, напыленный на поверхность окисла, другой — полупроводниковая подложка, а слой SiO_2 служит диэлектриком. Емкость МОП-конденсатора зависит от полярности и величины приложенного внешнего напряжения, поскольку первоначально существующий в системе изгиб зон может при этом увеличиваться или уменьшаться.

Рассмотрим три основных состояния МОП-структуры под действием внешнего поля: обогащение поверхностного слоя, обеднение его и инверсию знака носителей. Проследим изменение емкости МОП-конденсатора для этих состояний в функции приложенного напряжения. Такая зависимость называется динамической вольт-емкостной характеристикой ($C-V$ -кривая).

Для кремния n -типа (рис. 73, а) положительное смещение на металлическом электроде приводит к возникновению тонкого обогащенного электронами (вплоть до вырождения) приповерхностного слоя в кремнии. Область пространственного заряда в полупроводнике очень узка, емкость МОП-конденсатора максимальна и практически не зависит от величины положительного потенциала (область I). В условиях обогащения, таким образом,

$$C = C_0 = \epsilon_{\text{SiO}_2} / d_{\text{SiO}_2}, \quad (13.9)$$

где ϵ_{SiO_2} — диэлектрическая проницаемость; d_{SiO_2} — толщина оксидного

слоя. Обе обкладки конденсатора можно рассматривать как металлические.

С приложением небольшого отрицательного смещения на металлическом электроде наступает обеднение приповерхностного слоя носителями за счет отталкивания электронов в глубь полупроводника, область пространственного заряда расширяется, и емкость МОП-конденсатора падает (область II). В этом случае структуру можно рассматривать как два последовательно соединенных конденсатора. Емкость первого из них определяется слоем диэлектрика и постоянна ($C_0 = \epsilon_{\text{SiO}_2}/d_{\text{SiO}_2}$), а емкость второго все время уменьшается и зависит от диэлектрической проницаемости кремния ϵ_{Si} и изменяющейся толщины области пространственного заряда d в нем:

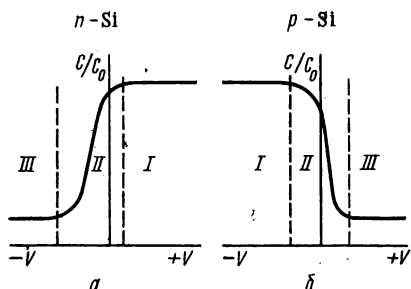


Рис. 73. Вольт-емкостная характеристика МОП-структуры при отсутствии поверхностных состояний (теоретическая кривая):

a — для кремния *n*-типа; *б* — для кремния *p*-типа; *I* — обогащение; *II* — обеднение; *III* — инверсия

$$C_{\text{Si}} = \epsilon_{\text{Si}} / d. \quad (13.10)$$

Общая емкость при этом равна

$$C = \frac{C_0 C_{\text{Si}}}{C_0 + C_{\text{Si}}} \quad \text{или} \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_{\text{Si}}}. \quad (13.11)$$

При увеличении отрицательного смещения область объемного заряда, расширяясь, достигает максимальной толщины, возникает инверсионный слой, обогащенный дырками (неосновными носителями). Толщина этого слоя практически не зависит от величины приложенного отрицательного смещения, поэтому емкость МОП-конденсатора в области инверсии также постоянна, как и в области обогащения, но имеет меньшую величину, так как расстояние между обкладками конденсатора равно сумме толщины окисла d_{SiO_2} и максимальной толщины области пространственного заряда d_{max} (область III).

Качественно аналогичные процессы наблюдаются при изучении $C - V$ -характеристик МОП-структур на основе кремния *p*-типа (рис. 73, б). Разница заключается лишь в том, что обогащенная дырками область с максимальной емкостью наблюдается при отрицательном смещении на металлическом электроде, а область обеднения и инверсионная зона с электронной проводимостью — при положительном. Если бы в пограничном слое не существовала область пространственного заряда, генерируемая вакансиями в окисле, тогда в отсутствие смещения не наблюдался бы изгиб зон в пограничной области кремния (условие плоских зон). Это соответствует идеализированному случаю контакта бездефектного SiO_2 с кремнием, не содержащим по-

верхностных состояний. Именно при условии плоских зон в МОП-конденсаторе (в отсутствие смещения) и рассчитывается так называемая теоретическая $C - V$ -кривая. Емкость МОП-структуры определяется выражением (13.11). В области обогащения $C_0 \ll C_{Si}$ и выражение (13.11) переходит в (13.9), т. е. емкость системы максимальна и практически полностью зависит от диэлектрических свойств SiO_2 . При инверсии, когда толщина слоя пространственного заряда в кремнии наибольшая, соблюдается условие $C_{Si} \ll C_0$ и выражение (13.11) трансформируется в (13.10), т. е. общая емкость минимальна и определяется, главным образом, емкостью области пространственного заряда в кремнии. В средней части $C - V$ -кривой (при обеднении поверхностного слоя) емкость МОП-структуры определяется из выражения

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \left[\frac{2\epsilon_{SiO_2}^2 (V - \varphi_{мп})}{N_d \epsilon_{Si} d_{SiO_2}^2} \right]^{1/2}}, \quad (13.12)$$

где C — фактическая емкость (функция); C_0 — максимальная емкость при обогащении ($C_0 = \epsilon_{SiO_2}/d_{SiO_2}$); ϵ_{SiO_2} и ϵ_{Si} — диэлектрические постоянные; V — приложенное смещение (аргумент); $\varphi_{мп}$ — контактная разность потенциалов в системе; N_d — концентрация доноров в кремнии; d_{SiO_2} — толщина слоя окисла.

В реальном случае изгиб зон в полупроводнике при отсутствии смещения может определяться не только кислородными вакансиями в окисле, но и положительными ионами примеси в нем. Поэтому экспериментально полученная $C - V$ -кривая смещена относительно теоретической в сторону отрицательных значений потенциала, т. е. для обеспечения условия плоских зон необходимо приложить дополнительное отрицательное смещение, компенсирующее положительный изгибающий зоны заряд в окисле (рис. 74). Величина этого смещения ΔV_{FB} (flat bands — плоские зоны) позволяет оценить суммарный положительный заряд Q_{ss} на границе раздела $Si - SiO_2$:

$$\Delta V_{FB} = \frac{Q_{ss}}{C_0} + \varphi_{мп}. \quad (13.13)$$

Пренебрегая значением контактной разности потенциалов, получим

$$Q_{ss} = \Delta V_{FB} C_0. \quad (13.14)$$

Для определения плотности поверхностных состояний N_{ss} используется соотношение

$$N_{ss} = Q_{ss}/eS, \quad (13.15)$$

где e — элементарный электрический заряд; S — площадь металлического контакта.

$C - V$ -Кривые могут быть получены лишь при достаточно высокой частоте сигнала, когда период колебаний намного меньше времени жизни неосновных носителей в инверсионном слое. Для кремния это условие соблюдается при частотах, превышающих примерно

100 кГц. При меньших частотах за счет рекомбинации неосновных носителей инверсионный слой не образуется, и емкость МОП-конденсатора при этом так же, как и при обогащении, определяется слоем диэлектрика (рис. 75, кривая 1). Характер изменения емкости в области обогащения и обеднения одинаков при измерении на высоких и низких частотах. Условия, препятствующие образованию инверсионного слоя, возможны и при неудовлетворительном качестве окисла, когда через слой диэлектрика возможен поток электронов от

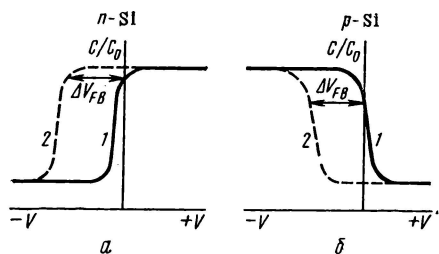


Рис. 74. Смещение экспериментальной $C-V$ -кривой МОП-структуры (2) относительно теоретической (1), обусловленное влиянием поверхностных состояний:

a — для кремния n -типа; b — для кремния p -типа

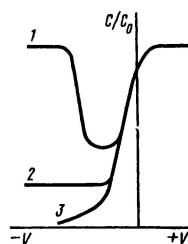


Рис. 75. $C-V$ -кривые МОП-структуры (кремний n -типа):

1 — измерение на низких частотах; 2 — на высоких частотах; 3 — при наличии значительных утечек тока через окисел

металлического контакта (значительные токи утечки). Эти электроны, попадая в полупроводник, способствуют расширению области пространственного заряда в кремнии, в результате чего емкость при увеличении отрицательного смещения (для n -Si) все время уменьшается (рис. 75, кривая 3).

Для четкого и полного выявления $C-V$ -кривой необходимо соблюдать ряд условий. Чем выше концентрации носителей в кремневой подложке (чем меньше ее сопротивление), тем более тонким должен быть слой диэлектрика. Так, с использованием кремния, сопротивление которого порядка $1-4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, максимальная толщина слоя SiO_2 не должна превышать $0,15 \div 0,20 \text{ мкм}$. В противном случае невозможно наблюдать область обеднения и инверсии на $C-V$ -характеристике. Если желательно исследовать свойства более толстых пленок SiO_2 (до $0,5 \text{ мкм}$), то необходимо в качестве подложки использовать кремний с высоким удельным сопротивлением ($100-200 \text{ Ом} \cdot \text{см}$).

Помимо величин заряда Q_{ss} и плотности поверхностных состояний N_{ss} для технологии приборов большое значение имеет и стабильность этих параметров при термополевом ($T-E$) воздействии, т. е. при отжиге с одновременным приложением смещения. Оценка стабильности заряда производится на основании повторного снятия $C-V$ -кривой МОП-структуры после ее выдержки при $150-200^\circ\text{C}$

под положительным потенциалом на металлическом электроде порядка $15 \div 30$ В (в зависимости от толщины окисла). Этот режим моделирует реальные условия эксплуатации МОП-структуры. При работе прибор может разогреваться как за счет собственного джоулева тепла, так и за счет внешней среды, а полярность сигнала при эксплуатации также соответствует режиму испытания.

После термополевого воздействия наблюдается сдвиг $C-V$ -характеристики вправо от исходной (для кремния n -типа) (рис. 76). Величина ΔV_{FB}^+ определяет заряд Q'_{ss} и плотность поверхностных состояний N'_{ss} после термополевого воздействия. Разность $\Delta V_{FB} - \Delta V_{FB}^+$ и является мерой стабильности заряда в МОП-структуре и определяет воспроизводимость параметров при эксплуатации. Причины термополевой нестабильности системы металл—окисел—полупроводник связаны с дрейфом и перераспределением носителей заряда в окисле.

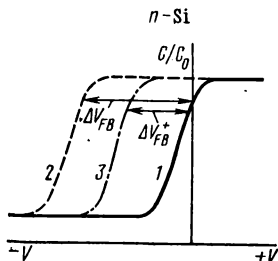


Рис. 76. Сдвиг $C-V$ -кривой МОП-структуры после термополевого воздействия (кремний n -типа):

1 — теоретическая кривая; 2 — экспериментальная кривая; 3 — экспериментальная кривая после $T-E$ -воздействия; ΔV_{FB} и ΔV_{FB}^+ — сдвиги потенциала плоских зон до и после $T-E$ -воздействия

Экспериментальная часть

Задание. В работе предлагается: 1) получить пленки SiO_2 на кремнии методами термического и анодного оксидирования; 2) изучить кинетику термического окисления во влажном кислороде, анодного окисления в гальваностатическом и комбинированном режимах; 3) определить пористость пленок SiO_2 методом хлорного травления; 4) оценить величину электрической прочности; 5) изучить $C-V$ -зависимости МОП-структур, рассчитать величину поверхностного заряда Q_{ss} и плотность поверхностных состояний N_{ss} ; 6) оценить стабильность МОП-структуры при термополевым воздействием.

Оборудование и материалы

Оборудование: трубчатая однозонная печь горизонтального типа с рабочей температурой до 1200°C («Изоприн» — ЖКМ-30/700, ЛЭТО, СУОЛ-0,4.4/12 и т. п.) (возможно использование нестандартных печей с длиной рабочей зоны до 500 мм и диаметром 50—60 мм); кварцевая труба диаметром 30—50 мм, длиной 0,7 м со шлифом; кислородный баллон с редуктором; Pt—Pt/Rh — термopара и потенциометр ПП-63 для измерения температуры; кварцевые держатели для пластин; установка для анодного окисления; установка для хлорного травления; ХА-термopара; универсальный источник питания УИП-1 с предметным столиком для определения электрической прочности SiO_2 ; измеритель параметров Л2-7 в комплекте с генератором ГКЗ-40 и манипулятором; установка вакуумного напыления; металлографический микроскоп (МИМ-7, МИМ-8М); микроинтерферометр МИИ-4; фторопластовый стакан и пинцет с фторопластовыми наконечниками; секундомер.

Материалы: кремний n -типа с удельным сопротивлением $0,5 \div 4,5$ Ом·см (в виде пластин, полированных алмазной пастой); кремний высокоомный ($\rho =$

$= 100 \div 200$ Ом·см) *n*-типа; кислота плавиковая (49%-ная х.ч.), HNO_3 (конц.), лак ХСЛ, растворители: толуол, этиловый спирт; этиленгликоль, нитрат аммония (ч.д.а.); алюминий в виде тонкой проволоки.

Термическое окисление. Установка для термического окисления кремния (рис. 77) состоит из горизонтальной трубчатой печи 9,

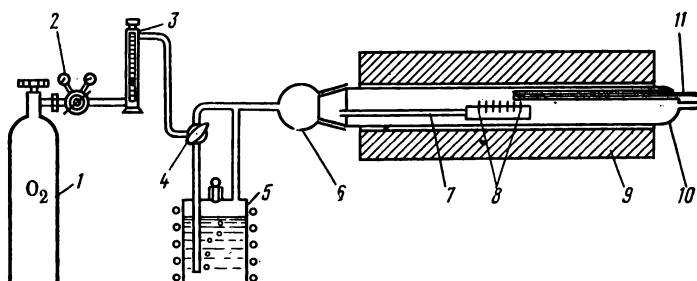


Рис. 77. Схема установки для термического окисления кремния в потоке

в которой помещен кварцевый реактор 10 со шлифом 6. В реактор при помощи держателя 7, изготовленного из кварца (рис. 78), помещаются пластины кремния 8 в вертикальном положении перпендикулярно потоку газа. Водяной пар, генерируемый в барботере 5, при температуре 90—100°C потоком кислорода из баллона 1 через редуктор 2, ротаметр 3 и кран 4 подается в реакционную камеру. Термопара 11 позволяет контролировать температуру окисления. При помощи двухходового крана 4 в камеру можно пропускать или сухой, или увлажненный кислород.

Полированную с двух сторон алмазной пастой пластину* обезжиривают кипячением в толуоле в течение 5 мин, после чего кипятят в концентрированной азотной кислоте до удаления бурых паров NO_2 , быстро и многократно промывают в дистиллированной воде, затем в течение 2—3 мин обрабатывают плавиковой кислотой (фторопластовая посуда!) для удаления оксида с поверхности и вновь тщательно промывают дистиллированной водой. Подготовленные к окислению пластины хранят в боксах под слоем этилового спирта.

При подготовке установки к работе включают печь и выводят ее на режим** при потоке влажного кислорода через реакционную камеру 20—30 л/ч (по ротаметру). Барботер разогревают до 95°C, шесть секторов, полученных из одной пластины, вынимают из бокса со спиртом, высушивают между листками фильтровальной бумаги и помещают в держатель. Открыв входной шлиф реакционной камеры, вдвигают держатель с образцами в изотермическую зону печи. Закрыв камеру

* Для экономии материала рекомендуется при помощи линейки и корундовой иглы разрезать пластину на шесть секторов.

** Кинетические кривые термического окисления снимают при 1000, 1050, 1100 и 1150° С.

(поток кислорода через барботер отрегулирован!), начинают процесс окисления.

Через 10, 20, 30, 40, 50 и 60 мин (по секундомеру), выдвигая держатель, снимают по одной пластине и определяют толщину полученного окисла (см. ниже). На основании полученных данных строят кинетическую кривую (изотерму) в координатах: толщина окисла d , мкм—время τ , мин и $\lg d - \lg \tau$ (рис. 79, а, б). По углу наклона в логарифмических координатах определяют показатель степени в уравнении $d = k\tau^n$ и делают

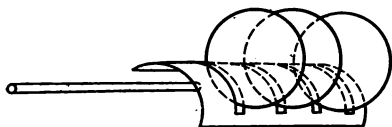


Рис. 78. Кварцевый держатель для пластин кремния

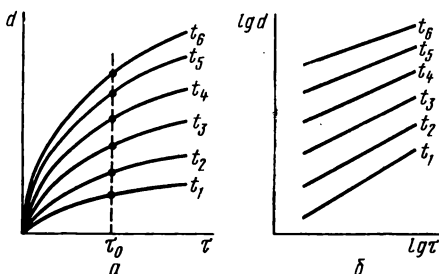


Рис. 79. Экспериментальные изотермы термического окисления кремния

вывод о характере окисления (линейный, параболический и т. п. законы). Подобные же изотермы строят еще для трех температур*.

На основании серии изотерм изучают температурную зависимость скорости окисления. Для этого на графике $d = f(\tau)$ при определенном выбранном времени τ_0 (например, 30 мин) проводят линию, параллельную оси ординат (изохрону) (рис. 79). Точки пересечения кинетических кривых с изохроной дают температурную зависимость средней скорости окисления $v = \frac{d_0}{\tau_0}$. Строят график $v = f(T)$ (рис. 80, а) и затем линеаризуют эту зависимость в координатах Аррениуса $\lg v - \frac{10^3}{T, \text{ К}}$ (рис. 80, б). Угол наклона прямой $\lg v = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ к оси абсцисс определяет энергию активации процесса окисления:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_a}{4,575}.$$

Для исследования физико-химических свойств термического окисла проводят окисление двух целых пластин, одна из которых высокоом-

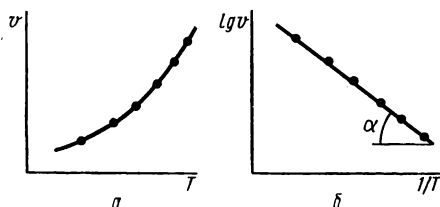


Рис. 80. Зависимость скорости роста термического окисла от температуры

* Каждый студент исследует одну изотерму, а результаты обрабатываются совместно.

ная (предназначена для изучения $C - V$ -характеристик и пробивного напряжения), а другая — низкоомная (изучение пористости). Окисление осуществляют в потоке сухого кислорода при 1200°C в течение 100 мин. При этом толщина оксидной пленки достигает $0,25\text{--}0,3\text{ мкм}$ (см.

рис. 65). Для точного определения толщины оксидной пленки рекомендуется помимо двух целых пластин подвергнуть окислению так называемую «контрольную» пластину.

Анодное окисление. Электрическая блок-схема установки для анодного окисления кремния, обеспечивающей работу в гальваностати-

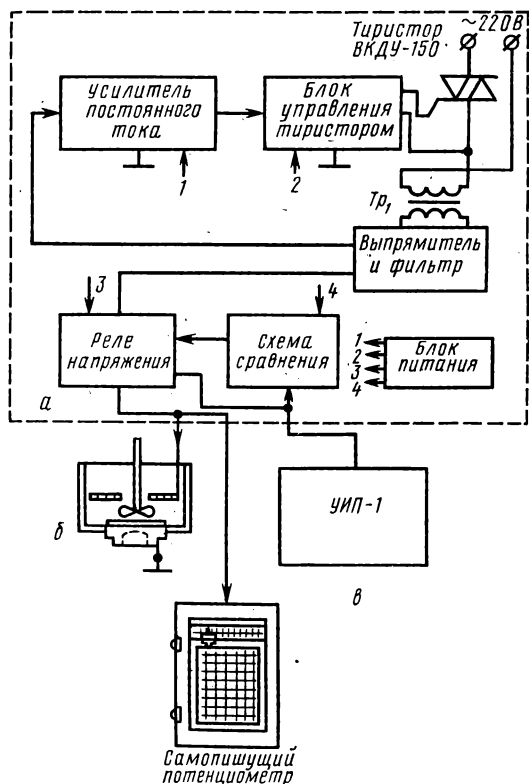


Рис. 81. Блок-схема установки для анодного окисления кремния

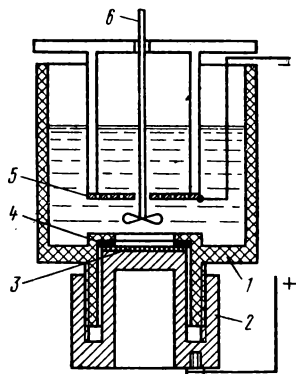


Рис. 82. Схема электролитической ячейки для анодного окисления кремния

ческом, потенциостатическом и комбинированном режимах, представлена на рис. 81. Установка состоит из электролитической ячейки б, стабилизатора напряжения на базе УИП-1 в и стабилизатора тока а. Последний включает в себя усилитель постоянного тока, блок управления тиристором (БУТ), силовую часть (тиристор и силовой трансформатор), выпрямитель и фильтр, схему сравнения, реле напряжения и блок питания.

Общий вид электролитической ячейки показан на рис. 82. Ячейка состоит из фторопластового стакана 1 объемом 250 мл, прижимного дискового электрода 2, выполненного из бронзы с полированной ра-

бочей поверхностью, сетчатого катода 5, изготовленного из танталовой фольги, площадь которого больше площади кремниевого анода 3. Для выравнивания концентрации электролита в межэлектродном пространстве в процессе оксидирования служит мешалка 6.

Предварительная подготовка пластин кремния аналогична описанной для термического окисления. Для создания омического контакта рабочую сторону пластины защищают лаком ХСЛ, а обратную подвергают химическому никелированию. Для этого готовят раствор состава (г/л): NiCl_2 30; цитрат аммония 50; NH_4Cl 50; NaH_2PO_2 10.

Раствор нагревают до 95°C , затем добавляют NH_4OH до образования устойчивого синего окрашивания ($\text{pH } 8-9$) и погружают в раствор никелируемую пластину. Осаждение никеля сопровождается выделением пузырьков водорода. Если процесса сразу не начинается, рекомендуется добавить в раствор несколько кристалликов гипофосфита натрия NaH_2PO_2 . Когда на поверхности пластины образуется сплошной слой никелевого покрытия, пластину вынимают из раствора, промывают в воде и пинцетом осторожно снимают с рабочей стороны пленку лака ХСЛ*.

Пластину кремния помещают никелированной стороной на электрод 2 (см. рис. 82). При помощи кольцевого резинового уплотнения 4 пластину прижимают к рабочему отверстию в дне стакана (для удобства расчета плотности тока рекомендуется площадь отверстия 1 см^2). Затем в стакан заливают 150 мл электролита (0,04 н. NH_4NO_3 в этиленгликоле), опускают мешалку и металлический катод.

