

Лекция 10

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИХ ОЧИСТКИ

Полупроводники представляют собой весьма многочисленный класс материалов. В него входят сотни разнообразных веществ – как элементов, так и химических соединений. Несмотря на существенные различия в строении и химическом составе, материалы этого класса роднит одно замечательное качество – способность сильно изменять свои электрические свойства под влиянием небольших энергетических воздействий.

10.1 Классификация полупроводниковых материалов

Полупроводниковые материалы по химическому составу и кристаллической структуре подразделяют на неорганические и органические полупроводники. Широкое практическое применение получили неорганические полупроводниковые материалы, к которым относятся кристаллические и аморфные (стеклообразные) полупроводники.

К классу *кристаллических* полупроводников относятся элементарные полупроводники, а также химические соединения и твердые растворы на основе химических соединений.

Элементарными (или простыми) полупроводниками (некоторые из них относят к металлам, но в определенных условиях они проявляют свойства полупроводников) являются двенадцать элементов периодической системы Д.И. Менделеева (табл. 10.1):

- элементы 3 группы - В (бор);
- элементы 4 группы - С (углерод), Si (кремний), Ge (германий), Sn (олово);
- элементы 5 группы - Р (фосфор), As (мышьяк), Sb (сурьма);
- элементы 6 группы - S (сера), Se (селен), Te (теллур);
- элементы 7 группы - J (йод).

Таблица 10.1 Простые полупроводники и элементы, образующие полупроводниковые соединения

Периоды	Группы элементов					
	II	III	IV	V	VI	VII
2		5 B	6 C	7 N		
3		13 Al	14 Si	15 P	16 S	
4	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	
5	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I
6	80 Hg					

Двойные (или бинарные) и тройные полупроводниковые химические соединения. Структурная формула двойных соединений записывается в виде A^mB^n , где индексы m и n представляют номер (арабскими или римскими цифрами) группы таблицы Менделеева. Полупроводниковые свойства проявляются у тринадцати классов бинарных соединений:

- A^1B^5 (KSb, K_3Sb , CsSb, Cs_3Sb);
- A^1B^6 (CuO, Cu_2O , CuS, Cu_2S , Cu_2Se , Cu_2Te , AgTe);
- A^1B^7 (CuCl, CuBr, CuI, AgCl, AgBr, AgI);
- A^2B^4 (Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn , Ca_2Si , Ca_2Sn , Ca_2Pb);
- A^2B^5 (ZnSb, CdSb, Mg_3Sb_2 , Zn_3As_2 , Cd_3P_2 , Cd_3As_2);
- A^2B^6 (ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe);
- A^2B^7 ($ZnCl_2$, ZnJ_2 , $CdCl_2$, CdJ_2);
- A^3B^5 (AlP, AlSb, AlAs, GaP, GaSb, GaAs, InP, InSb, InAs);
- A^5B^6 (GaS, GaSe, InS, InSe, In_2O_3 , In_2S_3 , In_2Se_3 , In_2Te_3 , Te_2S);
- A^4B^4 (SiC, SiGe);
- A^4B^6 (GeO_2 , PbS, PbSe, PbTe, TiO_2 , GeTi, SnTe, GeS);
- A^6B^6 (MoO_3 , WO_3);
- A^8B^6 (Fe_2O_3 , NiO).

Широкое практическое применение получили бинарные полупроводниковые химические соединения классов A^3B^5 (GaAs, GaP, InP и др.), A^2B^6 (CdS, CdSe, ZnO и др.), A^4B^4 (SiC), A^4B^6 (PbS, PbSe, TiO_2). Кроме того, для изготовления оптоэлектронных приборов применяют твердые растворы замещения на основе бинарных полупроводниковых соединений A^3B^5 , такие как $Al_xGa_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}P$, $Ga_xIn_{1-x}Sb$ и другие, где x и 1-x представляют относительное содержание компонентов 3 группы.

К тройным химическим полупроводниковым соединениям относятся пять классов полупроводников:

- $A^1B^3B_2^6$ (CuAlS₂, CuInS₂, CuInSe₂, CuInTe₂, AgInSe₂, AgInTe₂, CuGaSe₂, CuGaTe₂);
- $A^1B^5B_2^6$ (CuSbS₂, CuAsS₂, AgSbSe₂, AgSbTe₂, AgBiS₂, AgBiSe₂, AgBiTe₂);
- $A^1B^8B_2^6$ (CuFeSe₂, AgFeSe₂, AgFeTe₂);
- $A^2B^4B_2^5$ ($ZnSiAs_2$, $ZnGeAs_2$);
- $A^4B^5B_2^6$ (PbBiSe₂).

Аморфными полупроводниками являются соединения класса A^5B^6 (наиболее известны As_2S_3 и As_2Se_3).

К *органическим полупроводниковым материалам* относятся такие материалы, как бензол, нафталин, антрацен и др. Интерес к органическим полупроводникам вызван тем, что в некоторых из них полупроводниковые свойства сочетаются с эластичностью, которая позволяет изготавливать рабочие элементы в виде гибких лент и волокон.

