

Редакционно-издательский отдел
национального исследовательского университета
информационных технологий,
механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49



Мочалов И.В.

ВЫРАЩИВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Конспект лекций

Часть 2



Санкт-Петербург

2012

Игорь Валентинович Мочалов
Выращивание оптических кристаллов
Конспект лекций Часть 2.

В авторской редакции

Компьютерная верстка Сорокина М.Г., Попова Е.И.

Дизайн обложки Мочалов И.В.

Редакционно-издательский отдел национального исследовательского
университета информационных технологий, механики и оптики.

Зав. РИО Н.Ф. Гусарова

Лицензия ИД №00408 от 05.11.99.

Подписано в печать

Заказ

Отпечатано на ризографе.

Тираж 100 экз.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ,
МЕХАНИКИ И ОПТИКИ**

И.В. Мочалов

ВЫРАЩИВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Конспект лекций

Часть 2



Санкт-Петербург
2012

И.В. Мочалов. Выращивание оптических кристаллов. Часть 2. Конспект лекций. – СПб: НИУ ИТМО, 2012 г. – 122 с.

Изложены основные представления о процессах роста кристаллов. Описаны основные методы выращивания монокристаллов и законы распределения в них примесей. Курс лекций написан с использованием курса лекций профессора А.А.Майера прочитанных им в стенах Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению 200600 «Фотоника и оптоинформатика» при изучении дисциплин «Основы фотоники», «Волноводная фотоника», «Материалы и технологии волоконной и интегральной оптики», а также по направлению 200200 «Оптехника» при изучении дисциплины «Материалы лазерной оптоэлектроники».

Рекомендовано УМО по образованию в области приборостроения, оптотехники, фотоники и оптоинформатики в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки 200600 - «Фотоника и оптоинформатика» и 200200 – «Оптехника».



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

© Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2012
© Мочалов И.В., 2012



КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

- 1994 г.** Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И.Вавилова – кафедра оптического материаловедения. Образование кафедры явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и ИТМО. В частности, для преподавания в ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а ИТМО был постоянным источником, из которого ГОИ черпал новые молодые кадры. Кафедра начала подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника», специальность «Оптические технологии и материалы».
- 1999 г.** Реорганизация кафедры. На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).
- 2002 г.** Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО - фотоники и оптоинформатики.
- 2003 г.** При кафедре создана учебно-исследовательская лаборатория материалов и технологий фотоники.
- 2004 г.** Кафедра явилась одним из инициаторов и организаторов создания нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров – «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра начала подготовку бакалавров и магистров по направлению - 200600 «Фотоника и оптоинформатика».
- 2005 г.** Кафедра ОМиО переименована в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).
- 2006 г.** Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению в области фотоники и оптоинформатики. Кафедра ведет совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning, Samsung, PPG Inc.
- 2007 г.** Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра ОТиМ - участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках Приоритетных Национальных Проектов «Образование».

Оглавление

Оглавление	4
1. МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ	6
2. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА	7
3. МЕТОДЫ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ	8
3.1 Метод Обреимова-Шубникова	8
3.2 Метод Бриджмана	9
3.2 Метод Стокбаргера.....	11
3.4 Распределение примесей в кристаллах, выращенных из расплава методом направленной кристаллизации	15
3.5 Эффективный коэффициент распределения	17
3.6. Распределение примеси при направленной кристаллизации для случая $k < 1$	18
3.7 Концентрационное переохлаждение	24
3.8 Образование ячеистой и субструктуры при концентрационном переохлаждении.....	30
3.9 Значение формы фронта кристаллизации.....	34
3.10 Форма фронта кристаллизации и распределение примесей по поперечному сечению монокристалла	35
4 ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ВЫТЯГИВАНИЯ ИЗ РАСПЛАВА.....	37
4.1 Метод Чохральского	37
4.2 Способы нагрева при выращивании монокристаллов методом вытягивания из расплава	39
4.3 Условия, необходимые для успешного выращивания кристаллов методом Чохральского	40
4.4 Форма кристалла, выращенного по методу Чохральского	41
4.5 Регулирование распределения примесей по длине кристалла	42
4.6 Некоторые особые случаи применения метода Чохральского.....	43
1. Выращивание кристалла из частично расплавленного образца.....	43
2. Выращивание кристаллов с очень малой плотностью дислокаций (метод Дэша).	44
3. Получение однородных кристаллов путем поддержания постоянного уровня расплава.....	45
4. Выращивание монокристаллов соединений, диссоциирующих при нагревании.	46
4-а. Выращивание кристаллов соединений, диссоциирующих при нагревании методом Чохральского из-под флюса.	47
5. Вытягивание кристаллов в вакууме.	48
6. Применение стартового подогрева для выращивания кристаллов с высокочастотным нагревом из керамических тиглей.	48
7. Плавка в гарниссаже.	49
4.7 Достоинства метода Чохральского:.....	50
4.8 Недостатки метода Чохральского;.....	51