Для снятия кинетических кривых в гальваностатическом режиме в серии опытов** задают плотность тока через ячейку 5, 10, 15, 20 мА/см^2 . Через промежутки времени в 1 мин (по секундомеру) фиксируют по вольтметру напряжение на электродах. Процесс анодного окисления проводят до достижения постоянного значения напряжения (порядка 400—500 В). Строят серию кривых в координатах $U - \tau$ (см. рис. 67). Методом цветовых оттенков Ньютона определяют толщину слоя SiO_2 , полученного при каждой плотности тока. На основании кинетических кривых выбирают напряжение, до которого необходимо формировать пленку в комбинированном режиме для получения заданной толщины. При этом ориентировочно полагают, что в основном толщина пленки определяется гальваностатическим этапом комбинированного режима, и, кроме того, на линейном участке гальваностатических кривых толщина пропорциональна напряжению.

Для исследования свойств анодного оксида ($C - V$ -характеристики, электрическая прочность) проводят процесс анодного оксидирования на двух пластинах высокоомного кремния ($\rho \sim 100\text{ Ом}\cdot\text{см}$), одну из которых окисляют в гальваностатическом, а другую — в комбинированном режиме до одного и того же напряжения при плотности тока 10 мА/см^2 . Толщина полученного оксида должна быть порядка 2000—2200 Å. При получении пленки SiO_2 в комбинированном режиме строят зависимости $U = f(\tau)$ для гальваностатического участка и $i = f(\tau)$

* Возможно использование прижимного электрода без осаждения никеля.

** Каждый студент строит кривую $U = f(\tau)$ при одной плотности тока.

(кривую спада тока) для потенциостатического участка (см. рис. 69). Потенциостатическую доформовку пленки SiO_2 проводят до остаточной плотности тока порядка 2 мА/см^2 .

Каждый раз после завершения процесса, слив электролит из ячейки, вынимают пластину, промывают ее дистиллированной водой, затем спиртом и высушивают на воздухе.

Определение толщины окисных пленок. Толщину сравнительно тонких (до 1 мкм) пленок определяют методом цветовых оттенков Ньютона (см. приложение). Для определения толщины на поверхность оксида при помощи заостренной фторопластовой палочки наносят каплю плавиковой кислоты. После протравливания оксида до поверхности кремния пластину промывают дистиллированной водой,

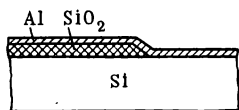


Рис. 83. Ступенька на структуре $\text{Si}-\text{SiO}_2-\text{Al}$

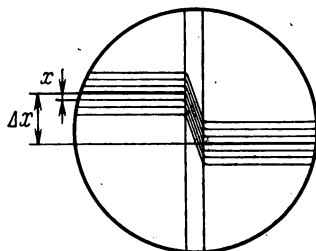


Рис. 84. Схема измерения толщины оксида по изгибу интерференционных полос на ступеньке в микроинтерферометре МИИ-4

подсчитывают число темных красно-фиолетовых колец для оценки порядка интерференции и определяют цветность оксида при перпендикулярном падении дневного света.

Толщину пленок более 1 мкм , на которых отдельные цвета спектра уже неразличимы, рекомендуется определять при помощи микроинтерферометра МИИ-4. Для этого половину пластины закрывают лаком ХСЛ, высушивают под электрической лампой в течение 20 мин , а затем стравливают оксид с незащищенной части пластины в плавиковой кислоте. При этом на поверхности подложки образуется ступенька. Для улучшения отражательной способности поверхности рекомендуется напылить в вакууме алюминий слоем около 500 Å (рис. 83).

Пластину помещают на предметный столик микроинтерферометра МИИ-4 таким образом, чтобы ступенька попадала в поле зрения и была расположена в окуляре вертикально. Фокусировку производят при отключенной интерференционной призме (см. инструкцию к МИИ-4). После этого вводят призму и наблюдают излом интерференционных полос на ступеньке (рис. 84). При помощи окуляр-микрометра измеряют сначала расстояние между средней наиболее интенсивной линией и соседней (сверху или снизу) — x делений. Затем определяют сдвиг средней полосы на ступеньке — Δx делений. Тогда величина сдвига в

долях интервала между соседними интерференционными полосами равна $\Delta x/x$, а толщина окисла $d = 0,27\Delta x/x$ мкм.

Определение пористости окисла. Установка для хлорного травления (рис. 85) состоит из источника хлора, системы осушки и высокотемпературной реакционной камеры. Хлор получают в колбе Вюрца с капельной воронкой 1 при взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой. Капельную воронку приоткрывают настолько, чтобы обеспечить постоянный и равномерный поток хлора. Для осушки газа используют две склянки Тищенко 2 с концентрированной серной кислотой и пятиокисью фосфора, нанесенной на стеклянную вату. Осушенный хлор поступает в реактор 6,

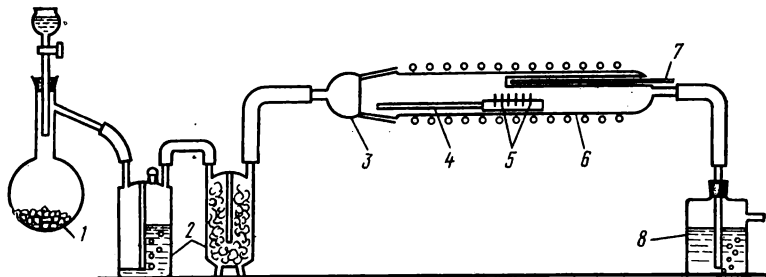


Рис. 85. Схема установки для определения пористости SiO_2 методом хлорного травления

в котором на держателе 4 расположены исследуемые пластины кремния 5. Требуемая температура обеспечивается печью и контролируется ХА-термопарой 7. Непрореагировавший хлор поглощается в барботере 8 30%-ным раствором тиосульфата натрия. Установка должна быть смонтирована в вытяжном шкафу.

Для определения пористости методом хлорного травления пластины кремния должны быть полированы с двух сторон для того, чтобы слой окисла равномерно покрывал обе поверхности. Держатель с пластинами помещают в печь, разогревают ее до 1000°C , затем закрывают реактор шлифом 3 и, открывая кран делительной воронки, регулируют поток хлора таким образом, чтобы через склянку Тищенко с серной кислотой проходило 1—2 пузырька в минуту*. Травление проводят в течение 15 мин. Затем прекращают подачу хлора и извлекают пластину из реактора. Образец сначала осматривают, а затем исследуют на металлографическом микроскопе. Подсчитывают число растравленных отверстий в окисной пленке в поле зрения окуляра, а затем, определив площадь поля зрения при помощи объект-микрометра, рассчитывают плотность сквозных пор (см^{-2}) в окисле по формуле $N = n/S$, где n — количество пор в поле зрения окуляра, S — площадь поля зрения, см^2 .

* В колбу Вюрца помещают около 10 г KMnO_4 . Если реакция с образованием хлора постепенно замедляется, то реакционную смесь можно слегка подогреть.

Изучение электрических свойств окисла. Для снятия $C-V$ -характеристик и определения величины пробивного напряжения на окисленную пластину высокоомного кремния через металлическую маску напыляют в вакууме алюминиевые металлоконтакты площадью 1 мм^2 . С обратной стороны пластины удаляют слой окисла, или защитив предварительно лицевую сторону лаком ХСЛ и погрузив пластину в плавиковую кислоту, или протирая обратную сторону ватой, смоченной в HF . (**Осторожно! Резиновые перчатки и пинцет с фторопластовыми наконечниками.**)

Установка для снятия $C-V$ -характеристик и изучения термополовой стабильности МОП-структур представлена на рис. 86. Окис-

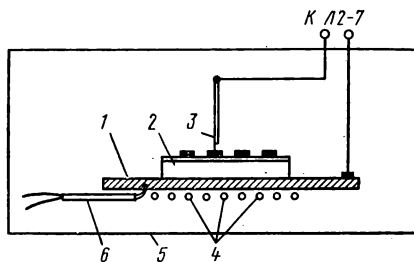


Рис. 86. Схема установки для изучения $C-V$ -характеристик МОП-структур

ленную пластину кремния с металлоконтактами на окисле (МОП-структуру) 2 помещают на металлический предметный столик 1. Для улучшения электрического и теплового контакта на предметный столик наносится жидкий слой эвтектики $\text{Ga} + 15\% \text{ In}$ (т. пл. $\sim 15^\circ\text{C}$). Столик может подогреваться кольцевой спиралью 4, изолированной от массы. Температура контролируется термопарой 6. Вся установка помещена в металлический бокс 5 для тепловой изоляции. Верхним

электродом 3 служит металлический стержень диаметром менее 1 мм , который может перемещаться в вертикальном направлении при помощи манипулятора. Контакт с напыленным алюминиевым электродом должен быть плотным, но без нажима, чтобы не повредить структуру и не разрушить пластину. Провода от верхнего электрода и предметного столика (нижний электрод) присоединяют к прибору Л2-7.

Подготовка приборов к работе. Включают приборы Л2-7 и ГКЗ-40 в сеть, прогревают в течение 30 мин. Подключают выходной кабель от гнезда «выход ВЧ» прибора ГКЗ-40 к гнезду «генератор» прибора Л2-7. Подключают кабели питания прибора Л2-7 с гравировкой «А» и «В» к одноименным гнездам прибора ГКЗ-40. Органы управления прибора ГКЗ-40 устанавливают в следующие исходные положения: «общая база — общий эмиттер» — в среднее положение, « $U_{11} - U_{22}$ » — в положение U_{22} , « $npr - pnp$ » — в среднее положение, « U_k » — обе в крайнее левое положение, « $I_k (\text{mA})$ » — в положение 30.

Органы управления прибора Л2-7 устанавливают в следующие положения: все переключатели и лимбы, объединенные обозначением « $C_x pF$ » и « $C_x mS$ », ставят в нулевое положение. Остальные органы управления оставить без внимания.

Подготовка установки для снятия $C-V$ -характеристики. Помещают образец на латунном столике и, используя систему пере-

мещения зонда, устанавливают его так, чтобы конец зонда находился примерно в 1 мм от поверхности образца. Соединительные провода от столика присоединяют к измерительной колодке прибора Л2-7. Для этого лимб измерительной колодки поворачивают влево, наконечник провода от верхнего электрода вводят в гнездо «А», от нижнего — в гнездо «З». Поворотом лимба вправо фиксируют наконечники. При этом в положении «*pnp*» переключателя прибора ГКЗ-40 зонд будет находиться под отрицательным потенциалом относительно столика, в положении «*npr*» — под положительным, в среднем положении — под нулевым потенциалом. Необходимое напряжение устанавливают в процессе снятия $C - V$ -характеристики ручками « U_k » «грубо», «плавно». Отсчитывают напряжение по шкале стрелочного прибора « U_k », имея в виду положение переключателя пределов измерения.

Переключателем «частота мГц» прибора ГКЗ-40 устанавливают частоту, на которой предложено снять $C - V$ -характеристику. Настраивают прибор Л2-7 на заданную частоту. Для этого переключателем «диапазоны» включают диапазон, в пределах которого находится выбранная частота, ручку «усиление» выводят вправо. Перемещая визир шкалы «частота мГц» маленькой ручкой, находят положение, которое соответствует максимуму зеленого поля оптических индикаторов, расположенных в левом верхнем углу панели прибора. В процессе настройки ручкой «усиление» необходимо уменьшать усиление (левый индикатор — грубый, правый — точный). Окончательную настройку производят по правому индикатору при достаточно малом усилении. Необходимо иметь в виду, что возможно ошибочно настроиться на частоту, лежащую на 220 кГц ниже истинной. Поэтому из двух возможных положений визира «частота мГц» надо предпочесть более высокочастотное.

Отбалансируют прибор Л2-7. Для этого вращением ручки «усиление» вправо увеличивают зеленое поле оптического индикатора. Поочередным вращением ручек «нач. баланс» достигают минимального зеленого поля. Повторяют операцию несколько раз для достижения точного баланса.

Для снятия $C - V$ -характеристики опускают зонд в нужную ячейку (переключатель «*pnp*» — «*npr*» в нейтральном положении!). Переключателем «*pnp*» — «*npr*» прибора ГКЗ-40 включают необходимую полярность напряжения. Используя ручки « U_k » и переключатель « U_k », устанавливают желаемое напряжение. Переключателем $+C_x \times 1000$ и ручками $C_x pF$ достигают баланса, ориентируясь на минимум зеленого поля оптических индикаторов баланса. Записывают значение емкости. Измерив значение емкости для выбранных напряжений, строят характеристику $C - V$ для структуры в координатах $C/C_0 - \pm U$. При этом за C_0 принимают максимальную емкость МОП-структуры (при положительном смещении на верхнем электроде для n -кремния и при отрицательном — для p -кремния). Наносят на график в том же масштабе теоретическую $C - V$ -кривую для кремния той же омности и при той же толщине пленки SiO_2 (см. рис. 2 приложения). По сдвигу экспериментальной кривой относительно теоретической (ΔV_{FB}) рассчитывают величину заряда Q_{ss} и плотность

поверхностных состояний N_{ss} по формулам (13.14) и (13.15). Снятие $C - V$ -кривой произвести в пяти ячейках пластины. Результаты усреднить.

На последней МОП-ячейке осуществляют термополевую обработку, для чего подают на металлический электрод положительное смещение +30 В и под этим напряжением прогревают МОП-структуру на столике при 150°С в течение 1 ч. Охлаждают структуру до комнатной температуры, не снимая напряжения, а затем строят $C - V$ -кривую после термополевой обработки. На основании величины сдвига $C - V$ -кривой по сравнению с исходной экспериментальной делают выводы о стабильности заряда в окисле и вновь рассчитывают величины Q_{ss} и N_{ss} .

Определение электрической прочности. Установка для определения электрической прочности диэлектрических пленок состоит из универсального источника питания УИП-1 и предметного столика с манипулятором и подвижным верхним электродом, используемого при изучении $C - V$ -кривых. Провода от электродов подключают к клеммам 0÷400 в прибор УИП-1 (верхний электрод — к «+», нижний — к «-»). Тумблером «Сеть» включают прибор и дают ему прогреться в течение 5—10 мин. Тумблер «Вольтметр» устанавливают в левое положение, что соответствует диапазону постоянного напряжения 0—400 В. Верньер «0—400 В» ставят в нулевое (крайнее левое) положение, а переключатель диапазонов «0—200—400» — в положение «0—200». Опускают верхний электрод в выбранную ячейку МОП-структуры и, плавно поворачивая верньер «0—400 В», увеличивают напряжение.

Если в пределе 0—200 В пробой не наблюдается, то верньер выводят в нулевое положение, переключатель «0—200—400» устанавливают в положение «200—400» и вновь плавно увеличивают напряжение при помощи верньера. Регистрируют напряжение ($U_{пр}$), при котором наблюдается пробой структуры, сопровождающийся резким возрастанием тока. При этом необходимо немедленно вывести напряжение до нуля, повернув верньер «0—400 В» влево до упора. Для более точного определения $U_{пр}$ рекомендуется произвести измерения на нескольких ячейках МОП-структуры.

Для расчета электрической прочности необходимо знать толщину пленки SiO_2 , которую определяют или на контрольной пластине, окисляемой одновременно, или на исследуемой пластине после удаления алюминиевых металлоконтактов в царской водке ($HNO_3 + 3HCl$). Электрическую прочность (В/см) определяют по формуле

$$E = U_{пр} / d_{SiO_2}.$$

Форма отчета. Отчет по работе должен содержать:

1) описание установки термического окисления; 2) результаты кинетических исследований термического окисления во влажном кислороде в виде графиков $d = f(\tau)$, $\lg d - \lg \tau$, $v = f(T)$, $\lg v = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ с расчетом показателя степени в кинетическом уравнении $d = k\tau^n$ и энергии активации. Сделать вывод о характере процесса; 3) техноло-

гический режим термического окисления в сухом кислороде для последующих физико-химических исследований; 4) описание установки анодного окисления, методики и режимов окисления. Графики кинетических зависимостей $U = f(\tau)$ при $i = \text{const}$ и $i = f(\tau)$ при $U = \text{const}$ в комбинированном режиме; 5) описание методики и результаты определения толщины термического и анодного окисла; 6) описание установки и методики определения пористости термического окисла. Результаты определения пористости; 7) описание установок, методики изучения $C-V$ -характеристик МОП-структур и определения электрической прочности. Результаты оценки Q_{ss} , N_{ss} и $U_{пр}$ для термического и анодного окислов до и после термополевой обработки; 8) выводы по работе.

Литература

- А р с л а м б е к о в В. А., К а з а р и н о в а И. Д., Г о р б у н о - в а К. М. Успехи химии, 1972, вып. 1, с. 64—83.
 Е ф и м о в Е. А., Е р у с а л и м ч и к И. Г. Электрохимия германия и кремния. М.—Л., Госхимиздат, 1963, с. 87—109.
 М а с л о в А. А. Технология и конструкция полупроводниковых приборов. Энергия, 1970.
 М я м л и н В. А., П л е с к о в Ю. В. Электрохимия полупроводников. М.—Л., Наука, 1965.
 Н о в и к о в В. В. Теоретические основы микроэлектроники. Высшая школа, 1972, с. 292—310.
 Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия. Под ред. Р. Бургера и Р. Донована. Мир, 1969, с. 45—181.

РАБОТА 14. ЭПИТАКСИАЛЬНОЕ НАРАЩИВАНИЕ

Процесс эпитаксии. Эпитаксиальным процессом называется получение монокристаллических полупроводниковых пленок на монокристаллической основе, когда растущая пленка ориентирована в том же кристаллографическом направлении, что и подложка.

Первоначальной стадией процесса является образование зародыша. Критерием устойчивости зародыша служит соотношение объемной и поверхностной свободной энергии. Для сферического зародыша минимальный радиус устойчивости определяется уравнением

$$r_{кр} = -(2\gamma/\Delta G_V),$$

где γ — удельная свободная поверхностная энергия; ΔG_V — удельная свободная объемная энергия. Если радиус зародыша достигает $r_{кр}$, зародыш жизнеспособен.

При выращивании эпитаксиальных слоев кристаллизация значительно облегчается за счет влияния поверхности подложки. Свободную поверхность кристалла считают одним из видов несовершенств. Дефектность совершенной (идеальной) поверхности заключается в том, что здесь нарушается непрерывность решетки. Идеальная поверхность подложки по сравнению с ее объемом обладает некоторым избытком свободной энергии. Она действует ориентирующим образом на атомы, которые конденсируются из газовой фазы. Если же атомы дос-

таточно подвижны, то они занимают места на поверхности, обладающие минимальной энергией (см. рис. 31). Таким образом происходит достраивание структуры подложки. Это ориентированное нарастание, или эпитаксия, возможно лишь тогда, когда размеры атомов подложки и растущей пленки не слишком сильно отличаются. Эпитаксиальный рост возможен, если радиусы атомов подложки и пленки отличаются не более чем на 15% (правило Руайе).

Поверхности реальных кристаллов далеки от совершенства. На поверхности подложки могут быть скопления дислокаций, механические повреждения. Поверхностные атомы химически весьма активны, и вследствие этого свободная поверхность быстро покрывается адсорбированным или хемосорбированным слоем толщиной в несколько атомных диаметров. Все эти несовершенства вызывают образование большого числа центров кристаллизации и способствуют возникновению дефектов роста в пленке.

Большинство дефектов упаковки в пленке зарождается на границе с подложкой. Это доказывают одинаковые размеры замкнутых фигур роста (имеющих в случае ориентации (111) вид равносторонних треугольников), которые увеличиваются с увеличением толщины пленки. Дислокации, присутствующие в подложке, распространяются и в эпитаксиальный слой. Помимо этого, дополнительным источником возникновения дислокаций в пленке являются механические нарушения поверхности. Зародыши кристаллизации часто образуются на механических нарушениях. Однако наиболее важной причиной появления дефектов упаковки в осажденном слое является неполное удаление остаточного окисла с поверхности подложки до начала эпитаксиального роста. Наличие островков окисного слоя вызывает появление ступенек на поверхности подложки, которые и служат исходными участками для образования дефектов.

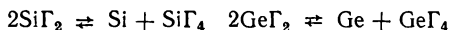
Если тщательно контролировать условия роста, то можно получить монокристаллические слои весьма высокого качества. В этом отношении методы выращивания кристаллов из пара имеют ряд преимуществ перед методами выращивания из расплава. Здесь нет необходимости соблюдать столь строгий температурный режим. Механическое движение частей аппаратуры, вследствие чего часто получают монокристаллы с искаженной решеткой, при выращивании из пара вообще не нужно. Уменьшить же количество дефектов, наследуемых из подложки, можно тщательной обработкой ее поверхности. В связи с этим особое значение приобретают методы очистки, шлифовки и полирования поверхности подложки.

Методы выращивания из пара привлекательны именно возможностью получения кристаллов с малой плотностью дислокаций. В настоящее время эти методы считаются весьма перспективными и подвергаются систематическому исследованию.

Методы получения эпитаксиальных пленок. Требования, которые предъявляются полупроводниковой техникой к эпитаксиальным структурам, касаются основных параметров пленок: 1) концентрации остаточных неконтролируемых примесей, присутствующих во время роста пленки в газовой фазе; 2) концентрации легирующей примеси,

вводимой в газовую фазу, а также равномерности распределения примеси в пленке; 3) структурного совершенства выращенных пленок, т. е. отсутствия в их объеме точечных, линейных, поверхностных дефектов и нарушений периодичности их кристаллической структуры; 4) структурного совершенства переходной области подложка—пленка, которое определяется чистотой механической и химической обработки поверхности подложки (в частности, отсутствием на этой поверхности окисной пленки).

Кроме того, эпитаксиальные пленки должны удовлетворять весьма жестким требованиям по равномерности толщины и ровности их поверхности. Толщина должна быть равномерной в пределах 10%, а микронеровности поверхности не должны превышать 0,2—0,3 мкм. Все параметры должны быть управляемыми и воспроизводимыми. Поэтому основная задача состоит в выборе метода нанесения пленок, поскольку каждый метод характеризуется своими возможностями управления технологическими факторами процесса. Известно несколько методов получения эпитаксиальных слоев: а) испарение в высоком вакууме; б) реакция диспропорционирования субгалогидов:



где $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; в) термическое разложение галогидов:



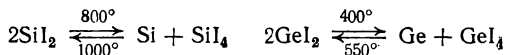
где $\Gamma = \text{Br}, \text{I}$;

г) восстановление галогидов:



где $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}$; $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; д) пиролиз силана $\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$, е) «сэндвич-метод»; ж) электролитическое осаждение.