Для изготовления полупроводниковых приборов используют как монокристаллы, так и поликристаллические материалы. Монокристаллы представляют собой более простые системы, с более совершенным строением, чем поликристаллические материалы. Они наиболее глубоко изучены, физические процессы в них лучше поддаются расчетам, и они обеспечивают большую надежность и идентичность параметров полупроводниковых приборов.

10.2 Простые полупроводники

Из элементарных полупроводников в современной электронной технике наиболее широкое практическое применение получили кремний и германий, используемые для изготовления транзисторов и других полупроводниковых приборов. Их основные свойства приведены в Приложении 5.

10.2.1 Кремний

Кремний (Si, от лат. *Silicium*) – элемент главной подгруппы четвертой группы третьего периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 14.

Кремний является одним из самых распространенных элементов в земной коре, где его содержится 29,5% (по массе). По распространенности кремний занимает среди элементов второе место после кислорода. Многочисленные соединения кремния входят в большинство горных пород и минералов. Песок и глина, образующие минеральную часть почвы, также представляют собой соединения кремния. Наиболее распространенным соединением этого элемента является двуокись кремния SiO_2 . Свободная двуокись кремния встречается в основном в виде минерала кварца. В ряде месторождений чистота кварцевого песка достигает 99,9%. Кремний в свободном состоянии в природе не встречается. В элементарном виде он впервые был получен в 1811 г., т.е. намного раньше германия. Однако как материал полупроводниковой электроники кремний нашел широкое применение лишь во второй половине XX столетия после разработки эффективных методов его очистки.

Свойства. Кремний образует темно-серые с металлическим блеском кристаллы, имеющие кубическую гранцентрированную решетку типа алмаза с периодом $a = 5,43 \text{ \AA}$, плотностью $2,33 \text{ г/см}^3$. Кремний плавится при температуре 1417°C , кипит при 2600°C ; прозрачен для длинноволновых ИК-лучей; показатель преломления (для $\lambda = 6 \text{ мкм}$) 3,42; диэлектрическая проницаемость 11,7. Кремний – хрупкий материал; заметная пластическая деформация начинается при температуре выше 800°C .

В химическом отношении кристаллический кремний при комнатной температуре является относительно инертным веществом. Он нерастворим в воде, не реагирует со многими кислотами в любой концентрации. Хорошо растворяется лишь в смеси азотной и плавиковой кислот и в кипящих щелочах. Кремний устойчив на воздухе при нагревании до 900°C . Выше этой температуры он начинает интенсивно окисляться с образованием двуокиси кремния SiO_2 . При нагревании кремний легко взаимодействует с галогенами, а при температурах $1100 \div 1300^\circ\text{C}$ способен непосредственно соединяться с азотом с образованием нитрида Si_3N_4 . Кремний хорошо растворим во многих расплавленных металлах (Al, Ga, Sn, Au, Ag и др.). С рядом металлов (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg и др.) он образует устойчивые химические соединения – силициды.

Плавление кремния сопровождается некоторым увеличением его плотности (примерно на 10%) и скачкообразным уменьшением удельного сопротивления (примерно в 30 раз). В расплавленном состоянии кремний имеет удельное электрическое сопротивление порядка $10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ и ведет себя подобно жидким металлам, т.е. характеризуется малой подвижностью и высокой концентрацией носителей заряда.

Получение. Получение кремния полупроводниковой чистоты состоит из следующих этапов:

- превращение кремния в легколетучее соединение, которое после очистки может быть легко восстановлено;
- очистка соединения физическими и химическими методами;
- восстановление соединения с выделением чистого кремния;
- окончательная кристаллизационная очистка и выращивание монокристаллов.

Применение. Кремний является основным материалом при изготовлении транзисторов, аналоговых и цифровых интегральных микросхем (ИМС). В качестве активных элементов цифровых ИМС преимущественно используются полевые МДП-транзисторы или биполярные транзисторы.

Значительную долю полупроводниковых приборов составляют кремниевые дискретные приборы. Это выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды, биполярные транзисторы, полевые транзисторы, приборы с зарядовой связью. Кремниевые транзисторы могут работать на частотах порядка 10 ГГц. На основе кремния создают лучшие стабилитроны (имеют напряжение стабилизации от 3 до 400 В) и тиристоры.

Наиболее масштабной областью применения кремниевых дискретных приборов является силовая электроника и силовая преобразовательная техника (вентили, тиристоры, мощные транзисторы). Мощные кремниевые приборы могут работать при напряжении до 10 кВ и пропускать ток в прямом направлении до 7000 А. Такие приборы используются в системах и устройствах преобразования электрической энергии, в автомобилях, в источниках вторичного питания с бестрансформаторным входом, в роботах, сварочных аппаратах, электротранспорте, устройствах бытовой электроники и др.