- ученой степени кандидата наук.
- 1995- 2001 @ Доцент кафедры Оптического Материаловедения Санкт- Петербургского Института Точной Механики и Оптики (Технический Университет).
- 2001- Настоящее время @ Профессор кафедры **ОТиМ** Национального Исследовательского Университета Информационных Технологий, Механики и Оптики.



Мочалов Игорь Валентинович

Родился 12 августа 1949 г. в г. Ленинграде.

Семейное положение: В разводе, взрослые сын и дочь.

ОБРАЗОВАНИЕ:

- В 1972 окончил Московский Химико-Технологический институт им. Д. И. Менделеева по специальности «Химическая технология электровакуумных материалов и приборов».
- В 1979 году присвоена ученая степень кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 Оптика. Защита проведена в Государственного Оптического Института им. С.И.Вавилова.
- В 1985 году по представлению ученого совета Государственного Оптического Института им. С.И.Вавилова ВАКом СССР присвоено ученое звание Старшего Научного Сотрудника.
- В 1986 году с отличием окончил Университет Марксизма-Ленинизма по специальности Социология и социальная психология.
- В 2001 г. присвоена ученая степень доктора физико-математических наук по специальности 01.04.05 Оптика. Защита проведена в Санкт-Петербургском институте Точной Механики и Оптике (Техническом Университете).

ОПЫТ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

1966 – 1972 Студент МХТИ им. Д.И.Менделеева. (Москва)

1972 - 1972 Инженер ЦКБ «Луч» (Москва)

1973 - 1975 Инженер НИТИОМ ГОИ им. С.И.Вавилова. (Ленинград)

1975 - 1982 Младший научный сотрудник НИТИОМ ГОИ им. С.И.Вавилова. (Ленинград)

1982 - 1992 Старший научный сотрудник НИТИОМ ГОИ им. С.И.Вавилова. (Ленинград)

1992 - 2001 Ведущий научный сотрудник НИТИОМ ГОИ им. С.И.Вавилова. (С-Пб)

2001 - 2002 Начальник лаборатории ГОИ им. С.И.Вавилова. (С-Пб)

2002 – 2009 Начальник лаборатории ФГУП НИТИОМ ВНЦ ГОИ им. С.И.Вавилова (С-Пб)

2009 – настоящее время Профессор кафедры ОТиМ СПбГУ ИТМО

ОПЫТ ПРЕПОДАВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ:

- 1975- 1987 @ Научный руководитель 25 дипломников.
- 1985- Настоящее время @ Научный руководитель 13 аспирантов и соискателей

4.9	Метод Киропулоса	51
5	ЗОННАЯ ПЛАВКА	55
5.1	Принцип и области применения зонной плавки	55
5.2	Области применения зонной плавки:	55
5.3	Зонная очистка	56
5.4	Методы нагрева при зонной плавке	56
1.	Использование нагревателей сопротивления	56
2.	Индукционный нагрев	57
3.	Нагрев излучением лампы накаливания и электроннолучевой нагрев	57
4.	Нагрев за счет эффекта Пельтье	57
5.5	Зонная плавка при наличии летучего компонента	58
5.6	Метод плавающей зоны	58
5.7	Выращивание монокристаллов методом зонной плавки	59
5.8	Зонное выравнивание	60
5.9	Метод Вернейля	61
	(Метод бестигельной порошковой кристаллизации)	
5.10	Швейцарский способ (автор - Ваган Джебеварджян)	65
5.11	Чешский метод	66
5.12	Образование дефектов в кристаллах, растущих из расплава	69
1.	Прораствание дислокаций из затравки в растущий кристалл	71
2.	Образование дислокаций под воздействием термических или внешних механических напряжений	72
3.	Образование дислокаций в результате захвата примесей	73
4.	Образование дислокаций при дендритном росте	74
5.	Образование дислокаций в результате распада скоплений вакансий	75
5.14	Условия, необходимые для выращивания высококачественных монокристаллов	77
6	ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ	78
6.1	Кристаллизация из водных растворов и растворов органических жидкостей при нормальном давлении	86
6.2	Гидротермальный метод выращивания монокристаллов	94
6.3	Выращивание монокристаллов из раствора в расплаве	100
7	ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ	111
7.1	Кристаллизация с участием химической реакции	112
1.	Метод химических транспортных реакции	112
2.	Кристаллизация с использованием паровых реакций	114
7.2	Достоинства и недостатки методов выращивания монокристаллов из газовой фазы	115
7.3	Ориентированное нарастание кристаллических веществ (эпитаксия)	115