Рассмотрим условия так называемого иодидного процесса, который осуществляется в интервале температур 800—1000° С для кремния и 400—550° С для германия. Этот метод позволяет получить тонкие монокристаллические пленки большой площади. Процесс основан на реакции диспропорционирования субиодидов:



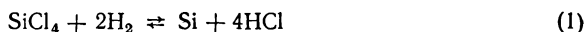
При данном количестве иода по мере понижения температуры равновесие смещается вправо. Создавая между двумя температурными зонами кругооборот продуктов реакции, можно переносить кремний или германий из высокотемпературной зоны источника в зону осаждения.

Существенным преимуществом данного процесса является сравнительно низкая температура подложки. При этой температуре скорость диффузии примесей ничтожно мала, что позволяет получать резкие $p-n$ -переходы на границе подложка—пленка. Кроме того, к потоку чистого кремния или германия можно добавлять в процессе роста легирующие примеси обоих типов, обеспечивая любую необходимую

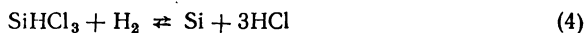
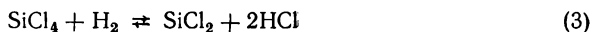
степень легирования. Концентрацию примесей можно регулировать, изменяя температуру источника.

Иодидный процесс осуществим как в замкнутой системе, так и в потоке газа (обычно водорода). Этот метод позволяет получить ровные слои с хорошей структурой. Однако реакция диспропорционирования мало управляема, вследствие чего трудно получить хорошие и воспроизводимые электрические характеристики. Небольшая скорость роста (75—200 мкм/сут) не позволяет получать толстые пленки. В настоящее время не меньшую трудность представляет также очистка иода до необходимой степени, что в свою очередь ограничивает применение этого метода в промышленности.

Хлоридный метод. Суммарное уравнение реакции восстановления тетра-хлорида кремния водородом:



Эта реакция эндотермична и начинает идти с заметной скоростью выше 1000°C. Кинетика процесса очень сложна. В реакционной системе протекает ряд химических реакций, помимо основной:



Реакции (1), (4), (6) приводят к росту пленки, а (5), (7) — к ее травлению. Существенным отличием этого метода от других является то, что осажденный кремний вступает в обратимую реакцию с тетрахлоридом кремния с образованием летучего субхлорида (7). Это ведет к травлению поверхности при больших концентрациях тетрахлорида кремния. Реакция (7) в некотором смысле противоположна реакции осаждения. Определяемая экспериментально скорость роста есть алгебраическая сумма скоростей этих двух процессов. При этом чем выше концентрация тетрахлорида в газовой смеси, тем заметнее роль травления, и наоборот.

При получении пленок хлоридным методом смесь водорода и тетрахлорида кремния пропускают в реакционную камеру, изготовленную из кварца. Температура в зоне реакции поддерживается порядка 1200—1250°C. Нагрев осуществляется индукционным методом или в печи сопротивления. Индукционный метод более удобен, однако при этом труднее получить равномерное распределение температуры у поверхности подложки (вследствие так называемого «скин-эффекта»), что вызывает значительную неравномерность толщины растущей пленки.

Повышение температуры позволяет увеличить допустимую скорость роста. Беспорядочное осаждение происходит, когда скорость роста начинает превышать некоторую пороговую величину при заданной температуре. Так как скорость процесса регулируется и процесс может быть в любое время остановлен прекращением подачи паро-газовой смеси, то толщина эпитаксиального слоя производится с точностью до нескольких десятых долей микрометра при скорости роста 0,5—1 мкм/мин.

В ходе процесса возможен точный контроль вводимых электрически активных примесей, которые в небольшом количестве могут быть добавлены к тетра-хлориду кремния. В зоне реакции эти соединения должны разлагаться так, чтобы в решетку выращиваемого кристалла внедрялись атомы примеси. Для леги-

рования выращиваемых пленок примесями p -типа применяется обычно VBz_3 , а для легирования примесями n -типа — PCl_3 . Газовая смесь пропускается через сосуд с активной примесью. Давление пара, а следовательно, и концентрация примеси в газовой смеси определяются температурой сосуда-испарителя. Управление легированием осложняется при возрастании сопротивления слоя, т. е. при уменьшении концентрации примеси.

Параметрами, регулирующими толщину и сопротивление слоя, являются температура, расход газовой смеси и время процесса — факторы, поддающиеся автоматическому контролю. Кроме того, и водород, и тетрахлорид кремния в настоящее время можно получить очень высокой степени чистоты. Легкость контроля, высокая чистота реагентов, значительные скорости роста и ряд других благоприятных факторов обеспечили хлоридному методу наибольшее распространение в технике эпитаксиального выращивания.

Методы контроля параметров эпитаксиальных пленок. Чтобы эпитаксиальные пленки были пригодны для изготовления полупроводниковых приборов, необходимо контролировать следующие параметры: 1) кристаллическое совершенство; 2) толщину; 3) электрические параметры (удельное сопротивление, тип проводимости, подвижность носителей).

Кристаллическое совершенство. Исследования кристаллической структуры пленок проводятся обычными методами: при помощи оптических и электронных микроскопов, снятием рентгенограмм и пр. Оптические методы позволяют определить степень монокристалличности, плотность дислокаций, дефектов роста в пленке, оценивать качество поверхности. Более детальное исследование возможно при помощи электронного микроскопа. Рентгеновские методы также позволяют определить степень кристаллического совершенства пленки. При снятии дифракционных рентгенограмм хорошие монокристаллические пленки не дают колец Дебая даже при очень длительной экспозиции. Наличие последних указывает на некоторую разориентацию эпитаксиального слоя или на его поликристалличность.

Определение толщины. Разработаны многочисленные методы определения толщины, но почти все они страдают теми или иными недостатками и находят ограниченное применение. Наиболее распространен метод изготовления косо́го шлифа с последующим окрашиванием. Однако он позволяет определять толщину или n -пленки на p -подложке, или наоборот. Для структуры типа $n-n^+$ или $p-p^+$ данный метод неприменим, так как не выявляется граница между пленкой и подложкой.

Существует модифицированный метод косо́го шлифа, позволяющий определять толщину эпитаксиальных слоев с различными структурами: $p-n$, $p-p^+$, $n-n^+$. В нем используется различие скоростей электролитического осаждения меди на областях с различным удельным сопротивлением независимо от типа проводимости данной области. Точность этого метода зависит от точности измерения ширины выявленной на шлифе полосы и от точности измерения угла косо́го шлифа. Суммарная погрешность составляет 5—10%.

Толщину эпитаксиальной пленки можно определить методом Дэша, который использует свойства дефектов упаковки в ней. На поверхности (111) выращенной пленки наблюдаются характерные фигуры роста

в виде равносторонних треугольников, прямых линий и более сложных скоплений этих фигур. Такие фигуры роста зарождаются на поверхности раздела подложка—пленка и имеют строго одинаковые размеры. Длина прямых линий или сторон треугольных фигур дает непосредственно толщину пленки. Для плоскости (111) подложки толщина эпитаксиальной пленки равна $0,816 d$, где d — длина стороны равностороннего треугольника, являющегося основанием правильного тетраэдра, вершина которого находится на подложке (рис. 87).

Имеется хорошее соответствие между толщиной пленки, измеренной по фигурам роста, и методом косого шлифа. Это соответствие ограничено точностью измерения размера фигур и ширины окрашенного слоя шлифованного образца. При измерении по методу Дэша необходимо учитывать только самые большие фигуры роста, так как дефекты, соответствующие меньшим фигурам, могут зарождаться иногда уже после начала роста пленки.

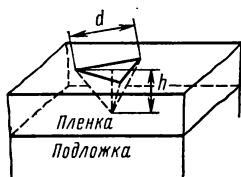


Рис. 87. Определение толщины эпитаксиального слоя по размерам дефекта упаковки (метод Дэша)

Наиболее точную оценку толщины эпитаксиальной пленки дает инфракрасный интерференционный метод, одно из преимуществ которого заключается в том, что он не разрушает пленку, требует мало времени для измерения и наиболее удобен для экспресс-контроля толщины. Интерференционные полосы наблюдаются, если имеются различия между оптическими свойствами эпитаксиально вы-

ращенной пленки и подложки. Чтобы получить отраженные интерференционные полосы, необходимо выполнить ряд условий: 1) слой должен быть прозрачным в заданной спектральной области; 2) подложка, на которой осажден слой, должна иметь диэлектрическую постоянную, отличную от диэлектрической постоянной слоя (различные коэффициенты преломления в данной спектральной области).

Первое условие легко выполнимо для кремния в инфракрасной области. При больших концентрациях носителей диэлектрическая постоянная полупроводников в инфракрасной области является функцией концентрации носителей. Поэтому данным методом легко можно определять толщину пленки на подложке с малым удельным сопротивлением, даже если пленка и подложка имеют один и тот же тип проводимости. Интерференционный метод дает точность $\pm 5\%$; однако его трудно применять, если толщина пленки неравномерна.

Такие методы, как непосредственное измерение толщины пластины микрометром или взвешиванием образца до и после выращивания, не дают необходимой точности, так как процесс роста наблюдается и на обратной стороне подложки. Эти методы можно применять лишь для очень грубой приближенной оценки толщины слоев.

Измерение электрических параметров. Электрические параметры эпитаксиальных пленок в принципе можно определять обычными методами. В настоящее время разработаны методы определения электрофизических параметров специально для тонких монокристаллических пленок.

Тип проводимости определяется обычными методами: термозондом и осциллографическим наблюдением вольт-амперных характеристик.

Удельное сопротивление можно измерить стандартным методом четырехточечного зонда лишь на эпитаксиальных слоях, выращенных на подложках с противоположным типом проводимости. На подложку подается смещение, запирающее $p-n$ -переход на границе между подложкой и пленкой. Четырехточечный зонд можно также применять для толстых пленок любого типа проводимости после полного удаления подложки шлифовкой и односторонним травлением в малом количестве азотной и плавиковой кислот. Этот процесс весьма трудоемок и, кроме того, разрушает структуру, полученную после выращивания пленки.

Экспериментальная часть

Задание. 1. Осуществить автоэпитаксиальное наращивание германия методом диспропорционирования субиодида в замкнутой системе. 2. На полученных образцах исследовать микроструктуру и произвести измерение толщины.

Оборудование и материалы

Оборудование: трубчатая двухтемпературная печь сопротивления, обеспечивающая нагрев зон до 450 и 600°C; кварцевая ампула длиной 20—25 см с внешним диаметром 25 мм и толщиной стенок 1,5—2 мм; установка для откачки и отпайки ампул; две ХА-термопары; приспособление для изготовления косого шлифа; металлографический микроскоп (МИМ-7, МИМ-8); фторопластовый стакан и пинцет с фторопластовыми наконечниками.

Материалы: механически полированные с обеих сторон монокристаллические подложки германия p -типа диаметром 10—20 мм и толщиной 200—400 мкм; германий n -типа (источник); иод кристаллический (ХЧ); травитель Уайта ($\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 10:1:6$); этиловый спирт; сухой лед для замораживания ампулы при откачке.

Порядок выполнения работы.

Выращивание эпитаксиального слоя. Схема установки и распределение температур представлены на рис. 88. В вакуумированной кварцевой ампуле 1 помещены в низкотемпературной зоне монокристаллическая германиевая подложка 4, в высокотемпературной — германий, служащий источником, и навеска иода 6. Печь 5 представляет собой кварцевую трубу (внутренний диаметр 30 мм) длиной 50 см, на которой размещены две обмотки, выполненные из нихрома диаметром 0,8 мм. Печь заключена в прозрачный кварцевый кожух, выполняющий роль теплового экрана и позволяющий непосредственно наблюдать за процессом. Питание нагревателей осуществляется стабилизированным напряжением раздельно через два лабораторных автотрансформатора. Ток, протекающий в каждой зоне, регистрируется амперметрами со шкалой до 10 А. Контроль температуры осуществляется двумя ХА-термопарами 3. Для устранения конвекционных потоков и увеличения длины изотермических зон торцы печи закрываются пробками 2, изготовленными из ультралегковеса или шамота, с отверстиями для термопар.

В качестве подложки для эпитаксиального наращивания используют оптически гладкую механически полированную с двух сторон алмазной пастой АСМ-0,5 пластину германия p -типа диаметром до 20 мм. Подложку тщательно обезжиривают в кипящем толуоле, затем кипятят в концентрированной

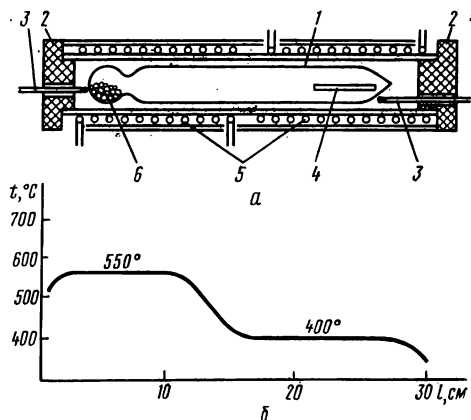


Рис. 88. Схема установки (а) и температурный профиль печи (б) для иодидной эпитаксии германия (ампульный метод)

приготавливают из моно- или поликристаллического материала в виде зерен размером 1—3 мм. Перед загрузкой в ампулу его также рекомендуется обработать в кипящей HNO_3 , промыть дистиллированной водой и хранить в спирте. Иод, применяемый в качестве транспортера, необходимо очистить сублимацией (см. работу 8). Форма и размеры ампулы представлены на рис. 89. Изготовленную ампулу перед загрузкой компонентов обрабатывают в горячей смеси $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$, промывают дистиллированной водой, спиртом и высушивают в сушильном шкафу ($100\text{--}150^\circ\text{C}$).

В шаровидную часть ампулы загружают кусочки германия n -типа (0,5—0,7 г) и навеску иода не более 0,6 г* (при этом давление пара иода в ходе опыта не будет превышать 1,5 атм**), Затем помещают предварительно взвешенную с точностью до 10^{-4} г подложку и продвигают ее к перетяжке у шаровидной части. Это необходимо для

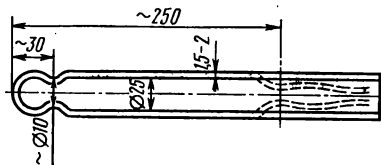


Рис. 89. Форма и размеры ампулы для эпитаксиального наращивания германия иодидным методом

* С увеличением навески иода возрастает скорость осаждения эпитаксиальной пленки.

** Навеску иода берут с учетом объема ампулы из расчета создания объемной концентрации $I_2 \sim 4,5\text{--}5 \text{ мг/см}^3$.

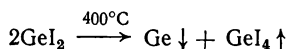
предотвращения окисления подложки при последующем изготовлении перетяжки для отпайки.

После загрузки компонентов на расстоянии 25 см от начала ампулы делают перетяжку и оливку (см. пункт на рис. 89). Перед вакуумированием ампулу замораживают в сосуде Дьюара с сухим льдом во избежание испарения иода при откачке. Возможна также загрузка иода в запаянном стеклянном капилляре (см. работу 8). Не вынимая ампулу из сосуда Дьюара, производят вакуумирование до остаточного давления 10^{-4} мм рт. ст., после чего ампулу отпайвают. Покачиванием ампулы осторожно перемещают подложку в свободный конец. Подготовленную ампулу помещают в печь таким образом, чтобы подложка находилась в низкотемпературной зоне, а исходный германий и иод — в высокотемпературной.

Сначала выводят на рабочий режим (400°C) зону, в которой находится подложка. Затем в течение 30 мин поднимают температуру зоны источника до 550°C . С этого момента ведут отсчет времени эпитаксиального наращивания. При 550°C германий реагирует с паром иода, образуя тетраиодид GeI_4 . Последний, взаимодействуя со свободным германием в этой же температурной зоне, образует субиодид GeI_2 . Сущность процесса отражается уравнениями:



Летучий субиодид вследствие наличия градиента концентрации диффундирует в холодную зону ампулы, где диспропорционирует:



Выделяющийся германий эпитаксиально осаждается на обеих сторонах подложки, а тетраиодид переносится в горячую зону, где поглощается источником германия с образованием новой порции субиодида:



Таким образом, в ампуле возникают два противоположно направленных потока, обусловленных соответствующими градиентами концентраций: GeI_4 — от холодной зоны к горячей, GeI_2 — от горячей зоны к холодной (рис. 90). В данном процессе используется обратимость реакции диспропорционирования

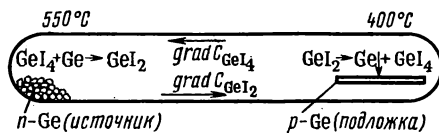
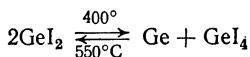


Рис. 90. Распределение потоков газобразных компонентов при газотранспортной реакции $2\text{GeI}_2 \rightleftharpoons \text{Ge} + \text{GeI}_4$



которая в прямом направлении экзотермична, а в обратном — эндотермична. Поэтому повышение температуры смещает равновесие влево, а понижение — вправо. Донорная примесь, содержащаяся в источни-

ке, вместе с субдидом переносится в холодную зону и там внедряется в растущую пленку. Таким образом, на подложке *p*-типа получается пленка *n*-типа.

В указанных температурных условиях и при данной объемной концентрации пара иода ($\sim 4,5 \text{ мг/см}^3$) скорость эпитаксиального роста германия составляет примерно 8 мкм/ч. После выхода на режим процесс проводят в течение 3 ч. За это время толщина эпитаксиальной пленки достигает 20—25 мкм. По окончании процесса сначала выключают горячую зону, а затем, когда зона источника охладится до 150—200° С, выдвигают шаровидную часть ампулы из печи, чтобы весь иод конденсировался в шарике. Выключают холодную зону; после охлаждения извлекают ампулу из печи и вскрывают (под тягой). На полученном образце проводят дальнейшие исследования.

Изучение свойств полученной пленки. Извлеченную из ампулы подложку с пленкой промывают в спирте (для удаления возможного конденсата иода) и взвешивают на аналитических весах. По разности массы полученной структуры и исходной подложки определяют толщину пленки по формуле

$$h = (5 \cdot 10^3 \Delta P) / \gamma S,$$

где h — толщина пленки, мкм; ΔP — изменение массы подложки, г; γ — плотность германия, г/см³; S — площадь подложки, см². При помощи коэффициента $5 \cdot 10^3$ учитывается, что эпитаксиальная пленка наращивается с обеих сторон подложки, а также осуществляется пере-

вод толщины из сантиметров в микрометры. Нарращиванием по торцам пластины пренебрегают.

Более точное определение толщины пленки производят методом косого шлифа. Для этого из пластины, подлежащей исследованию, вырезают полоску (5 × 10 мм) при помощи линейки и корундовой иглы. Полученный образец приклеивают пищенном к косой площадке 3 оправки 2 приспособления для изготовления косого шлифа (рис. 91). Угол среза площадки 3 должен быть точно известным. Его величина меняется в

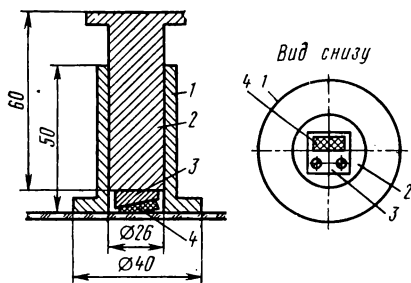


Рис. 91. Приспособление для изготовления косого шлифа

пределах 5—10° в зависимости от предполагаемой толщины пленки (чем больше толщина, тем больше должен быть угол среза; однако при увеличении угла уменьшается точность определения). Затем оправку с образцом 4 вставляют во втулку 1 и шлифуют необходимым количеством материала. Шлифование производят вручную, вращательными движениями приспособления по толстому зеркальному стеклу, на которое предварительно нанесена водная суспензия микропорошка карбида кремния М10. После из-

готовления косо́го шлифа образец, не отклеивая от оправки, промывают дистиллированной водой, и шлиф протирают спиртом. На шлифованную поверхность пипеткой наносят каплю насыщенного раствора CuSO_4 . При выявлении p — n -перехода используют различную скорость осаждения меди на германии n - и p -типа*. Осаждение меди проводят в течение 0,5—2 мин. Процесс заканчивают при появлении четкой границы между n - и p -областями на шлифе. Затем шлиф промывают водой, спиртом и высушивают.

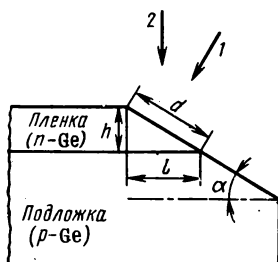


Рис. 92. Схема определения толщины эпитаксиального слоя методом косо́го шлифа

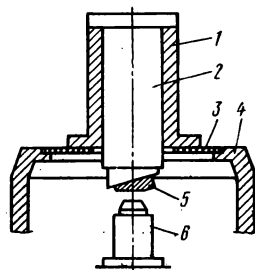


Рис. 93. Приспособление для изготовления косо́го шлифа на предметном столике микроскопа

Сечение косо́го шлифа представлено на рис. 92. Толщину эпитаксиального слоя h определяют исходя из расстояния d от поверхности пленки до p — n -перехода вдоль косо́го шлифа или расстояния l , представляющего проекцию d на поверхность исходной пластины: $h = d \sin \alpha = l \operatorname{tg} \alpha$, где α — угол среза.

Выбор способа расчета зависит от направления оптической оси объектива. Если ось направлена перпендикулярно плоскости косо́го шлифа (направление 1), то в поле зрения измеряют расстояние d и расчет ведут по формуле $h = d \sin \alpha$.

Если же наблюдение ведут перпендикулярно поверхности эпитаксиальной пленки (направление 2), то измеряют величину l и для расчета толщины пленки пользуются формулой $h = l \operatorname{tg} \alpha$.

При измерении толщины приспособление для изготовления косо́го шлифа помещают на предварительно поднятый предметный столик 4 металлографического микроскопа (МИМ-7, МИМ-8) (рис. 93). На столик предварительно устанавливают вкладыш 3 с максимальным диаметром отверстия (28 мм). При этом оправка 2 с образцом 5 опускается в отверстие вкладыша до упора в верхний край втулки 1. При этом способе наблюдения оптическая ось объектива 6 перпендикулярна поверхности косо́го шлифа. Увеличение микроскопа выбирают таким образом, чтобы длина d помещалась в поле матового стекла камеры для фотографирования. Измерение длины производят при помощи ли-

* Эффект декорирования p — n -перехода обусловлен тем, что восстановление Cu^{2+} , при котором потребляются электроны, протекает интенсивнее на n -области германия, где концентрация электронов выше.

нейки, нанесенной на матовое стекло. Цену деления этой линейки определяют при помощи объект-микрометра; прилагаемого к микроскопу.