Применяются также кремниевые фоточувствительные приборы, особенно фотодиоды. Спектр чувствительности фотодетекторов (0,3–1,1 мкм) хорошо согласуется со спектром излучения многих полупроводниковых источников света. Солнечные батареи изготавливают на основе кремниевых фотоэлементов. Принцип их действия основан на генерации неравновесных носителей заряда при поглощении фотонов и последующем их разделении внутренним полем *p-n*-перехода. КПД кремниевых фотоэлементов составляет 10–12%. Детекторы ядерных излучений, датчики Холла и тензодатчики (благодаря сильной зависимости удельного сопротивления от механических деформаций) производят на основе кремния. Кремниевые приборы могут работать при температурах до 180–200 °С.

10.2.2 Германий

Германий (Ge, от нем. *Germanium*) – химический элемент с атомным номером 32 в периодической системе элементов.

Свойства. Температура плавления 936 °С, собственное удельное сопротивление 0,47 Ом·м при температуре 20°С, собственная концентрация носителей заряда $2,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$, ширина запрещенной зоны 0,665 эВ при 300 К, диэлектрическая проницаемость 16. В нормальных условиях чистый германий прозрачен для электромагнитного излучения с длиной волны более 1,8 мкм. При комнатной температуре подвижность электронов примерно в два раза превышает подвижность дырок. Однако при изменении температуры это соотношение не остается неизменным.

Чистый германий обладает металлическим блеском, высокой твердостью и хрупкостью. Кристалл германия обладает структурой алмаза. Кристаллический германий химически устойчив на воздухе при комнатной температуре. При нагревании до температур свыше 650°C окисляется, образуя двуокись германия GeO_2 .

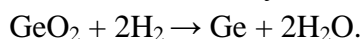
При комнатной температуре германий нерастворим в воде, соляной и разбавленной серной кислотах. Растворим в смеси азотной и плавиковой кислот, растворе перекиси водорода. При нагревании интенсивно взаимодействует с галогенами, серой и сернистыми соединениями. Германий практически не взаимодействует с графитом и кварцевым стеклом, что позволяет использовать их при проведении металлургических процессов. Жидкий германий интенсивно поглощает водород, причем водород является электрически нейтральной примесью.

Относительно невысокая температура плавления германия и малое давление насыщенного пара при этой температуре существенно упрощает технику очистки и выращивания монокристаллов германия.

Получение. Основными источниками промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, германиевые концентраты, получаемые из медно-свинцово-цинковых руд.

Процесс получения германия состоит из следующих этапов:

- получение тетрахлорида германия GeCl_4 , представляющего собой жидкость с температурой кипения 83°C ;
- очистка методами экстракции и ректификации;
- гидролиз: $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GeO}_2 + 4\text{HCl}$;
- восстановление двуокиси германия водородом при $T = 650\div 700^{\circ}\text{C}$:



Последняя стадия совмещается с плавлением образующегося порошка германия и направленной кристаллизацией расплава. В дальнейшем полученные слитки подвергают зонной плавке для получения особо чистого германия или используют при выращивании легированных монокристаллов.

Применение. Германий используется, в первую очередь, в диодах и транзисторах. Широко распространены выпрямительные плоскостные диоды и сплавные биполярные транзисторы. Выпрямительные плоскостные диоды рассчитаны на прямые токи от 0,3 до 1000 А при падении напряжения не более 0,5 В. Недостатком германиевых диодов являются невысокие обратные напряжения.

Германиевые транзисторы могут быть низко- и высокочастотными, мощными и маломощными. Нанесение пленочной изоляции на SiO_2 позволяет изготавливать германиевые транзисторы по планарной технологии. Германий, легированный золотом используется в импульсных диодах. Благодаря высокой подвижности зарядов германий применяют при изготовлении датчиков Холла.

Оптические свойства германия позволяют использовать его для изготовления фототранзисторов и фотодиодов, оптических линз (для инфракрасных лучей), оптических фильтров, а также счетчиков ядерных частиц. Рабочие температуры германиевых приборов находятся в диапазоне от -60°C до $+70^{\circ}\text{C}$. Невысокий верхний предел является существенным недостатком германия.

10.3 Очистка и выращивание монокристаллов

Воспроизводимость характеристик полупроводниковых приборов во многом зависит от структурного совершенства исходных кристаллов и содержания в них посторонних примесей. Для получения кристаллов с минимальным количеством остаточных примесей используют различные методы кристаллизационной очистки.

10.3.1 Направленная кристаллизация

Направленная кристаллизация широко используется для глубокой очистки различных органических и неорганических веществ от примесей, а также для выращивания монокристаллов разных веществ. Известен ряд вариантов технологического осуществления направленной кристаллизации, но все они основаны на направленном отводе тепла от границы раздела фаз, вызывающем в свою очередь направленное передвижение фронта кристаллизации вдоль очищаемого образца. Это передвижение (чаще всего с постоянной скоростью) осуществляется принудительно путем постепенного перемещения зон охлаждения и нагрева.