ВВЕДЕНИЕ

Изложены основные представления о процессах роста кристаллов. Описаны основные методы выращивания монокристаллов и законы распределения в них примесей.

1. МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Классификация методов, применяемых для выращивания монокристаллов, является в известной мере условной. По признаку фазового перехода, в результате которого происходит рост кристаллов, существующие методы можно разделить на три основные группы¹:

1. Выращивание из расплава
2. Выращивание из раствора
3. Выращивание из газовой фазы

В каждом из этих случаев возможны два принципиально различных варианта:

а) Температурный градиент в системе отсутствует ($dT/dx=0$). Все участки системы находятся при одинаковой температуре (которая, однако, может постепенно повышаться или понижаться с течением времени). Примером может служить выращивание монокристаллов из раствора в результате испарения растворителя. понижения температуры или изменения рН среды.

б) В системе создается температурный градиент, обычно локализованный на определенном ее участке (Рис.1). Эта температурная зависимость может оставаться неподвижной или смещаться вправо или влево.

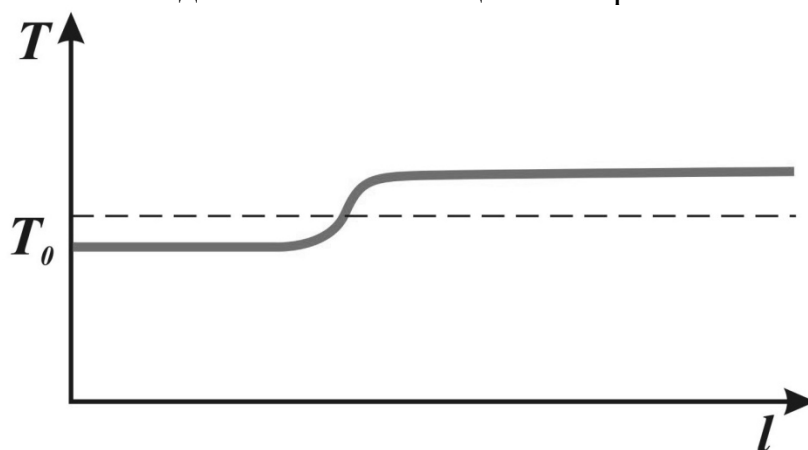


Рис.1. Распределение температуры в кристаллизаторе.

¹ Мы исключаем из рассмотрения рост кристаллов из твердой фазы в результате рекристаллизации. Этот процесс, имеющий большое значение в керамике и порошковой металлургии, для выращивания монокристаллов практически не применяется.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.Г.Козлова. Рост кристаллов. Изд.МГУ, 1967.
2. К.Т.Вильке. Методы выращивания кристаллов, Л., Изд-во "Недра",1977.
3. Теория и практика выращивания кристаллов (сборник статей). М, Изд-во "Металлургия", 1968.
4. Г.Шефер. Химические транспортные реакции. М., Изд-во "Мир", 1964.
5. Сборники "Рост кристаллов", т.т.1-ХII, Изд-во АН СССР, 1957-75, Л.
6. Современная кристаллография т.1-4, М., Изд-во «Наука», 1981.
7. Р.Лодиз, Р.Паркер. Рост монокристаллов. М., Изд-во "Мир", 1974.