На оставшейся после определения толщины пленки части образца проводят микроструктурные исследования. Предварительно поверхность эпитаксиальной пленки обезжиривают спиртом. При различных увеличениях микроскопа сначала изучают особенности микроструктуры пленки, не прибегая к травлению. При этом возможно наблюдение террасообразной структуры, несовершенств, обусловленных включениями и нерегулярностью роста. Наиболее характерные детали поверхности рекомендуется сфотографировать. Затем поверхность пленки подвергают селективному травлению для выявления дефектов упаковки и дислокаций. Составы травителей и методика травления приведены в работе 12. На эпитаксиальной пленке предлагается определить плотность дефектов упаковки [светлые плоские треугольники при ориентации (111)] и дислокаций (темные треугольные ямки травления) (см. работу 12).

Форма отчета. Отчет о работе должен содержать: 1) описание принципа эпитаксиального осаждения германия методом диспропорционирования субиодида; 2) принципиальную схему установки и технологический режим процесса; 3) данные по определению толщины эпитаксиальной пленки; 4) описание характерных особенностей микроструктуры и микрофотографии; 5) результаты определения плотности дефектов упаковки и дислокаций в виде таблицы; 6) выводы по работе.

Литература

Маслов А. А. Технология и конструкции полупроводниковых приборов. Энергия, 1970, с. 77—103.

Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия. Под ред. Р. Бургера, Р. Донована, Мир, 1969, с. 335—448.

Процессы роста и выращивания монокристаллов. Под ред. Н. Н. Шефтеля, ИЛ, 1963, с. 220—229, 459—471.

РАБОТА 15. ДИФФУЗИЯ ПРИМЕСЕЙ В КРЕМНИИ

Диффузия примесей в монокристаллический материал является одной из основных технологических операций при создании полупроводниковых приборов. При помощи диффузии формируются области с определенным типом проводимости и градиентом концентрации в различных участках пластины полупроводникового материала, создаются диодные и транзисторные структуры, резисторы и прочие элементы интегральных схем.

Математическое описание процессов диффузии. Диффузия атомов в твердом теле представляет собой один из процессов направленного перемещения вещества и энергии. К ним, в частности, относятся процессы электро- и теплопроводности. Если последние два процесса связаны лишь с перемещением зарядов и энергии, то при диффузии атомов в твердом теле наблюдается направленное перемещение вещества. Все три процесса описываются однотипными уравнениями: поток

(электронов, дырок, ионов, тепла, диффундирующих атомов) прямо пропорционален градиенту параметра, определяющего основные условия процесса:

$$j = -\sigma \frac{dU}{dx}, \quad q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad f = -D \frac{dN}{dx}, \quad (15.1)$$

где dU/dx , dT/dx , dN/dx — соответственно градиенты потенциала, температуры и концентрации; σ — удельная электропроводность; κ — удельная теплопроводность; D — коэффициент диффузии; j — поток электронов; q — тепловой поток; f — поток диффундирующих атомов. Отрицательные знаки в правой части уравнений (15.1) указывают на направление процесса в сторону уменьшения параметра. Таким образом, коэффициент диффузии представляет собой «удельное количество» диффундирующих атомов. Закономерности (15.1) имеют не только близкий смысл, но и однотипные ограничения. При очень больших градиентах потенциала, температуры и концентрации указанные соотношения неприменимы. Кроме того, σ , κ и D не являются константами, а зависят от многих факторов, основной из которых — температура. Эта зависимость имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{kT}}, \quad D = D_0 e^{-\frac{E}{kT}} \text{ и т. п.}, \quad (15.2)$$

где E — энергия активации соответствующего процесса.

Вывод выражений для законов диффузии можно осуществить путем, который помимо чисто математической картины вскрывает некоторые особенности механизма этого явления. Диффузионные процессы представляют собой комбинацию трех видов миграции атомов: одномерная (миграция по цепочкам атомов), двумерная (поверхностная) и миграция в пространстве. На рис. 94 представлено перемещение атома-диффузанта по поверхности и в объеме кристалла с использованием элементарных скачков в соответствующих атомных цепочках. Перемещение атома-диффузанта вдоль цепочки атомов с межатомным расстоянием \bar{a} равносильно одновременному его перемещению по атомным цепочкам с межатомными расстояниями a и a_1 : $\bar{a} = (a^2 + a_1^2)^{1/2}$. Положение не меняется, если принять к сведению другой механизм диффузии (вакансионный, по междоузлиям и т. д.). Скорость диффузионного смещения атома-диффузанта в направлении \bar{a} равняется $v = \bar{na}/\tau$, где \bar{na} — путь диффундирующего атома в единицах межатомных расстояний; τ — время перемещения.

Рассмотрим в кристалле две плоскости с расстоянием между ними \bar{a} , с поверхностными концентрациями N_1 и N_2 атомов диффузанта (рис. 95). Положим для определенности $N_1 > N_2$. Скорости диффузионного смещения в обе стороны будут одинаковы, и разница величин диффузионных потоков будет определяться только разностью поверхностных концентраций. Если градиент концентрации вдоль выбранного направления x равен $\frac{\partial N}{\partial x}$, то $\Delta N = \bar{a} \frac{\partial N}{\partial x}$; ($\Delta N = N_1 - N_2$).

Тогда $f = -\bar{a}v \frac{\partial N}{\partial x}$ (f — диффузионный поток) (где «—» соответствует результирующему диффузионному потоку в направлении убывания поверхностной концентрации атомов диффузанта). Переходя к объему и отмечая, что поверхностная концентрация связана с объемной

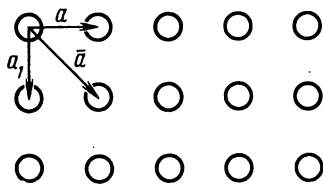


Рис. 94. Возможные пути диффузионного смещения атома

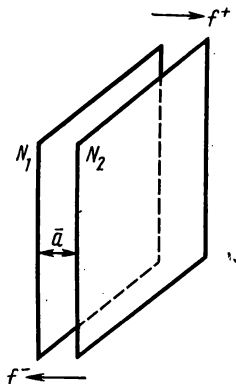


Рис. 95. К выводу первого закона Фика

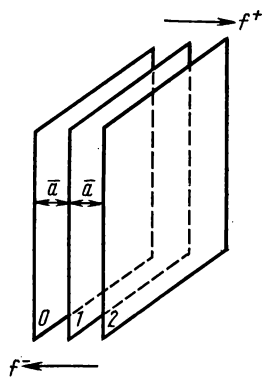


Рис. 96. К выводу второго закона Фика

$N = \bar{a}C$ и $\frac{\partial N}{\partial x} = \bar{a} \frac{\partial C}{\partial x}$, получим $f = -\bar{a}^2v \frac{\partial C}{\partial x}$, где $D = \bar{a}^2v$ — коэффициент диффузии в первом законе Фика:

$$f = -D \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (15.3)$$

Макроскопическая величина D определяется скоростью диффузионного смещения отдельного атома и геометрическими размерами решетки кристалла. Скорость диффузионного смещения определяется свойствами атома-диффузанта и кристаллической решетки, в которой наблюдается диффузия.

Аналогичным же образом может быть выведено второе дифференциальное уравнение диффузии Фика, определяющее зависимость концентрации атомов-диффузантов от времени. Концентрация атомов-диффузантов в некоторой средней плоскости 1 зависит от диффузионных потоков, приходящих от плоскости 0 и уходящих к плоскости 2 (рис. 96). Изменение концентрации во времени будет

$$\frac{\Delta N}{\Delta \tau} = v(N_0 - N_1) - v(N_1 - N_2) = f_{01} - f_{12}.$$

При монотонности $\frac{\partial N}{\partial x}$ и учитывая, что $\Delta N = \bar{a} \frac{\partial N}{\partial x}$, получим $\frac{\Delta N}{\Delta \tau} = \bar{a}v \left(-\frac{\partial N}{\partial x_+} + \frac{\partial N}{\partial x_-} \right)$.

$$\text{При } \Delta\tau \rightarrow 0 \quad \frac{\partial N}{\partial \tau} = \bar{a} v \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}.$$

Переходя к объему, получим

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (15.4)$$

Уравнения (15.3) и (15.4) выведены в предположении равновероятности диффузионного смещения атомов во всех кристаллографических направлениях кристалла, определяемой симметрией и одинаковой формой потенциальных барьеров. При этом ограничении коэффициент диффузии D не зависит от x , y , z и является скалярной величиной, поскольку он изотропен. Общее решение 2-го уравнения Фика (15.4) для неограниченного тела с заданным начальным распределением концентрации примеси $N(x, 0) = f(x)$ при $\tau = 0$ имеет сложный вид. Однако при введении дополнительных ограничений решения упрощаются и допускают непосредственный количественный расчет профиля диффузии в зависимости от времени. Рассмотрим три реальных варианта процессов диффузии.

I. Диффузия из бесконечного источника. Под бесконечным источником понимают диффузانت с постоянной во времени концентрацией примеси (неистощаемый источник). При этом начальная концентрация примеси в кристалле равна нулю. Решение уравнения (15.4) имеет вид

$$N(x, \tau) = N_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{D\tau}} \right);$$

$$N(0, \tau) = N_0, \quad N(x, 0) = N_0, \quad (15.5)$$

где erf — сокращенное обозначение функции ошибок Гаусса (от английского error function):

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\tau^2} d\tau.$$

Это решение может быть переписано в виде

$$N(x, \tau) = N_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2 \sqrt{D\tau}}, \quad (15.6)$$

где $\operatorname{erfc} z = 1 - \operatorname{erf} z$ — дополнительная функция ошибок.

Значения функций $\operatorname{erf} z$ и $\operatorname{erfc} z$ приводятся в справочниках. Графическое решение представлено на рис. 97.

II. Диффузия из полубесконечного источника. Концентрация примеси в источнике в процессе диффузии уменьшается, однако на достаточно большом удалении от границы раздела она остается постоянной. Решение уравнения (15.4) имеет вид

$$N(x, \tau) = \frac{N_0}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2 \sqrt{D\tau}}. \quad (15.7)$$

Графически решение (15.7) представлено на рис. 98. При $\tau > 0$ и $x = 0$ концентрация примеси на границе раздела равна половине начальной концентрации.

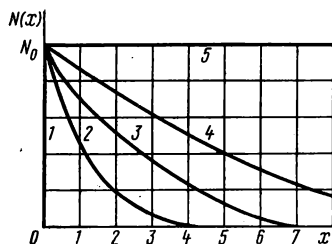


Рис. 97. Распределение примеси при диффузии из бесконечного источника при различных значениях $D\tau$:

1 — $D\tau = 0$; 2 — $D\tau = 1$; 3 — $D\tau = 4$;
4 — $D\tau = 16$; 5 — $D\tau = \infty$

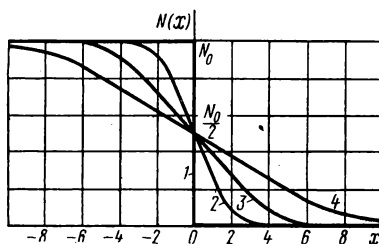


Рис. 98. Распределение примеси при диффузии из полубесконечного источника при различных значениях $D\tau$:

1 — $D\tau = 0$; 2 — $D\tau = 1$; 3 — $D\tau = 4$;
4 — $D\tau = 16$

III. Диффузия из бесконечно тонкого слоя. В этом варианте источник достаточно быстро обедняется примесью. При этом полагают, что диффузия идет только в кристалл ($x > 0$), а внешняя граница диффузанта является отражающей. Примером такой системы служит диффузия примеси в кремний из тонкого поверхностного слоя, защищенного пленкой SiO_2 . Пленка окисла представляет собой отражающую границу, так как коэффициент диффузии примеси в SiO_2 обычно на несколько порядков меньше, чем в кремнии. Распределение примеси описывается экспоненциальным законом:

$$N(x, \tau) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D\tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right), \quad (15.8)$$

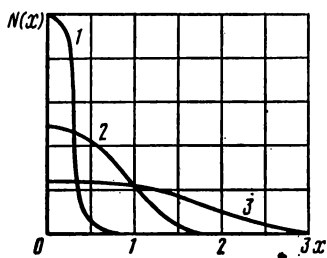


Рис. 99. Распределение примеси при диффузии из бесконечно тонкого слоя при различных значениях $D\tau$:

1 — $D\tau = 1/16$; 2 — $D\tau = 1/4$; 3 —
 $D\tau = 1$

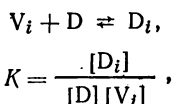
$$Q = \frac{N_0}{\sqrt{\pi}} 2\sqrt{D\tau}, \quad (15.9)$$

где Q — общее количество примеси в слое диффузанта. Графически решение (15.8) представлено на рис. 99.

Процессы диффузии в реальных кристаллах. Диффузия в твердом теле коренным образом отличается от диффузии в жидкости и газе вследствие упорядоченной кристаллической структуры. В этих условиях диффузионное смещение атомов определяется дискретностью и анизотропией решетки, т. е. формой периодического потенциального

поля. На эту картину накладываются ограничения общего порядка, характерные для любого агрегатного состояния и заключающиеся в наличии химического взаимодействия между основным веществом и диффундирующей примесью. В зависимости от типа диффузионного смещения можно представить следующие, основные виды механизма диффузии: 1) обмен местами (по узлам решетки); 2) прямая диффузия по междоузлиям; 3) диффузия по вакансиям в решетке. Эти варианты могут встречаться в различных комбинациях.

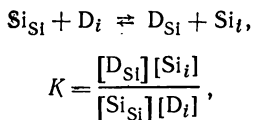
Диффузия по междоузлиям часто приводит к образованию твердых растворов внедрения. Этот механизм сводится к прямому перемещению атома в периодическом потенциальном поле кристалла. Схематически этот процесс можно представить квазихимическим уравнением



где V_i — междоузлие; D — атом-диффузант; D_i — атом-диффузант в междоузлии.

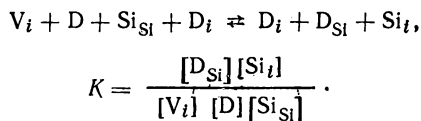
Несмотря на кажущуюся простоту описываемого явления, данный механизм характерен для очень небольшого количества атомов при их диффузии в кремнии. Здесь серьезную роль играет и соотношение объемов окта- и тетраэдрических пустот и объема атома-диффузанта, наличие в кристалле точечных дефектов и их ассоциаций, соотношение прочности связей E_{Si-Si}/E_{D-Si} и ряд других факторов.

Если прочность связи $Si-Si$ в кристалле меньше прочности связи $D-Si$, происходит замещение атомов с образованием соответствующего твердого раствора. Это равновесие может быть представлено уравнением



где Si_{Si} — атом кремния в собственном узле; D_{Si} — атом-диффузант в узле кремния; Si_i — атом кремния в междоузлии.

Процессы диффузии по узлам и междоузлиям могут быть совмещены:



Концентрации нормально заполненных узлов решетки $[Si_{Si}]$ и нормально пустых междоузлий V_i можно считать постоянными, тогда равновесие будет определяться произведением концентраций замещенных узлов и заполненных кремнием междоузлий, а также давлением пара диффузанта.

Возможно также взаимодействие вакантного узла решетки с внедренным атомом диффузанта. Такое взаимодействие термодинамически более вероятно, чем прямое замещение, поскольку в объеме кристалла есть ненасыщенные связи:

$$V_{Si} + D_i \rightleftharpoons D_{Si} + V_i,$$

$$K = \frac{[D_{Si}][V_i]}{[D_i][V_{Si}]},$$

где V_{Si} — вакансия в узле кремниевой решетки.

Равновесие определяется соотношением пустых и заполненных вакансий, концентрацией атомов-диффузанта в междоузлиях и давлением пара диффузанта. Следует учитывать возможность ионизации атомов в замещенных узлах и, в меньшей степени, в междоузлиях, что особенно важно для интерпретации электрических свойств структур, полученных в результате диффузии.

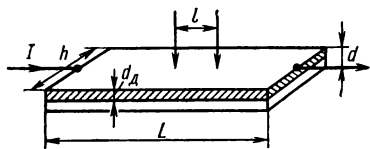


Рис. 100. Схема измерения сопротивления диффузионного слоя

Для исследования диффузии в кремнии обычно используют прямой метод радиоактивных изотопов, позволяющий непосредственно изу-

чить распределение $C = f(x)$. Однако применение данной методики сопряжено с рядом технических трудностей, связанных не только с радиоактивностью препаратов, но и отсутствием относительно стабильных радиоактивных изотопов у ряда элементов. Поскольку большинство примесей электрически активно в кремнии, существует ряд методов изучения диффузии, использующих электрический способ контроля. Каждый из них обладает определенными недостатками и имеет свои ограничения, однако совместное их применение позволяет получить корректные данные, сравнимые с результатами прямых измерений при помощи метода радиоактивных изотопов.

Для быстро диффундирующих примесей удобно экспериментально простое определение общей электропроводности образца двухзондовым методом. Чтобы эффект изменения электропроводности был заметен, объем диффузионного слоя должен быть сравним с объемом образца. Этим и определяется форма последнего — тонкая пластина в виде параллелепипеда (рис. 100) $h \gg d$, $L \gg d$, $d_D \approx d$. Электропроводность определяют, как минимум, для трех состояний диффузии: начального, через время τ и в предельном насыщении. Если принять, что подвижность не зависит от концентрации примеси, то электропроводность

$$\bar{\sigma} = \frac{I}{U} = \frac{euh}{l} N \cdot 2,26 \sqrt{D\tau},$$

где e — заряд электрона; u — подвижность, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$; h — ширина образца, см ; l — расстояние между зондами, см ; N — количество диф-

фундирующего вещества на обеих сторонах пластины на 1 см^2 ; D — коэффициент диффузии; τ — время.

Одним из основных условий применимости этого метода является отсутствие p — n -перехода, т. е. можно изучать диффузию атомов, создающих проводимость, аналогичную собственному типу проводимости пластины. Иногда запирающий p — n -переход создают специально, чтобы обеспечить возможность непосредственного измерения диффузионного слоя. Таким способом можно изучать диффузию доноров в полупроводнике p -типа, и наоборот. Измерения проводимости при этом осуществляются четырехзондовым методом. При измерении удельного сопротивления на плоской отполированной поверхности полупроводникового материала устанавливают четыре точечных зонда, расположенных достаточно близко друг от друга и далеко от границ образца, чтобы последние не влияли на электрическое поле вблизи контактов. Внешние зонды — токовые, а два внутренних — потенциальные. Расстояния между зондами обычно принимают равными $0,5$ — $1,5 \text{ мм}$. Необходимо располагать зонды таким образом, чтобы они лежали на одной прямой. Удельное сопротивление больших образцов рассчитывают по формуле

$$\rho = \frac{U_x}{I_x} \left[\frac{2\pi}{\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_3 - S_2}} \right], \quad (15.10)$$

где ρ — удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{см}$; I_x — ток, проходящий через зонды, А; U_x — разность потенциалов между зондами, В; S_1 , S_2 , S_3 — расстояния между зондами, см.

Если расстояние S между зондами поддерживается одинаковым (т. е. $S_1 = S_2 = S_3 = S$), то расчет удельного сопротивления упрощается:

$$\rho = \frac{U_x}{I_x} 2\pi S. \quad (15.11)$$

Обычно ток I_x находят по падению напряжения $U_{\text{эт}}$ на эталонном сопротивлении, включенном последовательно в цепь крайних зондов:

$$\rho = R_{\text{эт}} \frac{U_x}{U_{\text{эт}}} 2\pi S. \quad (15.12)$$

Измерения проводят с использованием компенсационной схемы, чтобы исключить влияние контактных сопротивлений. Средняя концентрация донора в слое

$$N_d = N_a + \frac{1}{4,5eu\Delta l} (\bar{\sigma}_2 - \bar{\sigma}_1), \quad (15.13)$$

где N_a — фоновая концентрация акцептора в p -области p — n -перехода; $\bar{\sigma}_2$ и $\bar{\sigma}_1$ — электропроводности на шлифах, соответствующих толщинам l_2 и l_1 .

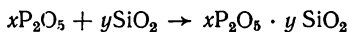
Технологические варианты диффузионных процессов. В зависимости от конкретных требований, предъявляемых к диффузионным структурам, используются различные способы диффузии, которые можно подразделить на два типа: закрытый (ампульный) метод и метод

потока. Ампульный метод в технологическом оформлении наиболее прост. Пластины кремния и диффузانت помещают в вакуумированную и запаянную ампулу из кварцевого стекла и нагревают до необходимой температуры. В качестве источников диффузии используются бор- и фосфорсодержащие летучие продукты (галогениды, оксиды, элементарный фосфор). Иногда используют источники примеси, нанесенные на поверхность пластины, подвергаемой обработке.

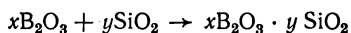
К недостаткам ампульного метода следует отнести цикличность процесса диффузии, связанную с необходимостью отпайки и вскрытия ампул, а также невозможность регулирования давления пара диффузанта, поскольку пластина и диффузانت находятся в зоне постоянной температуры. Кроме того, при высоких уровнях легирования наблюдается эрозия поверхности кремния из-за образования промежуточных фаз.

Всех этих недостатков лишен метод диффузии в потоке газа-носителя («метод открытой трубы»). В процессе проведения диффузии по этому методу пластины и источник диффузии помещаются в открытую с одной стороны трубу, которая находится в печи, обеспечивающей регулирование и поддержание температуры в двух зонах: зоне диффузии и зоне испарения диффузанта. Пар диффузанта доставляется в зону диффузии газом-носителем, в качестве которого используют инертные газы, кислород, их смеси (иногда прибегают и к увлажнению). Использование в качестве газа-носителя таких компонентов, как кислород и водяной пар, способствует образованию на поверхности сравнительно тонкого оксидного слоя, предохраняющего поверхность от эрозии.

При помощи этого метода получают электронно-дырочные переходы с высокой воспроизводимостью электрических характеристик, что связано с возможностью точной регулировки глубины диффузионного слоя и распределения концентрации примеси в нем. К недостаткам данного метода относится трудность получения высокой поверхностной концентрации примеси (выше 10^{18} см^{-3}). Чтобы избежать поверхностной эрозии, чистые элементы III и V групп заменяют их оксидами, в результате чего диффузия идет из стекловидных слоев, образующихся на поверхности. Особенно хорошие результаты получаются при применении соединений B_2O_3 и P_2O_5 . Наличие окисной пленки на поверхности кремния приводит к реакции



Для осуществления этого процесса в зону диффузанта помещают P_2O_5 , который, испаряясь, захватывается газом-носителем и, проходя над пластиной кремния, нагретой до 1200°C , взаимодействует с окисной пленкой, образуя фосфорно-силикатное стекло. Затем температуру поднимают до 1300°C ; при этом из стекла происходит диффузия фосфора в глубь полупроводника. Аналогично идет процесс и при применении B_2O_3 :



На поверхности образуется боросиликатное стекло.