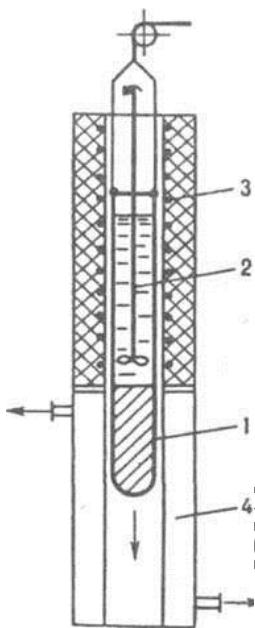


Рис. 10.1 Установка для направленной кристаллизации: 1 - контейнер; 2 - мешалка; 3, 4 - секции соответственно нагрева и охлаждения

Процесс обычно осуществляют в горизонтальных или вертикальных (рис. 10.1) контейнерах, выполненных из термостойкого стекла, кварца, керамики, фторопласта либо графита. Контейнеры, в которые загружены образцы очищаемого вещества, медленно движутся из зоны нагрева в зону охлаждения, на границе которых происходит кристаллизация. Фронт кристаллизации при интенсивном перемешивании жидкой фазы постепенно перемещается от одного конца расплавленного образца к другому вследствие принудительного (обычно с помощью механического привода) движения контейнера. При этом примеси, содержащиеся в веществе, перераспределяются по длине кристаллизующегося образца. По окончании кристаллизации часть образца, обогащенную примесями, отделяют, а остальное количество переплавляют. С целью увеличения степени

очистки процесс иногда многократно повторяют. Основные достоинства: обеспечение глубокой очистки веществ, возможность очистки как высокоплавких, так и низкоплавких соединений; недостатки: значительные потери вещества в случае повторения кристаллизации из-за необходимости каждый раз отделять загрязненную часть образца, большая продолжительность и низкая производительность процесса, высокая стоимость разделения. К направленной кристаллизации прибегают, как правило, для получения небольших количеств веществ высокой чистоты в случае невозможности использования других кристаллизационных методов (в частности, зонной плавки), например, при очистке металлов (Tl, Sb) и органических соединений, а также для выращивания монокристаллов (GaAs, InP, LiF и др.).

10.3.2 Метод зонной плавки

Наиболее эффективным способом получения монокристаллов с минимальным количеством примесей является метод зонной плавки.

Зонная плавка (зонная перекристаллизация) – метод очистки твёрдых веществ, основанный на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах. Метод является разновидностью направленной кристаллизации, от которой отличается тем, что в каждый момент времени расплавленной является некоторая небольшая часть образца. Такая расплавленная зона передвигается по образцу, что приводит к перераспределению примесей. Если примесь лучше растворяется в жидкой фазе, то она постепенно накапливается в расплавленной зоне, двигаясь вместе с ней. В результате примесь скапливается в одной части исходного образца. По сравнению с направленной кристаллизацией этот метод обладает большей эффективностью. Метод был предложен В. Дж. Пфанном в 1952 году и с тех пор завоевал большую популярность. В настоящее время метод используется для очистки более 1500 веществ.

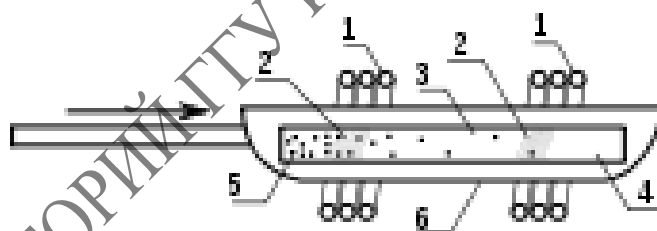


Рис. 10.2 Схема устройства для зонной плавки: 1 — индукционные катушки; 2 — расплавленные зоны; 3 — очищенный германий; 4 — сверхчистый германий; 5 — германий с повышенным содержанием примесей; 6 — графитовая лодочка

Схема устройства для зонной плавки в лодочке приведена на рис. 10.2. Очищаемое вещество помещают в лодочку из тугоплавкого материала, основные требования к которому:

- высокая температура плавления;
- не должен растворяться в очищаемом веществе или реагировать с ним.

Лодочку помещают в горизонтальную трубу, у которой один конец может быть запаян или через него подают инертный газ. Если он запаян, то другой конец трубы соединен с вакуумной установкой. Один конец образца расплавляется, затем расплавленная зона начинает двигаться вдоль слитка. Длина расплавленной зоны зависит от длины слитка и составляет несколько сантиметров. Вещество плавится либо индукционными токами,

либо теплопередачей в печи сопротивления. Скорость движения составляет, как правило, от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров в час. Движение может осуществляться либо за счет вытягивания лодочки через неподвижную печь, либо смещением зоны нагрева. Иногда для повышения эффективности увеличивают число проходов зоны или число зон.

Достоинствами зонной плавки являются простота аппаратного оформления, сравнительно невысокие температуры проведения процесса (по сравнению с ректификацией) и высокая эффективность очистки. Таким путем, например, очищают германий до содержания примесей порядка 10^{-8} %. С каждым годом все большее число веществ, предназначенных для самых ответственных целей, проходит очистку методом зонной плавки.