эвтектики в псевдобинарной системе $A - A_xB_y$.

Например, для получения гетероэпитаксиального слоя серебра на германии при конденсации из молекулярного пучка в вакууме температура подложки определяется так: В системе Ag-Ge $T_e=924^\circ\text{K}$. $T_{г.э.} = (0,7 \div 0,95) \cdot 924^\circ\text{K}$

Если после этого нужно получить автоэпитаксиальный слой германия из раствора в расплаве (в системе Ag-Ge), то подложку с нанесенным на нее слоем серебра нагревают до температуры

$$T_{аэ} = (0,7 \div 0,95) T_s$$

где T_s - температура плавления германия. При охлаждении из раствора нарастает германий, легированный серебром (или специально введенной добавкой)

Выбор метода кристаллизации зависит от свойств вещества. Так, например, наличие полиморфных превращений не позволяет выращивать кристаллы CuCl из расплава. Ничтожная растворимость кварца в воде при комнатной температуре заставляет выращивать его гидротермальным способом, а инконгруэнтное плавление ряда соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ заставляет применять при их кристаллизации повышенное давление и избыток легколетучего компонента.

С другой стороны, часто кристаллы одного и того же вещества можно выращивать различными методами. Примером может служить корунд, кристаллы которого можно выращивать из расплава, из раствора в расплаве, гидротермальным методом и из газовой фазы. В этом случае выбор метода определяется требованиями, предъявляемыми к совершенству и размеру кристаллов. Наконец, некоторые технологические приемы можно применять при выращивании на основе различных (разовых) переходов. Например, вытягивание монокристалла из расплава или зонная плавка могут применяться при выращивании из расплава и из раствора в расплаве.

2. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА

Рост кристаллов из расплава происходит значительно быстрее, чем из раствора или из газовой фазы. Второе преимущество этого метода заключается в отсутствии включений маточного раствора, которые обычно возникают при выращивании из раствора.

Поэтому вещества, которые плавятся без разложения, обычно стремятся выращивать из расплава. Даже если вещество разлагается при плавлении часто оказывается возможным подавить процесс диссоциации выращивая кристаллы при избыточном давлении летучего компонента в газовой среде или создавая высокое давление над слоем расплавленного флюса, покрывающего зеркало расплава вещества упругость паров которого превышает атмосферное при температуре плавления. Этот прием часто применяется при выращивании полупроводниковых кристаллов типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. К тому же слой флюса вбирает в себя вредные примеси из расплава.

Однако выращивание из расплава неприменимо, если вещество при охлаждении переходит из одной полиморфной модификации в другую. В этом случае выросший монокристалл превращается при охлаждении в поликристаллический агрегат новой модификации. Как уже говорилось, кристаллы CuCl при 407°C из вюрцитовой β -модификации переходит в кубическую, сфалеритовую γ -модификацию. Монокристалл при этом растрескивается, многочисленные полиморфные превращения кремнезема SiO_2 , а также сильная склонность его расплава к стеклообразованию не позволяют выращивать кристаллы кварца непосредственно из расплава. Вместе с тем, при выращивании из расплава в кристаллах часто развиваются значительные напряжения, вызывающие возникновение различных структурных дефектов и прежде

всего дислокаций.

3. МЕТОДЫ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

При направленной кристаллизации фронт кристаллизации медленно перемещается вдоль расплавленной системы, а монокристалл растет за фронтом (Рис.2).



Рис.2. Принцип направленной кристаллизации

Среди методов направленной кристаллизации различают методы Бриджмана, Обреимова-Шубникова и Стокбаргера². Статьи по методам Бриджмана и Обреимова-Шубникова были опубликованы практически одновременно (Бриджмана в 1925г., Обреимова и Шубникова в 1924г.).

Часто эти методы называют методом Бриджмана. Метод Стокбаргера - более поздний и более совершенный вариант метода Бриджмана.

3.1 Метод Обреимова-Шубникова

Первоначально этот метод был предложен для получения монокристаллов металлов. В стеклянную ампулу с тонко вытянутым концом налипают расплавленный металл. Ампулу помещают в вертикальную печь, температура которой немного выше температуры плавления металла. Из ампулы откачивают воздух ($p \sim 0,01$ мм рт.ст.) с тем, чтобы металл заполнил капиллярную часть трубки.