Экспериментальная часть

Задание. В работе предлагается: 1) осуществить двухстадийную диффузию бора («загонка» — «разгонка») в кремний n -типа в точной системе; 2) произвести измерения поверхностного сопротивления диффузионного слоя; 3) рассчитать кривую распределения примеси и глубину залегания p — n -перехода; 4) методом косого шлифа определить толщину диффузионного слоя экспериментально; 5) изучить вольт-амперную характеристику полученной диодной структуры.

Оборудование и материалы

Оборудование: трубчатая диффузионная печь с рабочей температурой до 1200°C ; Pt—Pt/Rh-термопара; кварцевая труба длиной 1 м, диаметром 40 мм со шлифом; кварцевые держатели для пластин и источника бора; приспособление для изготовления косого шлифа; металлографический микроскоп, установка для измерения сопротивления четырехзондовым методом, осциллографическая установка для изучения вольт-амперных характеристик; фторопластовая посуда, пинцет с фторопластовыми наконечниками; сушильный шкаф (120°C).

Материалы: кремниевые пластины КЭФ-1/0,3 диаметром 30 мм; борный гидрид B_2O_3 (ОСЧ), кислота плавиковая (ХЧ); кислота азотная (ХЧ); кислота соляная (ХЧ); толуол, спирт этиловый, лак ХСЛ; аргон чистый («А»), кислород.

Установка для диффузии состоит из трубчатой печи 1, внутри которой находится диффузионная камера 2, представляющая собой кварцевую трубу со шлифом с одной стороны и патрубком для выхода газа

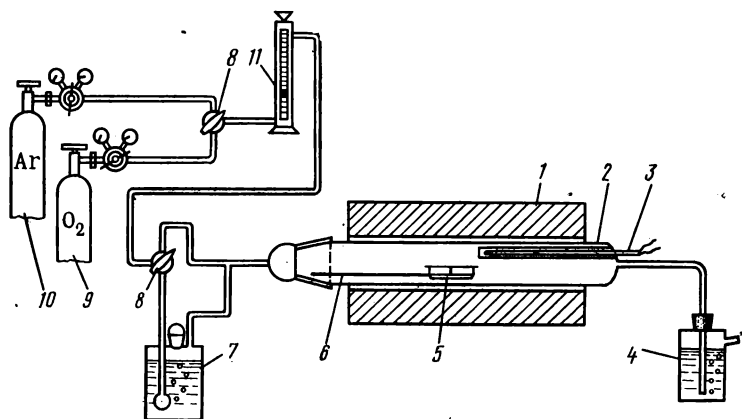


Рис. 101. Схема установки для осуществления диффузии в потоке

с другой (рис. 101). В трубе помещается кварцевый стержень с приваренной к нему чашечкой для диффузанта 6, на которую помещается кремниевая пластина 5. Ввод газов (кислорода 9 или аргона 10) осуществляется через шлиф. Скорость потока газа контролируется ротаметром 11. При этом предусмотрена возможность предварительного насыщения кислорода водяным паром через обогреваемый барботер 7.

Кран 8 служит для раздельной подачи газов. Контроль температуры в печи осуществляется термопарой 3. Печь должна обеспечить изотермическую зону около 10 см в центральной части. Разброс температуры в этой зоне не должен превышать $\pm 1^\circ\text{C}$. К выходу камеры присоединен гидрозатвор 4.

Барботер представляет собой кварцевый сосуд типа склянки Дрекселя. Объем его составляет 500—750 см³ (рис. 102). Ввод газа в барботер осуществляется через патрубок 1, доходящий почти до дна сосуда и снабженный на конце шариком с отверстиями для более равномерной подачи газа. Поступление газа, насыщенного водяным паром, в диффузионную камеру происходит через патрубок 3. Заполнение барботера водой производят через отверстие 2, закрываемое пришлифованной пробкой. Во избежание выталкивания пробки при кипении воды пробки и шлиф снабжены крючками, на которые одеваются

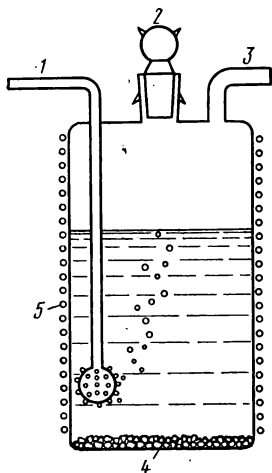


Рис. 102. Конструкция барботера

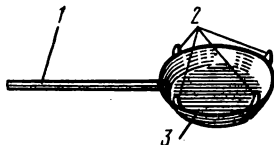


Рис. 103. Держатель для пластины

резиновые кольца. Нагрев осуществляется при помощи нихромовой спирали 5 диаметром 0,6 мм, намотанной непосредственно на сосуд. Для обеспечения равномерного кипения на дне барботера насыпана кварцевая крошка 4.

Держатель (рис. 103) представляет собой кварцевую палочку 1 диаметром 3—5 мм, длиной 40—50 см, на конце которой приварена чашечка 3 диаметром 25 мм и глубиной 10 мм, снабженная четырьмя выступами 2, на которые и помещается кремниевая пластина. Необходимо иметь два держателя: для «загонки» и для «разгонки» бора.

Диффузия бора в кремний. Поверхность оптически полированной пластины кремния *n*-типа обезжиривают в кипящем толуоле, затем кипятят в азотной кислоте до исчезновения бурых окислов азота, промывают дистиллированной водой и хранят в бюксе со спиртом. Кварцевую трубу, в которой будет проводиться процесс диффузии, необходимо промыть смесью $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1:3$, затем водой и высушить в диффузионной печи. Такой же обработке подвергается и держатель. Перед загрузкой пластины в диффузионную камеру измеряют поверхностное сопротивление четырехзондовым методом, используя стандартную компенсационную схему. Методика измерения и расчета поверхностной концентрации приведена ниже.

Технологический режим загонки бора. Предварительно печь разогревают до рабочей температуры в изотермической зоне $1000 \pm 1^\circ\text{C}$ в токе аргона, отрегулированном так, чтобы через гидрозатвор проходило 3—5 пузырьков в секунду, что соответствует скорости потока 18—20 л/ч.

В чашечку держателя загружают 0,3 г B_2O_3 . Сверху на выступы чашечки помещают пластину кремния рабочей стороной вниз. Открыв шлиф (поток аргона не выключать), вдвигают держатель с диффузантом и пластиной в диффузионную камеру. Во избежание разбрызгивания диффузанта и растрескивания пластины ее помещают не сразу в рабочую зону, а предварительно в течение 5 мин выдержав при $400\text{—}500^\circ\text{C}$. Затем чашечку продвигают в изотермическую зону и закрывают трубу шлифом (проконтролировать поток аргона по гидрозатвору). Загонку проводят в течение 20 мин.

В процессе загонки на поверхности кремния формируется относительно тонкий, насыщенный бором слой. Это происходит за счет конденсации испаряющегося B_2O_3 и обменного взаимодействия конденсата с кремнием. Диффузия при «загонке» идет из бесконечного источника. По окончании процесса пинцетом выдвигают держатель в зону $400\text{—}500^\circ\text{C}$ и после 5 мин выдержки вынимают из диффузионной камеры. Сравнивают конденсат B_2O_3 и возможные следы SiO_2 на поверхности пластины в плавиковой кислоте (фторопластовый стакан, пинцет с фторопластовыми наконечниками). Пластину тщательно промывают водой и этиловым спиртом, высушивают фильтровальной бумагой. Затем вновь измеряют поверхностное сопротивление. По полученным данным рассчитывают поверхностную концентрацию диффузанта N_0 и его общее содержание в пластине Q .

Технологический режим разгонки бора. Диффузионную печь разогревают до $1200 \pm 1^\circ\text{C}$ при потоке кислорода через барботер с кипящей водой 3—4 пузырька в секунду (расход кислорода 11—14 л/ч). Промытую спиртом и высушенную пластину кремния помещают на выступы второго (чистого) держателя рабочей стороной вверх. Пластины вдвигают в рабочую зону постепенно, выдержав ее предварительно в зоне низкой температуры в течение 5 мин. Закрывают камеру шлифом, корректируют расход кислорода и проводят «разгонку» в течение 1 ч. При этом в окислительной атмосфере на поверхности пластины образуется слой боросиликатного стекла, который играет роль отражательной границы. Происходит дальнейшая диффузия бора в кремний из сформированного на первой стадии диффузии тонкого диффузионного слоя с высокой поверхностной концентрацией бора. Граница диффузионного слоя продвигается в глубь кристалла. Окончательное положение p — n -перехода определяется временем диффузии при разгонке. По окончании процесса пластину постепенно выдвигают из рабочей зоны. Поверхностный слой боросиликатного стекла сравнивают в плавиковой кислоте. После промывки и сушки пластины приступают к изучению диффузионного слоя.

Расчет параметров диффузионных слоев. Измерение поверхностного сопротивления проводят в пяти точках в средней части

пластины и определяют среднее арифметическое. Расчет R_S осуществляют по формуле

$$R_S = \frac{U_x}{I_x} \frac{\pi}{\ln 2} = 4,53 \frac{U_x}{I_x}, \quad (15.14)$$

где U_x — напряжение, измеряемое на потенциальных зондах, мВ; I_x — ток через образец, мА. Формула (15.14), не учитывающая расстояние между зондами, пригодна для бесконечного слоя.

Для упрощения расчетов рекомендуется установить рабочий ток 4,53 мА. Тогда поверхностное сопротивление будет численно равно падению напряжения на потенциальных зондах: $|R_S|(\text{Ом}) = |U_x|(\text{мВ})$. Для определения фоновой концентрации доноров в исходной пластине кремния n -типа используют график рис. 1 приложения, принимая во внимание, что в данном случае R_S является мерой удельного сопротивления кремния, поскольку примесь распределена в исходном материале равномерно. Определенная таким образом концентрация доноров N_d необходима в дальнейшем для расчета глубины залегания p — n -перехода.

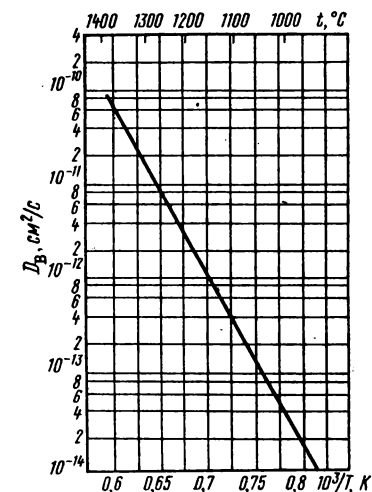


Рис. 104. Зависимость коэффициента диффузии бора в кремнии от температуры

Измеряя поверхностное сопротивление после загонки бора, определяют его *поверхностную концентрацию* N_0 и *общее количество акцептора* Q в тонком диффузионном слое. Поскольку при загонке диффузия идет из бесконечного источника в течение небольшого промежутка времени, то толщина этого слоя принимается равной $h \approx 5,4 \sqrt{D\tau}$. Зависимость коэффициента диффузии бора от температуры, описываемая уравнением

$$D_B = 10,5 \exp \left(- \frac{85000}{RT} \right),$$

приведена на рис. 104. Зная величины R_S и h при загонке, определяют среднюю проводимость слоя по формуле

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{R_S h}.$$

По рис. 105 (или см. рис. 5 приложения) определяют соответствующую поверхностную концентрацию бора N_0^* . Текущую координату

* Строго говоря, истинная поверхностная концентрация равна сумме концентрации электрически активного бора, определенной по R_S (в предположении

x в определении $\bar{\sigma} = \frac{1}{R_S(x_j - x)}$ принимают равной нулю, что соответствует поверхности. Тогда x_j , определяющая координату p — n -перехода, равна толщине диффузионного слоя h . При этом условии поверхностную концентрацию N_0 определяют (рис. 105) по кривой

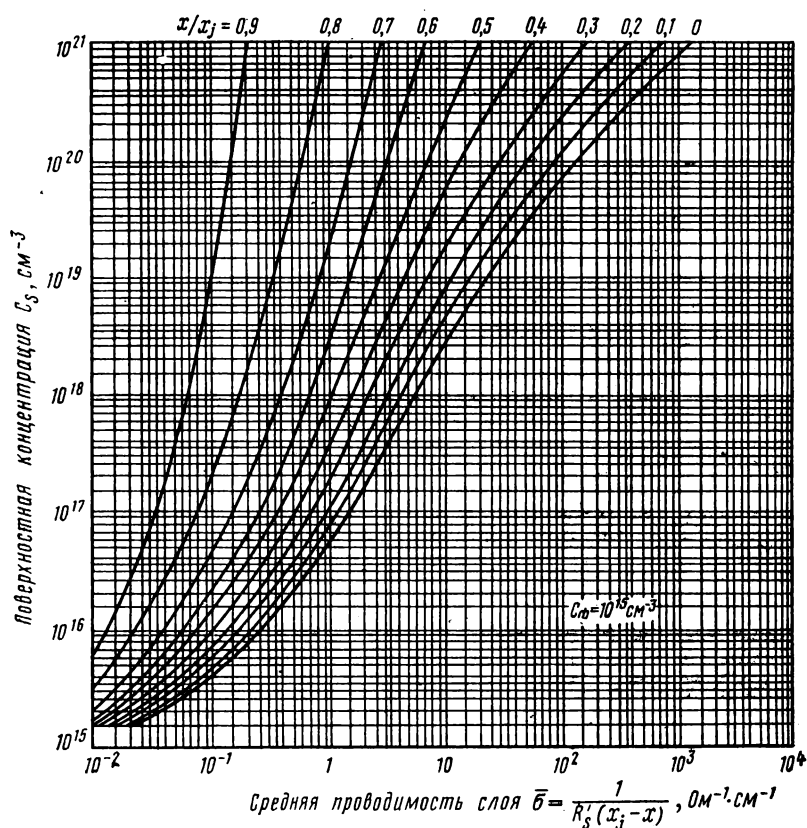


Рис. 105. Зависимость поверхностной концентрации от средней проводимости слоев p -типа в кремнии с фоновой концентрацией доноров $C_0 = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при егфс-распределении

с параметром $x/x_j = 0$. Изменяя x в пределах от 0 (поверхность) до x_j (p — n -переход) и рассчитывая соответствующие значения σ и параметра x/x_j , по рис. 105 определяют концентрацию примеси на любом расстоянии от поверхности при егфс-распределении. Строят график $N = f(x)$ в полулогарифмических координатах. По соотношению (15.9)

полной ионизации), и количества бора, пошедшего на компенсацию фоновой донорной примеси. Однако последняя величина на несколько порядков меньше и ею можно пренебречь.

определяют общее количество бора N_0 , внедренного в кремний при загонке.

По полученным данным рассчитывают глубину залегания p — n -перехода при «разгонке», используя соотношение (15.8), в предположении, что этот процесс представляет собой диффузию из ограниченного источника (Q) с отражающей границей (окисел) в полуограниченное тело (пластина). При этом на границе p - и n -областей концентрация акцепторов $[N(x, \tau)]$ должна равняться фоновой концентрации донора в исходном кремнии (рис. 106). Рассчитанную по выражению (15.8) глубину залегания p — n -перехода сравнивают с экспериментально определенной методом косого шлифа (см. ниже). По соотношению (15.8) также рассчитывают диффузионный профиль бора в кремнии $N(x)$ при фиксированном времени разгонки (1 ч) через 0,25 мкм. Строят график в координатах $N(x)$ (см $^{-3}$) — x (мкм). Масштаб по оси концентрации — логарифмический.

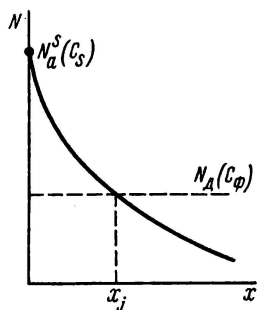


Рис. 106. Определение глубины залегания p — n -перехода

Ниже приведен примерный расчет основных параметров диффузионного слоя.

Исходный материал — кремний n -типа КЭФ — 2,0/0,5. На основании рис. 1 приложения находим, что сопротивлению 2,0 Ом·см соответствует концентрация носителей $N_d = 1,5 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$ (фоновая концентрация доноров).

Условные режимы диффузии: загонка $t = 1050^\circ \text{C}$, $\tau = 20$ мин (аргон); разгонка $t = 1200^\circ \text{C}$, $\tau = 1,5$ ч (влажный кислород). Экспериментально измеренное поверхностное сопротивление R_S после загонки равно 50 Ом. Глубину залегания p — n -перехода определяем из соотношения $h = 5,4\sqrt{D\tau}$. При 1050°C $D = 9 \cdot 10^{-14}$ см 2 /с (см. рис. 104); $\tau = 20$ мин = 1200 с;

$$h = 5,4 \sqrt{9 \cdot 10^{-14} \cdot 1200} = 56,2 \cdot 10^{-6} \text{ см} \approx 0,6 \text{ мкм. Тогда } \bar{\sigma} = \frac{1}{R_S h} = \\ = \frac{1}{50 \cdot 56,2 \cdot 10^{-6}} \approx 3,6 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

По рис. 105 при $x/x_j = 0$ находим поверхностную концентрацию бора после загонки: $N_0 = 3 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$.

Общее количество бора Q , введенное при загонке:

$$Q = \frac{N_0}{\sqrt{\pi}} 2 \sqrt{D\tau} = \frac{3 \cdot 10^{20}}{\sqrt{3,14}} 2 \sqrt{9 \cdot 10^{-14} \cdot 1200} = 3,52 \cdot 10^{15} \text{ атомов.}$$

При разгонке из постоянного источника Q с отражающей границей распределение концентрации описывается формулой

$$N(x, \tau) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D \tau}} e^{-\frac{x^2}{4D\tau}}.$$

Рассчитаем глубину p — n -перехода при разгонке, т. е. расстояние x_j от поверхности, при котором концентрация бора станет равной фоновой концентрации донора в исходном кремнии: $N_a = N_d = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. При 1200°C согласно рис. 104 $D = 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$. Тогда за время $\tau = 1,5 \text{ ч} = 5400 \text{ с}$ из соотношения

$$1,5 \cdot 10^{15} = \frac{3,52 \cdot 10^{15}}{\sqrt{3,14 \cdot 3 \cdot 10^{-12} \cdot 5400}} e^{-\frac{x_j^2}{4 \cdot 3 \cdot 10^{-12} \cdot 5400}}$$

находим $x_j = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 7,7 \text{ мкм}$.

Экспериментальное изучение p — n -перехода. Толщину диффузионного слоя, а следовательно, и глубину залегания p — n -перехода определяют методом косого шлифа (см. работу 14). Поскольку

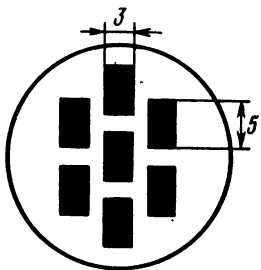


Рис. 107. Маскирование локальных участков пластины лаком ХСЛ при изготовлении меза-структур

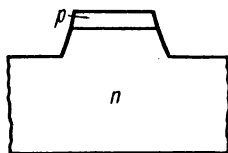


Рис. 108. Меза-структура в разрезе

толщина диффузионных слоев составляет 3—10 мкм, шлифование надо проводить под меньшим углом, чем при исследовании эпитаксиальной структуры. Рекомендуется при этом использовать сменные площадки в приспособлении для изготовления косого шлифа с углом скоса 3—5°.

Контрастное окрашивание диффузионных структур на кремнии проводят 49%-ным раствором HF с добавкой 0,1% 70%-ной HNO_3 . При этом p -область селективно окрашивается вследствие более интенсивного оксидирования. Для этого же пригоден травитель СР-4А (см. работу 12). Толщину диффузионного слоя рассчитывают по формулам $h = d \sin \alpha$ или $h = l \lg \alpha$ в зависимости от способа наблюдения (см. работу 14). Экспериментально определенную глубину диффузионного слоя сравнивают с теоретически рассчитанной.

Для наблюдения на осциллографе вольт-амперных характеристик предварительно вытравливают меза-структуры в пластине с диффузионным слоем. На рабочую сторону пластины при помощи фторопластовой палочки диаметром 3 мм с заостренным концом наносят лак ХСЛ для защиты участков поверхности при последующем травлении (рис. 107). Размер защищенных участков $3 \times 5 \text{ мм}$. Лак высушивают 5 мин при комнатной температуре и 15—20 мин при 50—70° С (под лампой). После высыхания лака таким же образом полностью защи-

щают обратную сторону и торцы пластины. Подготовленную пластину подвергают травлению в смеси $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1:10$ при непрерывном перемешивании в течение 7—8 мин. За это время с незащищенной поверхности стравливается слой 30—35 мкм и образуется структура,

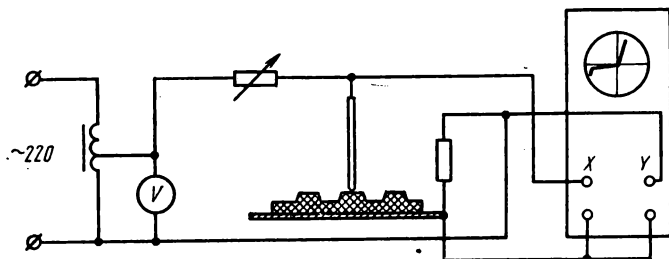


Рис. 109. Схема осциллографической установки для изучения выпрямляющих свойств $p-n$ -переходов

показанная на рис. 108. После травления меза-структуры пластину тщательно промывают водой и высушивают. Затем при помощи иглы снимают пленку лака, вновь промывают водой, спиртом и сушат фильтровальной бумагой. Пластику помещают на столик характерографа (рис. 109), который служит одним из электрических контактов. Вторым контактом служит

игла, помещенная на манипуляторе. Для наблюдения характеристики на экране осциллографа (рис. 110) касаются иглой поочередно каждой из меза-структур. Если при увеличении напряжения обратная ветвь $I-V$ -характеристики остается горизонтальной (рис. 110, а), то качество $p-n$ -перехода хорошее. Если же наблюдается отклонение (значительный обратный ток) (рис. 110, б), то переход неудовлетворителен.

Форма отчета. Отчет о работе

должен содержать: 1) описание технологической схемы и режимов загонки и разгонки бора; 2) описание методики измерения и результаты определения R_s ; 3) расчет поверхностной концентрации бора, глубины диффузионного слоя и общего количества примеси при загонке; 4) расчет и экспериментальное определение глубины $p-n$ -перехода после разгонки; 5) построение диффузионного профиля для егс-распределения при загонке (см. рис. 105); 6) диффузионный профиль для ехр-распределения (расчет по (15.8); 7) описание $I-V$ -характеристики меза-структур; 8) выводы по работе.