Примеры применения: получение особо чистых в-в с содержанием примесей $10^{-7} \div 10^{-9}$ % (металлы – Ge, Bi, Te, полупроводники – GaP, InAs), лабораторная очистка различных соединений (бензойная к-та, нафталин), выращивание монокристаллов (Si, BeO, сапфир, корунд), концентрирование микропримесей в химическом анализе, исследование диаграмм состояния. Наиболее целесообразно зонную плавку использовать для глубокой очистки веществ, предварительно очищенных другими кристаллизационными методами до концентраций примесей приблизительно 1%.

Метод обладает рядом недостатков, основной из которых – невозможность масштабирования, так как скорость процесса определяется скоростью диффузии примеси. Поэтому метод применяется для конечной стадии очистки при получении особо чистых веществ. Максимальные габариты лодочки: длина 50 см, толщина $2 \div 3$ см, длина расплавленной зоны 5 см.

Существуют модификации метода зонной плавки. Для химически активных в расплавленном состоянии веществ, таких как кремний, или если очищаемое вещество имеет высокую температуру плавления (>1500 °C), применяют *бестигельную зонную плавку*. Суть метода заключается в том, что расплавленная зона удерживается между твердыми участками слитка силами поверхностного натяжения. Такой процесс проводится в вакууме или атмосфере защитных газов. При плавке в вакууме происходит испарение примесей из расплава, что позволяет эффективно очищать образец от кислорода. Кристаллы, выращенные методом зонной плавки, имеют содержание кислорода ниже, чем кристаллы выращенные методом Чохральского, однако уступают по однородности свойств и числу структурных дефектов.

10.3.3 Метод Чохральского

Метод Чохральского (или метод вытягивания из расплава), разработанный в 1918 году, – один из наиболее широко используемых промышленных методов получения полупроводниковых и других монокристаллов. Он обеспечивает высокое структурное совершенство получаемых монокристаллов. Схема метода показана на рис. 10.3.

Исходный материал (шихту) загружают в тугоплавкий тигель и нагревают до расплавленного состояния. Затем затравочный кристалл в виде тонкого стержня диаметром в несколько миллиметров устанавливают в охлаждаемый кристаллодержатель и погружают в расплав. Столбик расплава, осуществляющий связь растущего кристалла с расплавом, поддерживается силой поверхностного натяжения и формирует мениск между

поверхностью расплава и растущим кристаллом. При этом граница расплав-кристалл, т.е. фронт кристаллизации, оказывается расположенной над поверхностью расплава. Высота расположения границы раздела зависит от степени перегрева расплава и условий теплоотвода от затравки. После частичного оплавления торца затравки ее вместе с растущим на ней кристаллом вытягивают из расплава. В результате теплоотвода через затравку на ней начинается ориентационная кристаллизация. Диаметр растущего кристалла регулируют путем подбора скорости вытягивания и температуры расплава. В процессе вытягивания кристалл вращают с целью перемешивания расплава и выравнивания температуры на фронте кристаллизации.

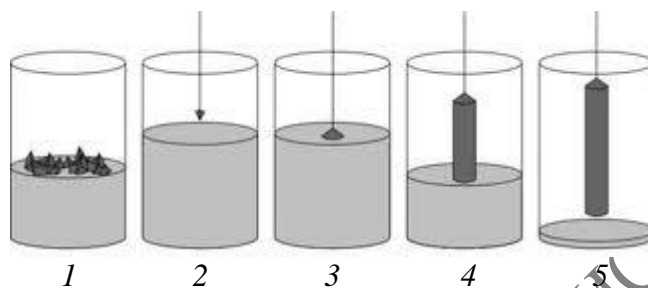


Рис. 10.3 Схема процесса выращивания монокристалла методом Чохральского: 1 – плавление поликристалла, легирование; 2 – опускание штока; 3 – начало роста монокристалла; 4 – вытягивание монокристалла из расплава; 5 – готовый монокристалл с остатками расплава

Преимущество метода вытягивания из расплава по сравнению с другими методами заключается в том, что кристалл растет в свободном пространстве без контакта со стенками тигля, при этом достаточно легко можно менять диаметр растущего кристалла и визуально контролировать рост. Методами вытягивания из расплава выращивают большинство полупроводниковых (кремний, арсенид галлия, фосфид и арсенид индия и др.) и диэлектрических материалов, синтетических кристаллов драгоценных камней. Технологические особенности проведения процесса определяются свойствами выращиваемого материала и требованиями, как по геометрическим параметрам, так и по физико-химическим свойствам, предъявляемыми к монокристаллу.

Для выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений, содержащих в своем составе легколетучие компоненты, используют *метод Чохральского с жидкостной герметизацией расплава*. В этом случае кристаллизующий расплав находится под слоем легкоплавкого флюса, плотность которого меньше плотности расплава. Тигель с расплавом и флюсом помещают в рабочую камеру, в которой создают давление инертного газа на 50–100% превышающее давление пара летучего компонента.

В общем случае выращивание монокристаллов полупроводников методом Чохральского можно проводить как в вакууме, так и в атмосфере инертного газа, находящегося под различным давлением. Выращивание монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений методом жидкостной герметизации проводят под высоким давлением инертного газа (10 МПа). Метод Чохральского может осуществляться как в контейнерном, так и бесконтейнерном вариантах.