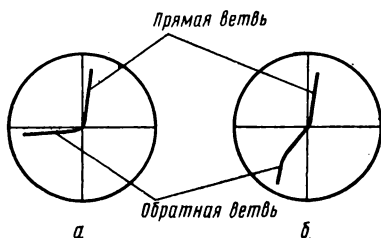


Рис. 110. Вид вольт-амперной характеристики на экране осциллографа:

а — удовлетворительный $p-n$ -переход;
б — неудовлетворительный $p-n$ -переход

Литература

Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. Физматгиз, 1961.

Гаврилов Р. А., Скворцов А. М. Технология производства полупроводниковых приборов. Энергия, 1968, с. 90—128, 196—203.

Курносоев А. И., Юдин В. В. Технология производства полупроводниковых приборов. Высшая школа, 1974, с. 128—173.

Новиков В. В. Теоретические основы микроэлектроники. Высшая школа, 1972, с. 77—105.

Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия. Под ред. Р. Бургера и Р. Донована. Мир, 1969, с. 186—332.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Зависимость давления насыщенного пара мышьяка от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ атм}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ атм}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ атм}$
450	0,026	658	2,392	772	16,9
500	0,076	665	2,717	790	22,3
525	0,105	672	3,035	801	26,1
550	0,222	685	3,906	815	33,6
568	0,362	697	4,85	817	35,7
604	0,785	720,5	6,95	830	38,1
615,5	0,997	741	9,7	843	40,5
631	1,395	758	13,35	850	41,6
				853	42,2

$$\lg P_{\text{As}_s} (\text{мм рт. ст.}) = 11,160 - \frac{7357}{T, \text{K}} (\text{As твердый});$$

$$\lg P_{\text{As}_s} (\text{мм рт. ст.}) = 6,681 - \frac{2450}{T, \text{K}} (\text{As жидкий});$$

$t_{\text{пл.}} 817^\circ\text{C}$; давление при температуре плавления 35,7 атм;

$$\Delta H_{\text{субл}} = 143,3 \text{ кДж/моль (34,28 ккал/моль)}$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = 47,3 \text{ кДж/моль (11,31 ккал/моль)},$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = 24 \text{ кДж/г-атом As (574 ккал/г-атом As)}.$$

Таблица 2

Зависимость давления насыщенного пара красного фосфора от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ атм}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ атм}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ атм}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ атм}$
308,5	0,03	472,5	3,99	581	36,90	602	47,0
346	0,11	486,5	5,51	587,5	41,38	606,5	48,6
379,5	0,33	505	8,29	588	41,77	608	49,0
408,5	0,77	515	10,26	589	42,5	621	53,9
433,5	1,52	522,5	11,98	589,5	42,9	625,5	55,6
450,5	2,34	561	25,5			627,5	56,7
463,5	3,22	578	34,96	593	44,2	632	58,6

$$\lg P_{\text{P}_s} (\text{мм рт. ст.}) = \frac{7952,9}{T, \text{K}} + 34,148 (\text{P твердый});$$

$$\Delta H_{\text{субл}} = 152,6 \text{ кДж/моль (36,5 ккал/моль)}.$$

$t_{\text{пл.}} = 589,5^\circ\text{C}$, давление при температуре плавления 42,9 атм.

Таблица 3

Коэффициенты распределения некоторых примесей в InSb

Примесь	Коэффициент распределения	Примесь	Коэффициент распределения	Примесь	Коэффициент распределения
Cu	$6,6 \cdot 10^{-4}$	Tl	$5,2 \cdot 10^{-4}$	Se	0,35
Ag	$4,9 \cdot 10^{-5}$	Ge	0,045	Te	1
Au	$1,9 \cdot 10^{-6}$	Sn	0,057	Fe	0,04
Zn	2,3	P	0,16	Ni	$6 \cdot 10^{-6}$
Cd	0,26	As	5,4		
Ga	2,4	S	0,1		

Таблица 4

Определение толщины пленок SiO_2
методом цветовых оттенков Ньютона

h , мкм	Оттенок
0,0500	Бежевый
0,0700	Коричневый
0,0960	Темно-коричнево-красный
0,1020	Индиго
0,1433	Голубовато-серый
0,1500	Светло-голубой
0,1688	Зелено-голубой
0,1700	Металлический
0,1786	I Бледно-зеленый
0,1836	Желто-зеленый
0,1883	Светло-зеленый
0,1916	Зелено-желтый
0,1963	Золотисто-желтый
0,2000	Светло-золотистый
0,2200	Золотистый
0,2216	Оранжевый
0,2490	Светло-красный
0,2500	Красный
0,2700	Красно-фиолетовый
0,2753	II Пурпурный
0,2810	Пурпурно-фиолетовый
0,2886	Фиолетовый
0,3000	Фиолетово-голубой
0,3033	Индиго
0,3100	Голубой
0,3160	Темно-голубой
0,3200	Зелено-голубой
0,3400	Светло-зеленый
0,3500	II Зеленый
0,3760	Желтовато-зеленый
0,3830	Грязно-зеленый
0,3900	Желтый
0,4100	Светло-оранжевый

λ, мкм		Оттенок
0,4193		Телесный
0,4200		Темно-розовый
0,4400		Красный
0,4476		Фиолетово-красный
0,4586		Фиолетовый
0,4600		Красно-фиолетовый
0,4757		Голубовато-фиолетово-серый
0,4800		Голубовато-фиолетовый
0,4900		Голубой
0,4983		Зелено-голубой
0,5000		Голубовато-зеленый
0,5200		Зеленый
0,5403	III	Тускло-зеленый
0,5526		Желто-зеленый
0,5606		Зелено-желтый
0,5703		Желто-серый
0,5800		Светло-оранжевый
0,5813		Сиреневато-серовато-красный
0,6000		Темно-розовый
0,6088		Карминово-красный
0,6300		Фиолетово-красный
0,6423		Серовато-красный
0,6690		Голубовато-серый
0,6800		Голубоватый
0,6826		Голубовато-зеленый
0,7200	IV	Зеленый
0,7700		Желтоватый
0,7793		Бледно-розовый
0,8000		Оранжевый
0,8200		Желтовато-розовый
0,8500		Светло-красновато-фиолетовый
0,8600		Фиолетовый
0,8700		Голубовато-фиолетовый
0,8893		Бледно-зелено-голубоватый
0,8900	V	Голубой
0,9200		Голубовато-зеленый
0,9500		Желто-зеленый
0,9700		Желтый

**Исходные данные для определения заряда и плотности состояний
на границе Si—SiO₂**

Для выбора требуемой теоретической C—V-кривой (рис. 2) необходимо знать тип проводимости и удельное сопротивление кремниевой подложки, а также толщину слоя окисла в исследуемой МОП-структуре. По рис. 1 определяют концентрацию примеси в подложке. Выделив определенную группу теоретиче-

ских $C-V$ -кривых (с $N_d = 10^{14}, 10^{15}, 10^{16} \text{ см}^{-3}$) (рис. 1), находят соответствующую по толщине окисла кривую.

На график (в одном масштабе) наносят экспериментальную и выбранную теоретическую $C-V$ -кривые. Проводят прямую, параллельную оси абсцисс, через точку пересечения теоретической $C-V$ -кривой с осью ординат (при $V = 0$ —

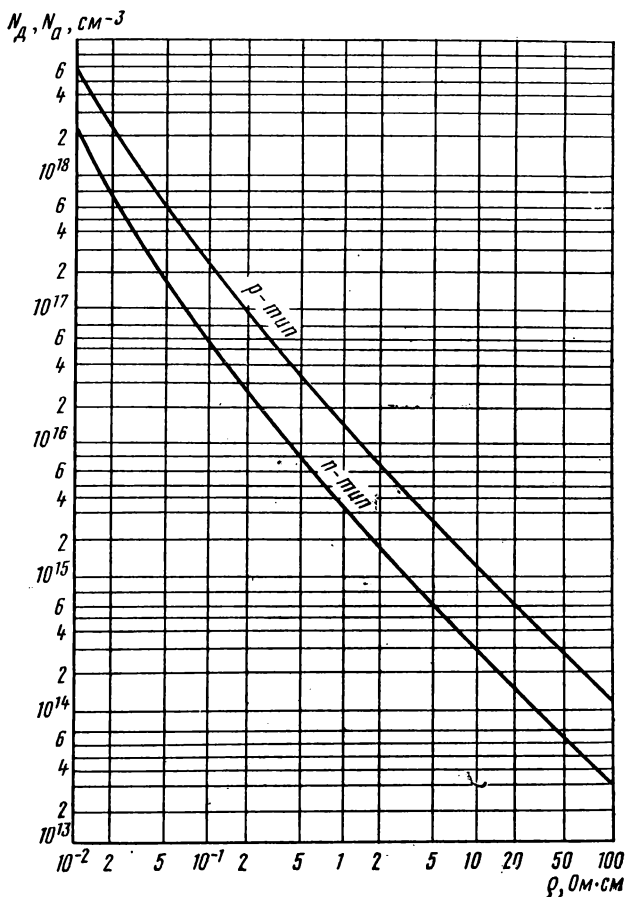


Рис. 1. Связь между сопротивлением кремния n - и p -типа и концентрацией примеси

условие плоских зон). Сдвиг экспериментальной кривой относительно теоретической вдоль этой прямой и определяет величину ΔV_{FB} .

При помощи рис. 3 величину ΔV_{FB} можно определить более простым способом. Например, из рис. 3 находим, что для пленки SiO_2 толщиной 2000 Å на кремнии с концентрацией носителей $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ величина C/C_0 , отвечающая условию плоских зон, равна 0.9. Построив экспериментальную $C-V$ -кривую, проводят через точку $C/C_0 = 0.9$ прямую, параллельную оси абсцисс. Смещение экспериментальной $C-V$ -кривой относительно оси ординат вдоль этой прямой и определяет величину ΔV_{FB} .

Примечание. Чтобы использовать приведенные теоретические $C-V$ -кривые для подложки p -типа, достаточно изменить знаки по оси напряжений.

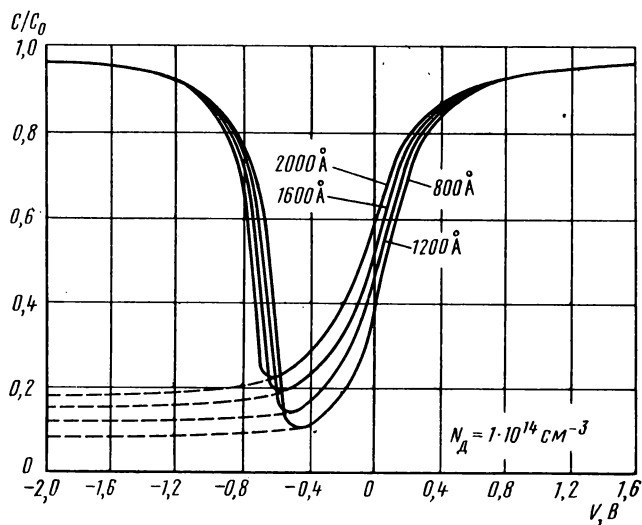
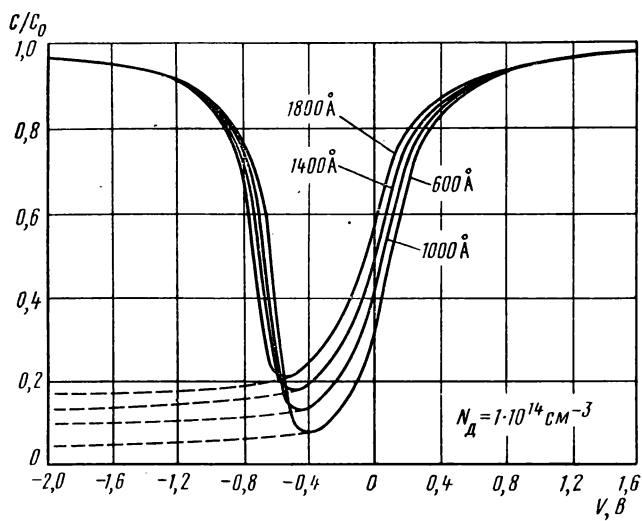


Рис. 2. Теоретические $C-V$ -кривые для МОП-структур на кремнии n -типа при разных концентрациях примеси в подложке N_d и толщинах SiO_2 .

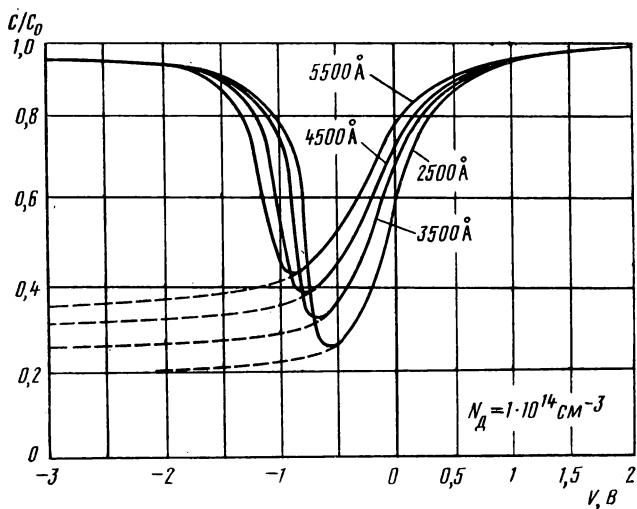
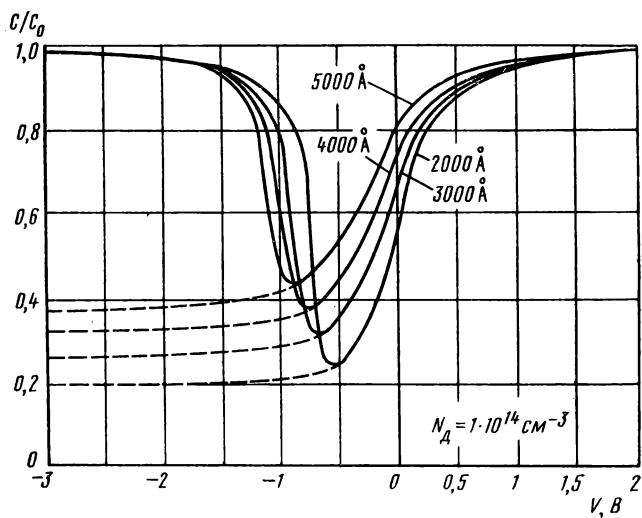


Рис. 2. Продолжение

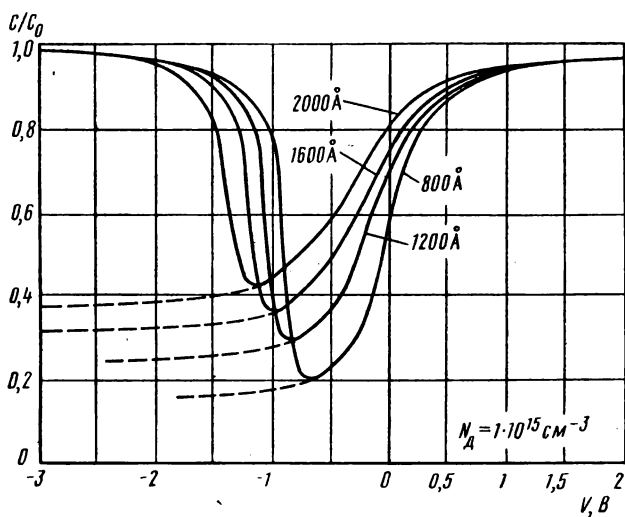
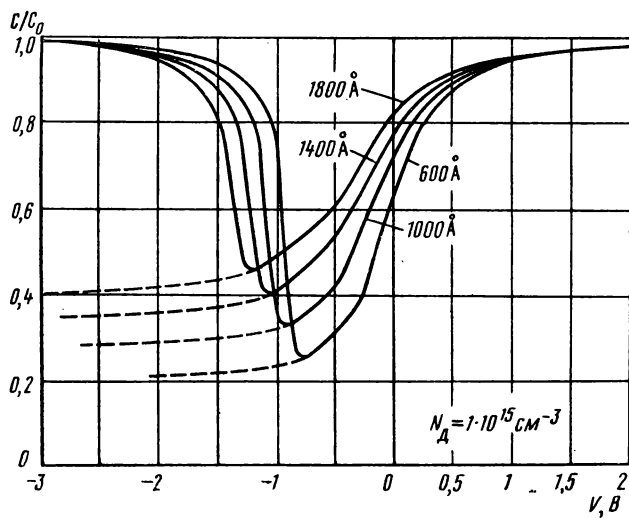


Рис. 2. Продолжение

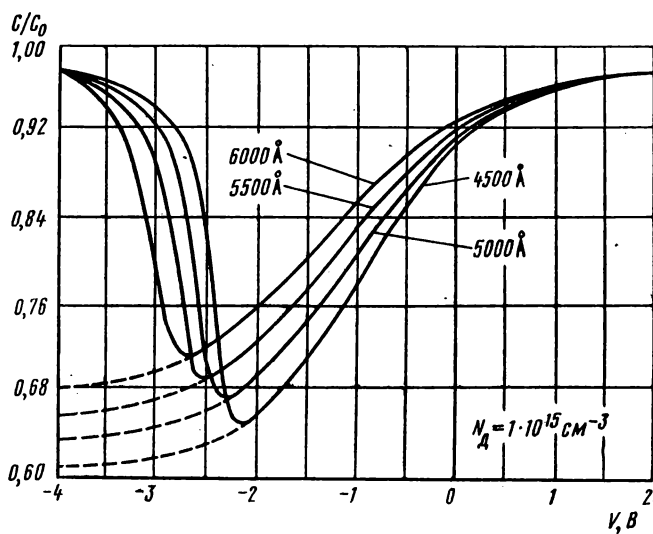
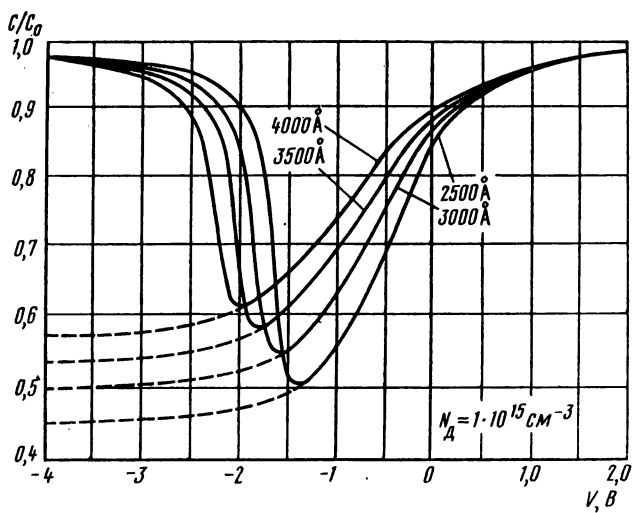


Рис. 2. Продолжение

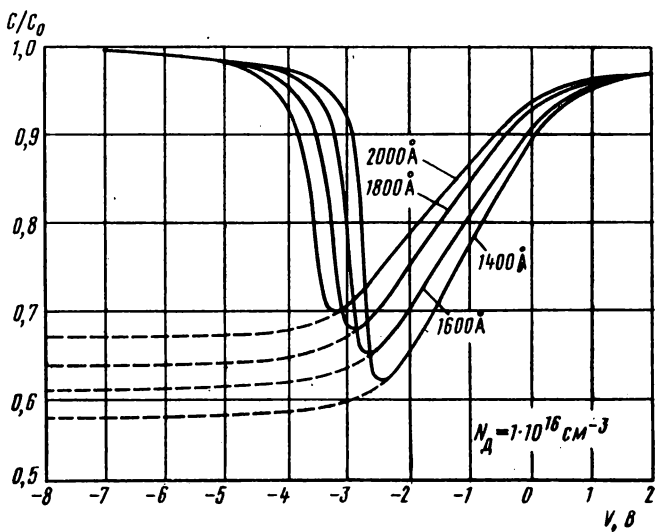
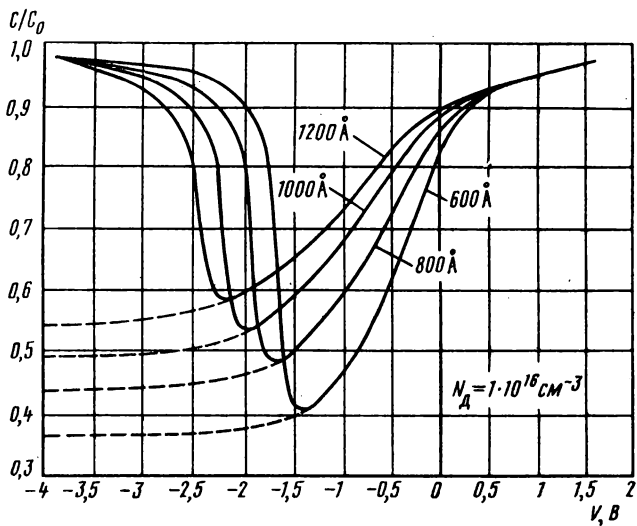


Рис. 2. Продолжение

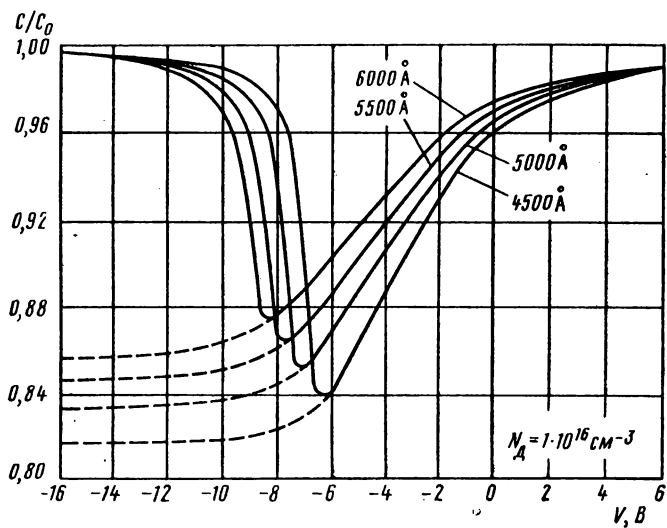
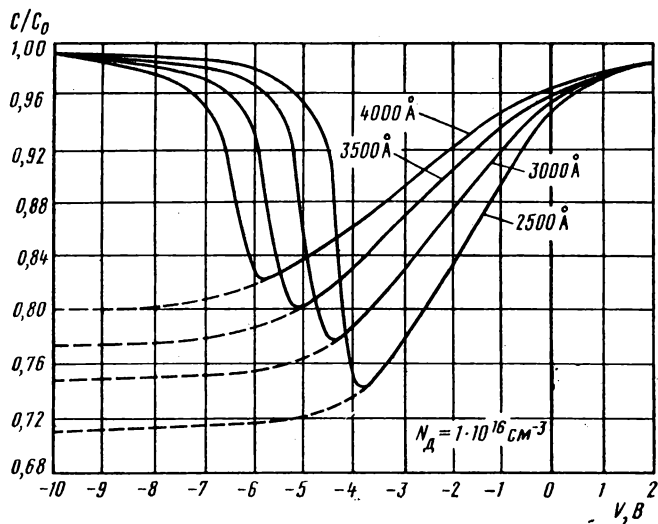


Рис. 2.