Низкоградиентный метод Чохральского разработан для выращивания кристаллов смешанных оксидов вольфрама и молибдена в конце 1980-х годов для выращивания

сцинтилляционных кристаллов, например, германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. В этом методе длинный тигель с расплавом помещают в печь сопротивления, имеющую, как правило, не менее трех зон с независимыми контурами регулирования температуры. Поскольку визуальное наблюдение за процессом в данной конфигурации невозможно, и снижение градиентов при росте кристаллов сопровождается снижением динамической устойчивости процесса, то неотъемлемой частью низкоградиентного метода Чохральского является автоматический весовой контроль поперечного сечения.

Наиболее существенным недостатком метода Чохральского является значительная химическая неоднородность выращиваемых кристаллов, выражающаяся в монотонном изменении состава последовательных слоев кристалла вдоль направления роста.

10.3.4 Метод вертикальной направленной кристаллизации

Метод вертикальной направленной кристаллизации (ВНК) создан в 1924 г. И.В. Обреимовым и Л.В. Шубниковым. Выращивание монокристаллов осуществляется в вертикальном неподвижном трубчатом контейнере цилиндрической формы, охлаждаемом снизу струей сжатого воздуха. Для обеспечения монокристаллического роста дно контейнера выполняется в виде конуса с острой вершиной, что создает условия для конкурентного роста, когда из множества зарождающихся в самом начале процесса кристалликов «выживает» лишь один, наиболее быстро растущий кристалл. Именно его кристаллографическая ориентировка определяет ориентировку выращиваемого монокристалла. Скорость перемещения вверх границы раздела фаз регулируется интенсивностью охлаждения нижней части контейнера, цилиндрическая форма которого обеспечивает постоянство поперечного сечения растущего кристалла.

В 1925 г. американский исследователь П. Бриджмен внес существенные конструктивные изменения в описанный выше метод ВНК. Вместо струи сжатого воздуха используется иная система охлаждения цилиндрического контейнера с расплавом (рис. 10.4). В вертикальном варианте *метода Бриджмена* контейнер подвижен: по мере роста кристалла контейнер опускается вниз и постепенно выходит наружу из нагретой печи, охлаждаясь окружающим воздухом (без принудительного обдува). Помимо устранения операции обдува контейнера новый метод выгодно отличается от своего предшественника также возможностью управлять скоростью кристаллизации, которая приблизительно соответствует скорости опускания контейнера с расплавом, тогда как в предыдущем методе управление скоростью кристаллизации весьма затруднено.

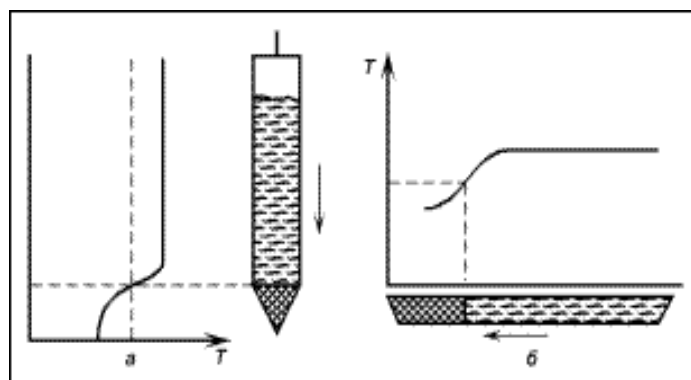


Рис. 10.4 Схема выращивания кристаллов методом нормальной направленной кристаллизации расплавов:
а – вертикальная модификация (метод Бриджмена); *б* – горизонтальная модификация

Д. Стокбаргер в 1937 г. внес новые конструктивные изменения в процесс ВНК. В *методе Стокбаргера* единый спиралеобразный нагреватель электросопротивления разделен на две отдельные секции, питаемые автономно и позволяющие обеспечивать заданный температурный профиль в печи (рис. 10.5). Между этими секциями помещается специальная кольцеобразная диафрагма, предназначенная для обеспечения резкого перепада температур в зоне кристаллизации. В начальный период процесса ВНК контейнер располагается в верхней (горячей) камере и после расплавления шихты он постепенно опускается с заданной скоростью через диафрагму в нижнюю (теплую) камеру. В некоторых более поздних модификациях метода ВНК в подвижном трубчатом контейнере в процессе выращивания кристалла используется знакопеременное вращение контейнера вокруг вертикальной оси, что способствует перемешиванию расплава и улучшению гидродинамических условий процесса. Существенные недостатки метода: невозможность непосредственного наблюдения за формой и положением фронта кристаллизации, наличие произвольной кристаллографической ориентировки выращиваемых монокристаллов.

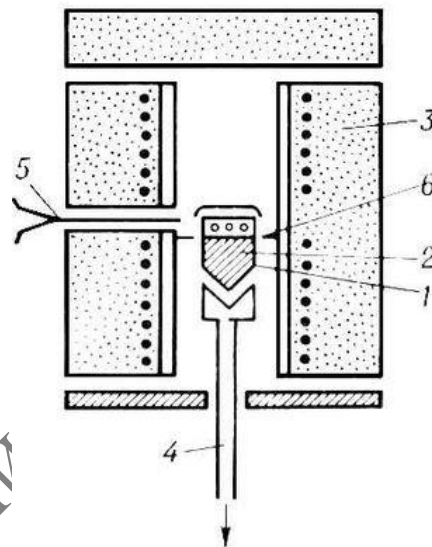


Рис. 10.5 Схема аппарата для выращивания монокристаллов по методу Стокбаргера:

1 - тигель с расплавом; 2 - кристалл; 3 - печь; 4 - холодильник; 5 - термопара; 6 – диафрагма

Серьезным недостатком этой группы методов выращивания является непосредственный контакт кристалла со стенками контейнера: при практически неизбежном различии коэффициентов термического расширения материалов кристалла и контейнера в кристалле могут возникать значительные внутренние напряжения. Широкое распространение метод ВНК получил благодаря простоте проведения процесса, возможности поддержания постоянного градиента температуры на фронте кристаллизации, высокой производительности. Методом ВНК в трубчатом контейнере сложно выращивать кристаллы большого диаметра (более 150÷200 мм). Между тем, при использовании кристаллов в качестве оптических элементов лазерных систем и в качестве других оптических элементов оптических приборов, например, для призм спектрографов,

оптических элементов лазерных систем и в качестве других элементов оптических приборов, размеры этих кристаллов оказываются недостаточными.

10.3.5 Метод горизонтальной направленной кристаллизации

Метод горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) разработан в Институте кристаллографии РАН. Благодаря своим достоинствам метод ГНК получил широкое распространение при получении тугоплавких монокристаллических материалов, применяемых не только в радиоэлектронике и электронной технике, но и в акустоэлектронике и в ювелирной промышленности. К достоинствам этого метода можно отнести его относительную техническую и технологическую простоту. Этот метод обеспечивает возможность выращивать монокристаллы большого сечения. Для данного метода выращивания характерно эффективное удаление примесей, чему способствует не только весьма высокая температура расплава, но и хорошо развитая поверхность расплава при небольшой величине отношения глубины лодочки к ее ширине – в отличие от метода Чохральского. Особенностью метода ГНК является также возможность проведения многократной перекристаллизации материала, что способствует глубокой очистке кристаллизуемого вещества и позволяет значительно снизить требования к чистоте исходных шихтовых материалов. Наличие открытой поверхности расплава позволяет вводить в него активирующую примесь на любом этапе выращивания кристалла.

10.4. Легирование полупроводников

Легирование – добавление в состав материалов примесей для изменения (улучшения) его физических и химических свойств. Легирование является обобщающим понятием ряда технологических процедур, различают объёмное (металлургическое) и поверхностное (ионное, диффузное и др.) легирование. В разных отраслях применяются разные технологии легирования. При изготовлении полупроводниковых приборов под легированием понимается внесение небольших количеств примесей или структурных дефектов с целью контролируемого изменения электрических свойств полупроводника, в частности, его типа проводимости. Самыми распространёнными легирующими примесями для кремния являются фосфор Р и мышьяк As (позволяют получить *n*-тип проводимости) и бор В (*p*-тип). Легирование может осуществляться как в процессе выращивания монокристалла, так и на последующих стадиях обработки.

В настоящее время легирование производят тремя основными технологическими способами: диффузией, лазерным легированием и ионной имплантацией.

Т е р м о д и ф ф у з и я , или термическая диффузия примесей (ТДП), является самым простым способом легирования полупроводников. Термодиффузия включает следующие этапы: осаждение легирующего материала, термообработка (отжиг) для внедрения примеси в легируемый материал, удаление легирующего материала.

Возможны три механизма осуществления диффузии легирующего элемента: обмен местами из одного равновесного состояния в другое; движение по вакансиям; движение по межузлиям.

Диффузионное введение примеси используется при создании структур с *p-n*-переходами. Профиль распределения концентрации примеси при диффузии имеет вид

плавной кривой, характер которой определяется: температурой и временем проведения процесса, толщиной слоя, из которого осуществляется диффузия, концентрацией и формой нахождения примеси в источнике, а также её электрическим зарядом и возможностью взаимодействия с сопутствующими примесями и дефектами. Из-за малых коэффициентов диффузии диффузионное легирование полупроводников обычно проводят при высоких температурах (для Si при $1100\div 1350$ °C) и в течение длительного времени. Оно, как правило, сопровождается генерацией значительного количества дефектов, в частности дислокаций. Методом диффузии трудно получить тонкие легированные слои и резкие *p-n*-переходы.

Основные недостатки метода ТДП:

- невозможность использования легирующих материалов в чистом виде (P – взрывоопасен, As, Sb – ядовиты), используются их производные;
- для увеличения скорости процесса его приходится проводить при высоких температурах, что приводит к перераспределению ранее внедренных примесей;
- изотропность процесса приводит к боковой диффузии, что недопустимо в субмикронной технологии;
- использование многих материалов в качестве диффузанта по разным причинам ограничено;
- максимальная концентрация примеси находится на поверхности подложки.