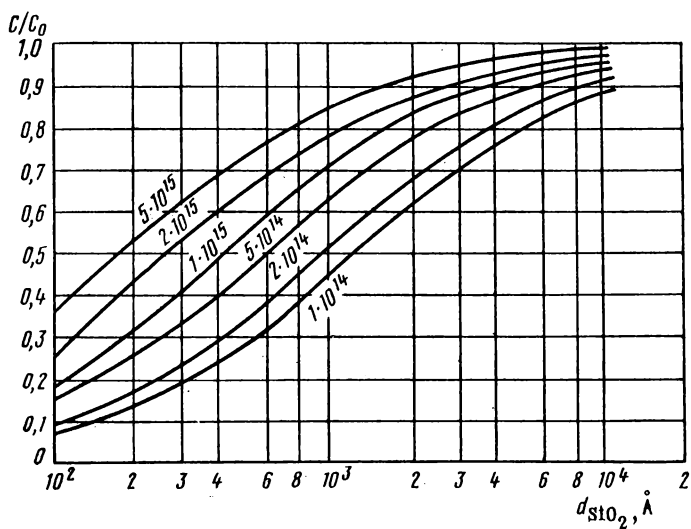
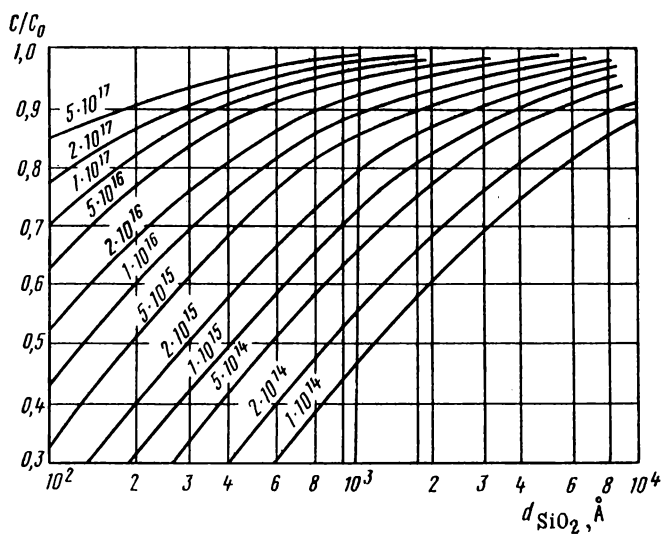


Рис. 3. Зависимость относительной емкости C/C_0 , соответствующей плоским зонам теоретической $C-V$ -кривой, от толщины окисла

Исходные данные для расчета параметров диффузионных слоев

На рис. 4 представлен диффузионный профиль с соответствующими обозначениями. На рис. 5 графически представлены результаты расчета распределения концентрации примеси в диффузионном слое p -типа в erfc -приближении.

Для выбора требуемого графика из серии рис. 5 необходимо знать фоновую концентрацию примеси в исходной пластине, которую определяют по удельному сопротивлению кремния и рис. 1 приложения. Пример использования графиков распределения приведен в работе 15.

Рис. 4. Профиль диффузионного слоя в кремнии (подповерхностный слой x_j — x заштрихован):

C_S — поверхностная концентрация диффузионной примеси; C_Φ — фоновая концентрация примеси в объеме материала; x — глубина подповерхностного слоя на которой определяется

R_S ; x_j — глубина залегания p - n -перехода

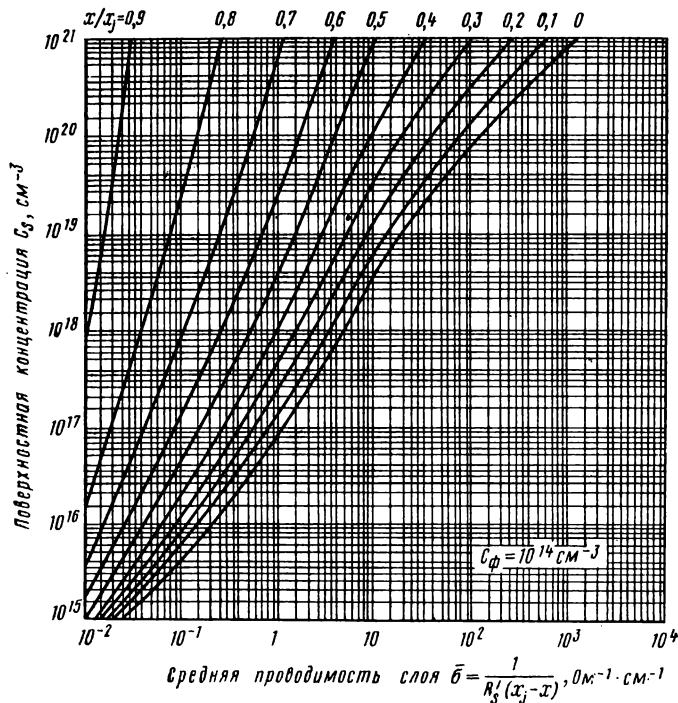
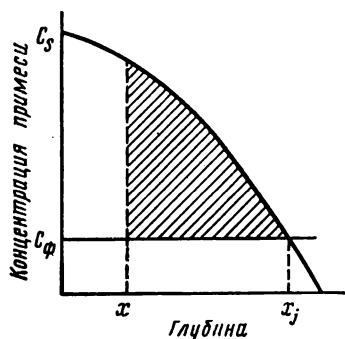


Рис. 5. Зависимость поверхностной концентрации от средней электропроводности слоев p -типа в кремнии n -типа при диффузии из бесконечного источника (erfc -распределение):

R'_S — поверхностное сопротивление на глубине x ; $\bar{\sigma}$ — средняя электропроводность слоя толщиной $x_j - x$; $x/x_j = 0$ — поверхность; $x/x_j = 1$ (не обозначено) — p - n -переход

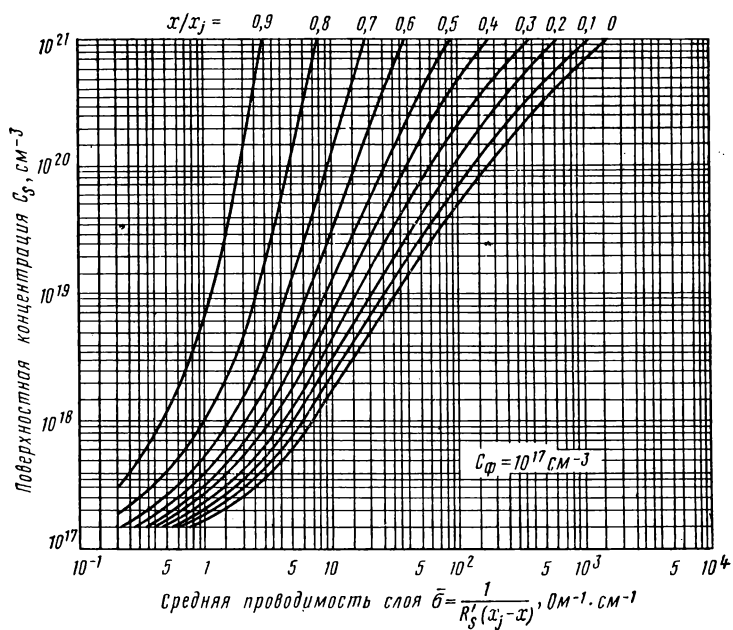
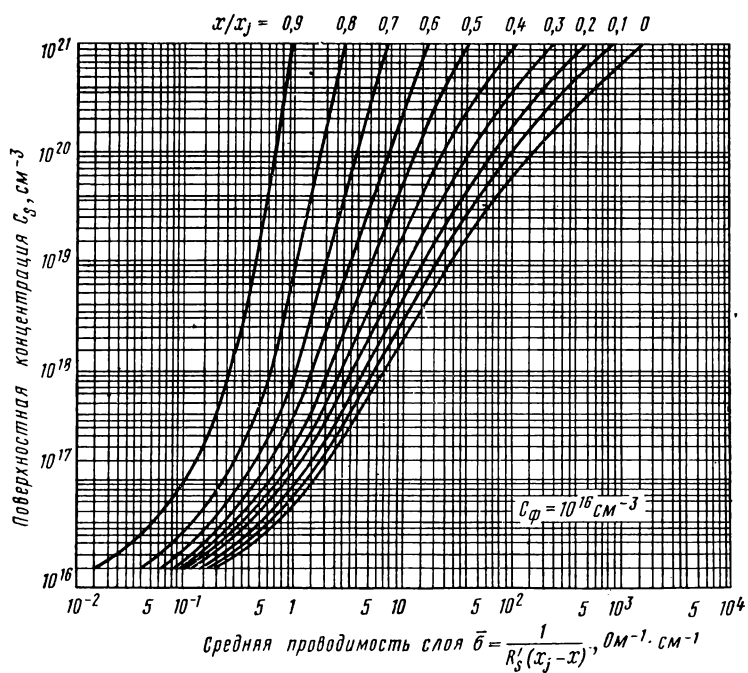


Рис. 5. Продолжение

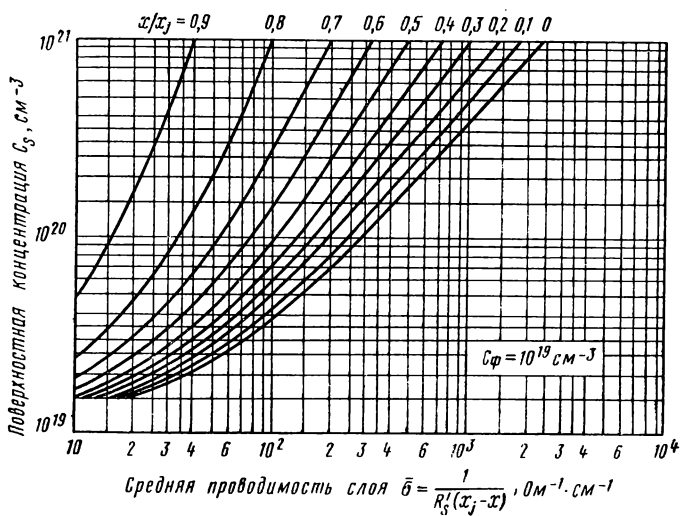
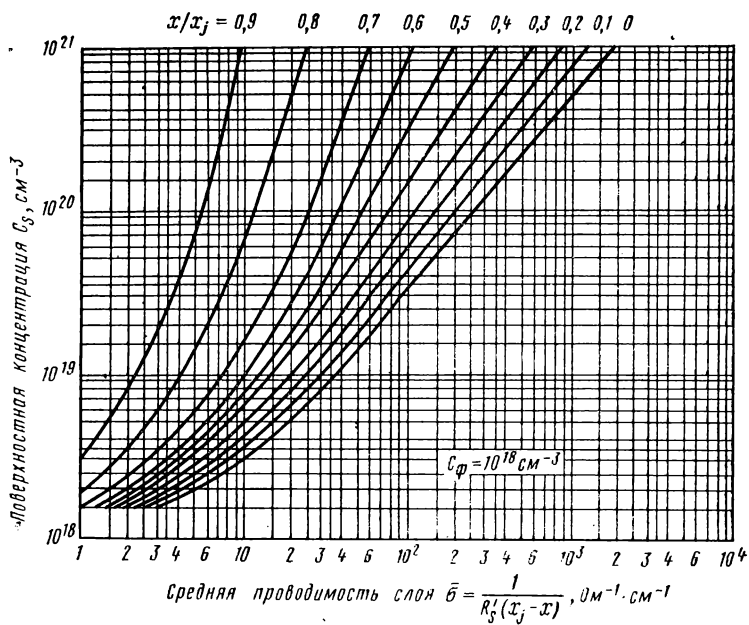


Рис. 5. Продолжение

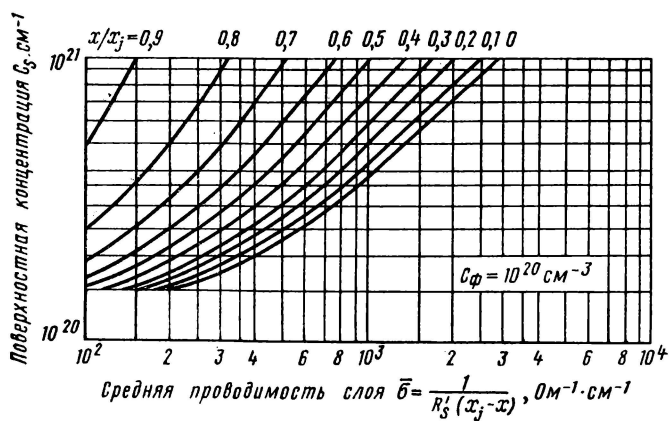


Рис. 5. Продолжение

Зависимость э. д. с. термопары от температуры (°C)
Хромель — алюминель

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	абс. мВ									
-50	-1,86	-1,54	-1,57	-1,60	-1,64	-1,68	-1,72	-1,75	-1,79	-1,82
-40	-1,50	-1,18	-1,21	-1,25	-1,28	-1,32	-1,36	-1,40	-1,43	-1,46
-30	-1,14	-0,81	-0,84	-0,88	-0,92	-0,96	-0,99	-1,03	-1,07	-1,10
-20	-0,77	-0,43	-0,47	-0,51	-0,55	-0,59	-0,62	-0,66	-0,70	-0,74
-10	-0,39	-0,04	-0,08	0,12	0,16	0,20	0,23	0,27	0,31	0,35
0 (-)	0	0,04	0,08	0,12	0,16	0,20	0,24	0,28	0,32	0,36
0 (+)	0	0,44	0,48	0,52	0,56	0,60	0,64	0,68	0,72	0,76
10	0,40	0,84	0,88	0,92	0,96	1,00	1,04	1,08	1,12	1,16
20	0,80	1,24	1,28	1,32	1,36	1,41	1,45	1,49	1,53	1,57
30	1,20	1,65	1,69	1,73	1,77	1,82	1,86	1,90	1,94	1,98
40	1,61	2,06	2,10	2,14	2,18	2,23	2,27	2,31	2,35	2,39
50	2,02	2,47	2,51	2,56	2,60	2,64	2,68	2,72	2,77	2,81
60	2,43	2,89	2,93	2,97	3,01	3,06	3,10	3,14	3,18	3,22
70	2,85	3,30	3,34	3,39	3,43	3,47	3,51	3,55	3,60	3,64
80	3,26	3,72	3,76	3,81	3,85	3,89	3,93	3,97	4,02	4,06
90	3,68	4,14	4,18	4,22	4,26	4,31	4,35	4,39	4,43	4,47
100	4,10	4,55	4,59	4,63	4,67	4,72	4,76	4,80	4,84	4,88
110	4,51	4,96	5,00	5,04	5,08	5,13	5,17	5,21	5,25	5,29
120	4,92	5,37	5,41	5,45	5,49	5,53	5,57	5,61	5,65	5,69
130	5,33	5,77	5,81	5,85	5,89	5,93	5,97	6,01	6,05	6,09
140	5,73	6,17	6,21	6,25	6,29	6,33	6,37	6,41	6,45	6,49
150	6,13	6,57	6,61	6,65	6,69	6,73	6,77	6,81	6,85	6,89
160	6,53	6,97	7,01	7,05	7,09	7,13	7,17	7,21	7,25	7,29
170	6,93	7,37	7,41	7,45	7,49	7,53	7,57	7,61	7,65	7,69
180	7,33	7,77	7,81	7,85	7,89	7,93	7,97	8,01	8,05	8,09
190	7,73	8,17	8,21	8,25	8,29	8,33	8,37	8,41	8,45	8,49
200	8,13	8,57	8,61	8,65	8,69	8,73	8,77	8,81	8,85	8,89
210	8,53	8,97	9,01	9,05	9,09	9,14	9,18	9,22	9,26	9,30
220	8,93									

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	абс. мВ									
230	9,34	9,38	9,42	9,46	9,50	9,54	9,58	9,62	9,66	9,70
240	9,74	9,78	9,82	9,86	9,90	9,95	9,99	10,03	10,07	10,11
250	10,15	10,19	10,23	10,27	10,31	10,35	10,40	10,44	10,48	10,52
260	10,56	10,60	10,64	10,68	10,72	10,77	10,80	10,85	10,89	10,93
270	10,97	11,01	11,05	11,09	11,13	11,18	11,22	11,26	11,30	11,34
280	11,38	11,42	11,46	11,51	11,55	11,59	11,63	11,67	11,72	11,76
290	11,80	11,84	11,88	11,92	11,96	12,01	12,05	12,09	12,13	12,17
300	12,21	12,25	12,29	12,33	12,37	12,42	12,46	12,50	12,54	12,58
310	12,62	12,66	12,70	12,75	12,79	12,83	12,87	12,91	12,96	13,00
320	13,04	13,08	13,12	13,16	13,20	13,25	13,29	13,33	13,37	13,41
330	13,45	13,49	13,53	13,58	13,62	13,66	13,70	13,74	13,79	13,83
340	13,87	13,91	13,95	14,00	14,04	14,08	14,12	14,16	14,21	14,25
350	14,29	14,33	14,37	14,42	14,46	14,50	14,54	14,59	14,64	14,68
360	14,72	14,76	14,80	14,85	14,89	14,93	14,97	15,01	15,06	15,10
370	15,14	15,18	15,22	15,27	15,31	15,35	15,39	15,43	15,48	15,52
380	15,56	15,60	15,64	15,69	15,73	15,77	15,81	15,85	15,90	15,94
390	15,98	16,02	16,06	16,11	16,15	16,19	16,23	16,27	16,32	16,36
400	16,40	16,44	16,49	16,53	16,57	16,62	16,66	16,70	16,74	16,78
410	16,83	16,87	16,91	16,96	17,00	17,04	17,08	17,12	17,17	17,21
420	17,25	17,29	17,33	17,38	17,42	17,46	17,50	17,54	17,59	17,63
430	17,67	17,71	17,75	17,79	17,84	17,88	17,92	17,96	18,01	18,05
440	18,09	18,13	18,17	18,22	18,26	18,30	18,34	18,38	18,43	18,47
450	18,51	18,55	18,60	18,64	18,68	18,73	18,77	18,81	18,85	18,90
460	18,94	18,98	19,03	19,07	19,11	19,16	19,20	19,24	19,28	19,33
470	19,37	19,41	19,45	19,50	19,54	19,58	19,62	19,66	19,71	19,75
480	19,79	19,83	19,88	19,92	19,96	20,01	20,05	20,09	20,13	20,18
490	20,22	20,26	20,31	20,35	20,39	20,44	20,48	20,52	20,56	20,61
500	20,65	20,69	20,74	20,78	20,82	20,87	20,91	20,95	20,99	21,04
510	21,08	21,12	21,16	21,21	21,25	21,29	21,33	21,37	21,42	21,46
520	21,50	21,54	21,59	21,63	21,67	21,72	21,76	21,80	21,84	21,89
530	21,93	21,97	22,01	22,06	22,10	22,14	22,18	22,22	22,27	22,31
540	22,35	22,39	22,44	22,48	22,52	22,57	22,61	22,65	22,69	22,74
550	22,78	22,81	22,87	22,91	22,95	23,00	23,04	23,08	23,12	23,17
560	23,21	23,25	23,29	23,34	23,38	23,42	23,46	23,50	23,55	23,59

570	23,67	23,72	23,80	23,85	23,89	23,93	23,97	24,02
580	24,10	24,15	24,19	24,28	24,32	24,36	24,40	24,45
590	24,53	24,57	24,62	24,66	24,74	24,78	24,83	24,87
600	24,95	25,00	25,04	25,13	25,17	25,21	25,25	25,29
610	25,33	25,42	25,47	25,51	25,59	25,63	25,68	25,72
620	25,80	25,85	25,89	25,93	25,98	26,02	26,10	26,15
630	26,23	26,27	26,32	26,36	26,44	26,48	26,53	26,57
640	26,65	26,70	26,74	26,78	26,87	26,91	26,95	27,00
650	27,04	27,12	27,17	27,21	27,29	27,33	27,38	27,42
660	27,50	27,54	27,59	27,63	27,71	27,75	27,80	27,84
670	28,01	28,05	28,09	28,13	28,16	28,17	28,22	28,26
680	28,34	28,39	28,43	28,47	28,56	28,60	28,64	28,69
690	28,77	28,81	28,86	28,90	28,98	29,02	29,07	29,11
700	29,19	29,23	29,28	29,32	29,40	29,44	29,49	29,53
710	29,57	29,65	29,70	29,74	29,78	29,86	29,91	29,95
720	30,03	30,07	30,12	30,16	30,24	30,28	30,33	30,37
730	30,45	30,49	30,54	30,58	30,66	30,70	30,75	30,79
740	30,87	30,91	30,95	30,99	31,04	31,08	31,12	31,20
750	31,24	31,32	31,37	31,41	31,45	31,49	31,58	31,62
760	31,66	31,74	31,79	31,83	31,87	31,91	31,95	32,04
770	32,08	32,16	32,20	32,24	32,29	32,33	32,41	32,45
780	32,49	32,57	32,62	32,66	32,70	32,74	32,83	32,87
790	32,91	32,99	33,03	33,07	33,12	33,20	33,24	33,28
800	33,32	33,40	33,44	33,48	33,52	33,60	33,64	33,68
810	33,72	33,80	33,84	33,88	33,93	34,01	34,05	34,09
820	34,17	34,21	34,25	34,29	34,34	34,42	34,46	34,50
830	34,58	34,62	34,66	34,70	34,75	34,79	34,87	34,91
840	34,99	35,03	35,07	35,11	35,16	35,20	35,28	35,32
850	35,36	35,44	35,48	35,52	35,56	35,60	35,68	35,72
860	35,76	35,84	35,88	35,92	35,97	36,05	36,09	36,13
870	36,21	36,25	36,29	36,33	36,37	36,41	36,49	36,53
880	36,57	36,65	36,69	36,73	36,77	36,81	36,89	36,93
890	37,01	37,05	37,09	37,13	37,17	37,21	37,29	37,33
900	37,37	37,45	37,49	37,53	37,57	37,61	37,69	37,73
910	37,81	37,85	37,89	37,93	37,97	38,01	38,09	38,13
920	38,21	38,25	38,29	38,33	38,37	38,41	38,49	38,53
930	38,57	38,65	38,69	38,73	38,77	38,81	38,89	38,93
940	39,01	39,05	39,09	39,13	39,17	39,20	39,24	39,32