Л а з е р н о е л е г и р о в а н и е заключается в насыщении материала легирующими элементами посредством диффузии предварительно нанесенного слоя под воздействием лазерного пучка. При этом достигается высокая концентрация легирующих компонентов в поверхностных слоях материалов. Лазерное легирование позволяет осуществить локальный нагрев участка образца, а также относительно просто производить регулировку температуры. По способу подвода лазерного излучения различают две схемы: прямую и обратную. В прямой схеме лазерный луч попадает на легируемую поверхность, в обратной схеме подложку облучают с обратной стороны. При использовании обратной схемы энергия квантов излучения должна быть меньше, чем ширина запрещенной зоны полупроводника, иначе излучение будет поглощаться подложкой.

Недостатком данного способа является то, что легирование полупроводников осуществляют при больших интенсивностях лазерного излучения из-за необходимости локального нагрева поверхности полупроводника в области контакта с материалом примеси. Необходимость предварительного подогрева полупроводниковых подложек до $500\div 600$ °C и специфические процессы протекания диффузии примеси приводят к появлению механических напряжений, которые в ряде случаев достаточны для образования трещин на всю глубину легированного слоя.

И о н н а я и м п л а н т а ц и я – процесс внедрения примесей в подложку путем бомбардировки ее поверхности ионами примесей.

Идея использования ионного пучка для легирования полупроводников (в частности, Si) достаточно проста. Разогнанные электрическим полем, обладающие значительной энергией ионы элементов, используемых обычно для создания примесной проводимости, внедряясь в кристалл полупроводника, занимают в его решетке положение атомов замещения и создают соответствующий тип проводимости. Ионно-лучевая

установка состоит из нескольких основных блоков (рис. 10.6): ионного источника, магнитного масс-анализатора (сепаратора) и камеры с кремниевой пластиной-мишенью.

Ионный источник представляет собой вакуумную камеру. В ней осуществляют ионизацию паров легирующей примеси путем бомбардировки электронами, эмитируемыми термокатодом. Положительные ионы извлекаются из области их образования с помощью отрицательно заряженного пустотелого зонда, фокусируются в пучок диаметром до 1 см электростатическими линзами и ускоряются напряжением $20 \div 300$ кВ, подаваемым на ускоряющий электрод. Пучок ускоренных ионов попадает в магнитное поле масс-анализатора, в котором ионы с разными массами будут двигаться по разным траекториям. Если в первоначальном пучке кроме ионов основной легирующей примеси присутствовали ионы посторонних примесей, то вследствие распределения по массам, происходящего в масс-анализаторе, ионы основной примеси будут собраны в отдельный пучок, в котором присутствие других примесей исключено. Выделенный по массе пучок ионов проходит через апертурную диафрагму и направляется в приемную камеру, где располагаются подложки. Распределение ионов по массам обеспечивает исключительно высокую чистоту внедряемой примеси.

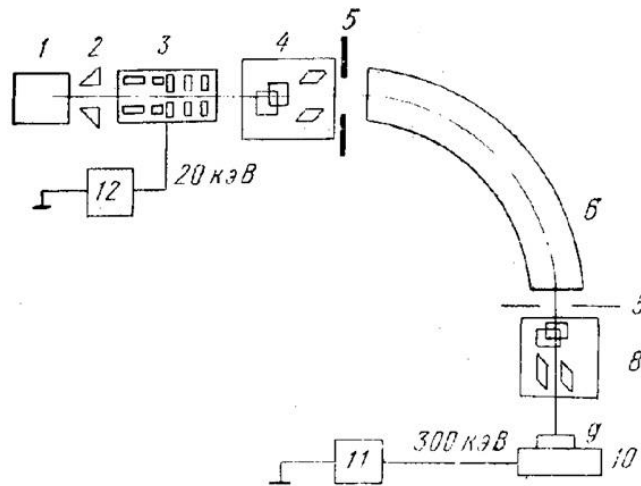


Рис. 10.6 Схема установки ионного легирования: 1 - ионный источник; 2 - вытягивающий электрод; 3 - фокусирующая система с ускорителем; 4 - система коррекции электронного пучка; 5, 7 - диафрагмы для пропускания сфокусированного пучка; 6 - электромагнитный сепаратор; 8 - система электромагнитного сканирования пучка ионов; 9 - облучаемый образец; 10 - держатель; 11 - высоковольтный ускоритель; 12 - предварительный ускоритель

Ионное легирование по сравнению с методом диффузии имеет ряд преимуществ: позволяет в более широких пределах и с большей точностью варьировать величину поверхностной концентрации примесей; вести процесс при более низких температурах; допускает существенно больший выбор легирующих примесей; позволяет получать разнообразные по форме примесные распределения с четкими границами областей легирования; обеспечивает большую чистоту внедряемых примесей и возможность локального легирования (либо узким ионным пучком, либо с помощью защитных масок).