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	абс. мВ									
950	39,36	39,40	39,44	39,48	39,52	39,56	39,60	39,64	39,68	39,72
960	39,76	39,80	39,84	39,88	39,92	39,96	39,99	40,03	40,07	40,11
970	40,15	40,19	40,23	40,27	40,31	40,35	40,38	40,42	40,46	40,50
980	40,54	40,58	40,62	40,66	40,70	40,74	40,77	40,81	40,85	40,89
990	40,93	40,97	41,01	41,05	41,09	41,13	41,16	41,20	41,24	41,28
1000	41,32	41,36	41,40	41,44	41,48	41,52	41,55	41,59	41,63	41,67
1010	41,71	41,75	41,79	41,82	41,86	41,90	41,94	41,98	42,01	42,05
1020	42,09	42,13	42,17	42,21	42,25	42,29	42,32	42,36	42,40	42,44
1030	42,48	42,52	42,56	42,60	42,64	42,68	42,71	42,75	42,79	42,83
1040	42,87	42,91	42,95	42,98	43,02	43,06	43,10	43,14	43,18	43,22
1050	43,26	43,30	43,34	43,37	43,41	43,45	43,49	43,53	43,56	43,60
1060	43,64	43,68	43,72	43,75	43,79	43,83	43,87	43,91	43,94	43,98
1070	44,02	44,06	44,10	44,13	44,17	44,21	44,25	44,29	44,32	44,36
1080	44,40	44,44	44,48	44,51	44,55	44,59	44,63	44,67	44,70	44,74
1090	44,78	44,82	44,86	44,89	44,93	44,97	45,01	45,05	45,08	45,12
1100	45,16	45,20	45,24	45,27	45,31	45,35	45,39	45,43	45,46	45,50
1110	45,54	45,58	45,61	45,65	45,69	45,73	45,76	45,80	45,84	45,87
1120	45,91	45,95	45,99	46,02	46,06	46,10	46,14	46,18	46,21	46,25
1130	46,29	46,33	46,36	46,40	46,44	46,48	46,51	46,55	46,59	46,62
1140	46,66	46,70	46,73	46,77	46,81	46,85	46,88	46,92	46,96	46,99
1150	47,03	47,07	47,10	47,14	47,18	47,22	47,25	47,29	47,33	47,36
1160	47,40	47,44	47,47	47,51	47,55	47,59	47,62	47,66	47,70	47,73
1170	47,77	47,81	47,84	47,88	47,92	47,96	47,99	48,03	48,07	48,10
1180	48,14	48,18	48,21	48,25	48,28	48,32	48,36	48,39	48,43	48,46
1190	48,50	48,54	48,57	48,61	48,65	48,69	48,72	48,76	48,80	48,83
1200	48,87	48,91	48,94	48,98	49,01	49,05	49,09	49,12	49,16	49,19
1210	49,23	49,27	49,30	49,34	49,37	49,41	49,45	49,48	49,52	49,55
1220	49,59	49,63	49,66	49,70	49,73	49,77	49,81	49,84	49,88	49,91
1230	49,95	49,99	50,02	50,06	50,09	50,13	50,17	50,20	50,24	50,27
1240	50,31	50,35	50,38	50,42	50,45	50,49	50,53	50,56	50,60	50,63
1250	50,67	50,71	50,74	50,78	50,81	50,85	50,89	50,92	50,96	50,99
1260	51,02	51,06	51,09	51,13	51,16	51,20	51,24	51,27	51,31	51,34
1270	51,38	51,41	51,45	51,49	51,52	51,56	51,60	51,63	51,67	51,70
1280	51,73	51,77	51,80	51,81	51,87	51,91	51,94	51,98	52,01	52,05
1290	52,08	52,12	52,15	52,19	52,22	52,26	52,29	52,33	52,36	52,39
1300	52,43									

Зависимость э.д.с. термопары от температуры (°C)
Платинородий — платина

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	абс. мВ									
-20	-0,109	-0,060	-0,066	-0,071	-0,077	-0,082	-0,087	-0,093	-0,098	-0,104
-10	-0,085	-0,006	-0,011	-0,017	-0,022	-0,028	-0,033	-0,039	-0,044	-0,050
0 (-)	0	0,006	0,011	0,017	0,022	0,028	0,034	0,040	0,045	0,051
0 (+)	0	0,063	0,069	0,074	0,080	0,086	0,092	0,098	0,103	0,109
10	0,057	0,115	0,121	0,127	0,133	0,145	0,151	0,157	0,164	0,170
20	0,115	0,182	0,188	0,194	0,200	0,206	0,212	0,218	0,225	0,231
30	0,176	0,243	0,250	0,256	0,263	0,269	0,275	0,282	0,288	0,294
40	0,237	0,307	0,314	0,320	0,327	0,333	0,340	0,346	0,353	0,359
50	0,301	0,373	0,379	0,386	0,392	0,399	0,406	0,412	0,419	0,425
60	0,366	0,439	0,446	0,452	0,459	0,466	0,473	0,480	0,486	0,493
70	0,432	0,507	0,514	0,520	0,527	0,534	0,541	0,548	0,555	0,562
80	0,500	0,576	0,583	0,590	0,597	0,604	0,611	0,618	0,626	0,633
90	0,569	0,647	0,654	0,662	0,669	0,676	0,683	0,690	0,698	0,705
100	0,640	0,719	0,727	0,734	0,742	0,749	0,756	0,764	0,771	0,779
110	0,712	0,794	0,801	0,809	0,816	0,824	0,831	0,839	0,846	0,854
120	0,786	0,869	0,876	0,884	0,891	0,899	0,907	0,914	0,922	0,929
130	0,861	0,945	0,952	0,960	0,968	0,976	0,983	0,991	0,999	1,006
140	0,937	1,022	1,030	1,038	1,046	1,054	1,061	1,069	1,077	1,085
150	1,014	1,101	1,109	1,117	1,125	1,133	1,141	1,149	1,157	1,165
160	1,093	1,181	1,189	1,197	1,205	1,213	1,222	1,230	1,238	1,246
170	1,173	1,262	1,271	1,279	1,287	1,295	1,304	1,312	1,320	1,329
180	1,254	1,345	1,354	1,362	1,370	1,379	1,387	1,395	1,404	1,412
190	1,337	1,429	1,438	1,447	1,455	1,464	1,472	1,481	1,490	1,499
200	1,421	1,516	1,525	1,533	1,542	1,551	1,560	1,569	1,577	1,586
210	1,507	1,604	1,613	1,621	1,630	1,639	1,648	1,657	1,665	1,674
220	1,595	1,692	1,701	1,709	1,718	1,727	1,736	1,745	1,754	1,762
230	1,683	1,780	1,789	1,798	1,807	1,816	1,824	1,833	1,842	1,851
240	1,771	1,869	1,878	1,887	1,896	1,905	1,913	1,922	1,931	1,940
250	1,860	1,958	1,967	1,976	1,985	1,994	2,003	2,012	2,021	2,030
260	1,949	2,048	2,057	2,066	2,075	2,084	2,093	2,102	2,111	2,120
270	2,039									

°C	абс. мм									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
280	2,129	2,138	2,147	2,156	2,165	2,174	2,183	2,192	2,201	2,210
290	2,220	2,229	2,238	2,247	2,256	2,265	2,275	2,284	2,293	2,302
300	2,311	2,320	2,329	2,338	2,347	2,357	2,366	2,375	2,384	2,393
310	2,402	2,411	2,420	2,430	2,439	2,448	2,457	2,466	2,476	2,485
320	2,494	2,503	2,512	2,522	2,531	2,540	2,549	2,558	2,568	2,577
330	2,586	2,595	2,604	2,614	2,623	2,632	2,641	2,650	2,660	2,669
340	2,678	2,687	2,697	2,706	2,716	2,725	2,735	2,744	2,754	2,763
350	2,773	2,782	2,792	2,801	2,810	2,819	2,829	2,838	2,847	2,856
360	2,866	2,875	2,885	2,894	2,904	2,913	2,922	2,932	2,941	2,951
370	2,960	2,969	2,979	2,988	2,998	3,007	3,017	3,026	3,036	3,045
380	3,054	3,064	3,073	3,083	3,092	3,102	3,111	3,120	3,130	3,139
390	3,149	3,158	3,168	3,177	3,187	3,196	3,206	3,215	3,225	3,234
400	3,244	3,253	3,263	3,272	3,282	3,291	3,301	3,310	3,320	3,329
410	3,339	3,349	3,358	3,368	3,377	3,387	3,396	3,406	3,415	3,425
420	3,435	3,445	3,454	3,464	3,473	3,483	3,492	3,502	3,511	3,521
430	3,531	3,541	3,550	3,560	3,569	3,579	3,588	3,598	3,607	3,617
440	3,627	3,637	3,646	3,656	3,665	3,674	3,684	3,693	3,703	2,713
450	3,723	3,733	3,742	3,752	3,761	3,771	3,780	3,790	3,799	3,809
460	3,819	3,829	3,838	3,848	3,857	3,867	3,876	3,886	3,896	3,906
470	3,916	3,926	3,936	3,945	3,955	3,965	3,975	3,984	3,994	4,004
480	4,014	4,024	4,034	4,043	4,053	4,063	4,072	4,082	4,092	4,102
490	4,112	4,122	4,132	4,142	4,152	4,161	4,171	4,181	4,191	4,201
500	4,211	4,221	4,231	4,241	4,250	4,260	4,270	4,281	4,291	4,301
510	4,311	4,321	4,331	4,341	4,351	4,360	4,371	4,380	4,390	4,400
520	4,410	4,420	4,430	4,440	4,450	4,459	4,469	4,479	4,489	4,499
530	4,509	4,519	4,529	4,539	4,549	4,559	4,569	4,579	4,589	4,599
540	4,609	4,619	4,629	4,639	4,649	4,659	4,669	4,679	4,689	4,699
550	4,709	4,719	4,729	4,739	4,749	4,760	4,770	4,780	4,790	4,800
560	4,810	4,820	4,830	4,840	4,850	4,861	4,871	4,881	4,891	4,901
570	4,911	4,921	4,931	4,941	4,951	4,962	4,972	4,982	4,992	5,002
580	5,012	5,022	5,032	5,042	5,052	5,063	5,073	5,083	5,093	5,103
590	5,113	5,123	5,133	5,143	5,153	5,164	5,174	5,184	5,194	5,204
600	5,214	5,225	5,235	5,245	5,255	5,266	5,276	5,286	5,296	5,306

610	5,316	5,326	5,337	5,347	5,358	5,368	5,378	5,389	5,399	5,409
620	5,419	5,430	5,440	5,450	5,460	5,471	5,481	5,491	5,502	5,512
630	5,522	5,532	5,543	5,553	5,563	5,574	5,584	5,594	5,605	5,615
640	5,625	5,635	5,646	5,656	5,666	5,677	5,687	5,697	5,708	5,718
650	5,728	5,739	5,749	5,760	5,770	5,780	5,791	5,801	5,811	5,821
660	5,832	5,842	5,852	5,863	5,873	5,884	5,894	5,905	5,915	5,926
670	5,936	5,946	5,957	5,967	5,978	5,988	5,999	6,009	6,020	6,030
680	6,041	6,051	6,062	6,073	6,083	6,094	6,104	6,115	6,125	6,136
690	6,146	6,157	6,167	6,178	6,188	6,199	6,209	6,220	6,230	6,241
700	6,251	6,262	6,272	6,283	6,294	6,304	6,315	6,325	6,336	6,346
710	6,356	6,367	6,377	6,388	6,399	6,409	6,420	6,430	6,441	6,451
720	6,462	6,473	6,483	6,494	6,505	6,516	6,526	6,537	6,547	6,557
730	6,568	6,579	6,590	6,600	6,611	6,622	6,632	6,643	6,654	6,664
740	6,675	6,686	6,696	6,707	6,718	6,729	6,739	6,750	6,761	6,771
750	6,782	6,793	6,804	6,814	6,825	6,836	6,847	6,857	6,868	6,878
760	6,889	6,900	6,911	6,921	6,932	6,943	6,954	6,964	6,975	6,986
770	6,996	7,007	7,018	7,028	7,039	7,050	7,061	7,072	7,082	7,093
780	7,104	7,115	7,126	7,137	7,148	7,158	7,170	7,181	7,192	7,203
790	7,214	7,225	7,235	7,246	7,257	7,268	7,279	7,290	7,301	7,312
800	7,323	7,334	7,345	7,356	7,367	7,377	7,388	7,399	7,410	7,421
810	7,432	7,443	7,454	7,465	7,476	7,486	7,497	7,508	7,519	7,530
820	7,541	7,552	7,563	7,574	7,585	7,596	7,607	7,618	7,629	7,640
830	7,651	7,662	7,673	7,684	7,695	7,706	7,717	7,728	7,739	7,750
840	7,761	7,772	7,783	7,794	7,805	7,816	7,827	7,838	7,849	7,860
850	7,871	7,882	7,893	7,904	7,915	7,927	7,938	7,949	7,960	7,971
860	7,982	7,993	8,004	8,015	8,026	8,038	8,049	8,060	8,071	8,082
870	8,093	8,104	8,115	8,127	8,138	8,149	8,161	8,172	8,183	8,194
880	8,205	8,216	8,227	8,239	8,250	8,261	8,273	8,284	8,295	8,306
890	8,317	8,329	8,339	8,351	8,362	8,373	8,384	8,396	8,407	8,418
900	8,429	8,441	8,452	8,463	8,475	8,486	8,497	8,508	8,519	8,530
910	8,541	8,552	8,563	8,575	8,586	8,597	8,609	8,620	8,632	8,643
920	8,654	8,665	8,676	8,688	8,699	8,710	8,721	8,733	8,744	8,755
930	8,767	8,778	8,790	8,801	8,812	8,824	8,835	8,847	8,858	8,869
940	8,881	8,892	8,903	8,915	8,926	8,938	8,949	8,961	8,972	8,983
950	8,995	9,006	9,018	9,029	9,040	9,052	9,063	9,075	9,086	9,097
960	9,109	9,120	9,132	9,143	9,155	9,166	9,178	9,189	9,200	9,212
970	9,223	9,235	9,246	9,258	9,269	9,281	9,292	9,304	9,315	9,327
980	9,338	9,350	9,361	9,373	9,384	9,396	9,407	9,419	9,430	9,441

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	абс. мВ									
990	9,453	9,465	9,476	9,488	9,499	9,511	9,523	9,534	9,546	9,557
1000	9,569	9,581	9,592	9,604	9,615	9,627	9,639	9,650	9,661	9,673
1010	9,685	9,697	6,708	9,720	9,731	9,743	9,755	9,766	9,778	9,789
1020	9,801	9,813	9,824	9,836	9,847	9,859	9,871	9,882	9,894	9,905
1030	9,918	9,930	9,941	9,953	9,964	9,976	9,988	9,999	10,011	10,023
1040	10,034	10,048	10,059	10,070	10,082	10,094	10,106	10,117	10,129	10,141
1050	10,153	10,165	10,177	10,189	10,200	10,212	10,224	10,236	10,247	10,259
1060	10,271	10,283	10,295	10,307	10,318	10,330	10,342	10,354	10,365	10,377
1070	10,389	10,401	10,413	10,424	10,436	10,448	10,460	10,471	10,483	10,495
1080	10,507	10,519	10,531	10,543	10,555	10,566	10,578	10,590	10,602	10,614
1090	10,626	10,638	10,650	10,662	10,674	10,685	10,697	10,709	10,721	10,733
1100	10,745	10,757	10,769	10,781	10,793	10,804	10,816	10,828	10,840	10,852
1110	10,864	10,876	10,888	10,900	10,912	10,924	10,936	10,948	10,960	10,972
1120	10,984	10,996	11,008	11,020	11,032	11,044	11,055	11,068	11,080	11,092
1130	11,104	11,116	11,128	11,140	11,152	11,164	11,176	11,188	11,200	11,212
1140	11,224	11,236	11,248	11,260	11,272	11,285	11,297	11,309	11,321	11,333
1150	11,345	11,357	11,369	11,381	11,394	11,406	11,418	11,430	11,442	11,454
1160	11,466	11,478	11,490	11,502	11,514	11,527	11,539	11,551	11,563	11,575
1170	11,587	11,599	11,611	11,624	11,636	11,648	11,660	11,673	11,685	11,697
1180	11,709	11,721	11,733	11,746	11,758	11,770	11,782	11,795	11,807	11,819
1190	11,831	11,843	11,856	11,868	11,880	11,893	11,905	11,917	11,930	11,942
1200	11,954	11,966	11,978	11,990	12,002	12,014	12,026	12,038	12,050	12,062
1210	12,074	12,086	12,098	12,110	12,122	12,134	12,146	12,158	12,170	12,182
1220	12,194	12,206	12,218	12,230	12,242	12,254	12,266	12,278	12,290	12,302
1230	12,315	12,327	12,339	12,351	12,363	12,375	12,387	12,399	12,411	12,423
1240	12,435	12,447	12,459	12,471	12,483	12,495	12,507	12,519	12,531	12,543
1250	12,555	12,567	12,579	12,591	12,603	12,615	12,627	12,639	12,651	12,663
1260	12,675	12,687	12,699	12,711	12,723	12,735	12,747	12,759	12,771	12,783
1270	12,795	12,807	12,819	12,831	12,843	12,855	12,867	12,879	12,891	12,904
1280	12,916	12,928	12,940	12,952	12,964	12,977	12,989	13,001	13,013	13,025
1290	13,037	13,049	13,061	13,073	13,085	13,098	13,110	13,122	13,134	13,146
1300	13,158	13,170	13,182	13,194	13,206	13,219	13,231	13,243	13,255	13,267

1310	13,279	13,291	13,303	13,315	13,327	13,339	13,351	13,363	13,375	13,387
1320	13,399	13,411	13,423	13,435	13,447	13,459	13,472	13,484	13,496	13,508
1330	13,520	13,532	13,544	13,555	13,568	13,580	13,592	13,604	13,616	13,628
1340	13,640	13,652	13,664	13,676	13,688	13,700	13,712	13,724	13,736	13,748
1350	13,760	13,772	13,784	13,796	13,808	13,820	13,832	13,844	13,856	13,868
1360	13,880	13,892	13,904	13,916	13,928	13,940	13,952	13,963	13,976	13,988
1370	14,000	14,012	14,024	14,036	14,048	14,061	14,073	14,085	14,097	14,109
1380	14,121	14,133	14,145	14,157	14,169	14,181	14,193	14,205	14,217	14,229
1390	14,241	14,253	14,265	14,277	14,289	14,301	14,313	14,325	14,337	14,349
1400	14,361	14,373	14,385	14,397	14,409	14,421	14,433	14,445	14,457	14,469
1410	14,481	14,493	14,505	14,517	14,529	14,541	14,553	14,565	14,577	14,589
1420	14,601	14,613	14,625	14,637	14,649	14,662	14,674	14,686	14,698	14,710
1430	14,722	14,734	14,746	14,758	14,770	14,782	14,794	14,806	14,818	14,830
1440	14,842	14,854	14,866	14,878	14,890	14,902	14,914	14,926	14,938	14,950
1450	14,962	14,974	14,986	14,998	15,010	15,022	15,034	15,046	15,058	15,070
1460	15,082	15,094	15,106	15,118	15,130	15,142	15,154	15,166	15,178	15,190
1470	15,202	15,214	15,226	15,238	15,250	15,262	15,275	15,287	15,299	15,311
1480	15,323	15,335	15,347	15,359	15,371	15,383	15,395	15,407	15,419	15,431
1490	15,443	15,455	15,467	15,479	15,491	15,503	15,515	15,527	15,539	15,551
1500	15,563	15,575	15,587	15,599	15,611	15,623	15,635	15,647	15,659	15,671
1510	15,683	15,695	15,707	15,719	15,731	15,743	15,755	15,767	15,779	15,791
1520	15,803	15,815	15,827	15,839	15,851	15,864	15,876	15,888	15,900	15,912
1530	15,924	15,936	15,948	15,960	15,972	15,984	15,996	16,008	16,020	16,032
1540	16,044	16,056	16,068	16,080	16,092	16,104	16,116	16,128	16,140	16,152
1550	16,164	16,176	16,188	16,200	16,212	16,224	16,236	16,248	16,260	16,272
1560	16,284	16,296	16,308	16,320	16,332	16,344	16,356	16,368	16,380	16,392
1570	16,404	16,416	16,428	16,440	16,452	16,465	16,477	16,489	16,501	16,513
1580	16,526	16,538	16,550	16,562	16,574	16,586	16,598	16,610	16,622	16,634
1590	16,646	16,658	16,670	16,682	16,694	16,706	16,718	16,730	16,742	16,754
1600	16,766									

СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
Предисловие	3
Часть I. Основные методы физико-химического анализа.	7
Работа 1. Дифференциальный термический анализ	7
Работа 2. Изучение зависимости давления диссоциации соединений с летучим компонентом от температуры.	24
Работа 3. Построение $P-T-x$ -диаграмм состояния.	36
Работа 4. Изучение микроструктуры и микротвердости.	47
Часть II. Методы синтеза и очистки полупроводниковых соединений. Вырашивание монокристаллов.	56
Работа 5. Получение соединений с малым давлением диссоциации (одно-температурный синтез).	63
Работа 6. Получение соединений с высоким давлением диссоциации (двухтемпературный синтез)	67
Работа 7. Получение соединений с высоким давлением диссоциации из индифферентного растворителя.	71
Работа 8. Получение полупроводниковых материалов методом газотранспортных реакций.	75
Работа 9. Получение монокристаллов из расплава (направленная кристаллизация).	84
Работа 10. Получение монокристаллов из раствора-расплава (направленная кристаллизация).	88
Работа 11. Зонная плавка	91
Часть III. Технологические приемы обработки полупроводниковых материалов.	96
Работа 12. Химическое травление	100
Работа 13. Окисление кремния	109
Работа 14. Эпитаксиальное наращивание.	139
Работа 15. Диффузия примесей в кремнии.	150
Приложение	168

*Валентин Захарович Анохин, Евгений Григорьевич Гончаров,
Евгения Петровна Кострюкова, Валерий Рафаилович Пшестанчик,
Татьяна Александровна Маршакова*

ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Редактор Т. П. Федорова. Художник А. Р. Косолапов. Художественный редактор Т. М. Скворцова. Технический редактор Н. А. Битюкова. Корректор С. К. Марченко

И. Б. 1028

Изд. № ХИМ—574. Сдано в набор 18.11.77. Подп. в печать 22.05.78. Т-10116. Формат 60×90^{1/16}. Бум. тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 12 усл. печ. л. 12,8 уч.-изд. л. Тираж 10 000 экз. Зак. № 912. Цена 45 коп.

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

45 коп.



ВЫСШАЯ ШКОЛА 1978