Конец капилляра охлаждают струей холодного воздуха. В капилляре возникают зародыши, один из которых в результате геометрического отбора при дальнейшем охлаждении растет и постепенно заполняет все сечение ампулы, образуя монокристалл. (Рис.3).

Так как охлаждение происходит исключительно через нижний

² В сущности и остальные методы выращивания монокристаллов из расплава (Вернейля, Чохральского, Киропулоса, зонной плавки и др.) представляют собой лишь различные способы осуществления направленной кристаллизации. Это обстоятельство позволяет распространить и на эти методы все закономерности процесса направленной кристаллизации с некоторыми коррективами или без них.

структуре к силикату. Гетероэпитаксия возможна в случае полностью нерастворимых веществ, в системах с образованием эвтектики, и, наконец, в системах с образованием непрерывного ряда твердых растворов. Последний случай особенно благоприятен для срастания двух фаз.

Хемозэпитаксия - ориентированное нарастание при химическом взаимодействии подложки с нарастающим веществом. Примером хемозэпитаксии может служить образование пленок окислов, силинатов и т.п. на поверхности металлов.

Явление эпитаксии известно давно - примерно 140 лет, и в настоящее время имеет важное практическое значение для радио-электронной техники (создание р-п-переходов и пр.). Тем не менее, до настоящего времени нет достаточно обоснованной теории механизма процесса эпитаксии и нет критериев, позволяющих прогнозировать ее возможность для конкретной пары срастающихся веществ. Поэтому можно отметить лишь некоторые общие закономерности.

Эпитаксии благоприятствует соразмерность или кратность периодов срастающихся решеток. Разница параметров не должна превышать 10-15%. Однако это условие не является обязательным. Отмечена эпитаксия и при отсутствии соразмерности параметров.

Срастание обычно осуществляется на плоскостях с низкими индексами, т.е. на плоскостях с высокой ретикулярной плотностью.

Эпитаксия связана с образованием двумерного зародыша. Из-за несоответствия параметров этот зародыш несколько деформируется. Деформация должна быть небольшой, иначе образование трехмерного зародыша окажется энергетически более выгодным, и эпитаксии не произойдет, т.к. трехмерный зародыш не имеет определенной ориентации по отношению к подложке:

$$A_2^D = A_2 + E_D < A_3$$

A_2^D - энергия образования двумерного деформированного зародыша

A_2 - энергия образования двумерного недеформированного зародыша A_3 - энергия образования трехмерного зародыша

E_D - энергия деформации.

Существует определенная температура, необходимая для эпитаксии, так называемая "эпитаксиальная температура", $T_э$, обеспечивающая получения тонких сплошных слоев большой площади, с высокой степенью совершенства и равномерным распределением легирующих примесей:

$$T_э = (0,7 \div 0,95) T_s$$

T_s - температура появления расплава, °К. При автоэпитаксии T_s - температура плавления подложки, при гетероэпитаксии - температура солидуса (эвтектики или перитектики), при хемозэпитаксии - температура

получения так называемых эпитаксиальных пленок. Явление эпитаксии заключается в том, что на поверхности кристалла уже имеющейся фазы (подложки) нарастает кристалл новой фазы, который ориентируется строго определенным образом относительно данной кристаллографической плоскости поверхности подложки. Эпитаксия может иметь место не только во время роста кристалла из газовой фазы, но также и в процессе кристаллизации расплава или раствора. Классическим примером эпитаксии служит ориентированное нарастание кубиков КJ на пинакоид слюды (мусковита). Одна из тройных осей симметрии кристаллов КJ располагается перпендикулярно плоскости пинакоида слюды (Рис.108).

Различают авто-, гетеро- и хемозэпитаксию. Автоэпитаксия - ориентированное нарастание кристаллического вещества, отличающегося от подложки только примесным составом. Примером может служить нарастание на германиевой подложке слоя германия, легированного серебром.

Если примесь снижает температуру ликвидуса, рост пленки из газовой фазы может происходить по так называемому VLS -механизму (пар-жидкость-твердая фаза), т.е. через промежуточное образование расплава. Обладая идеально шероховатой поверхностью, расплав «усваивает» все чистые вещества, поступающие из газовой фазы, и рост пленки ускоряется.

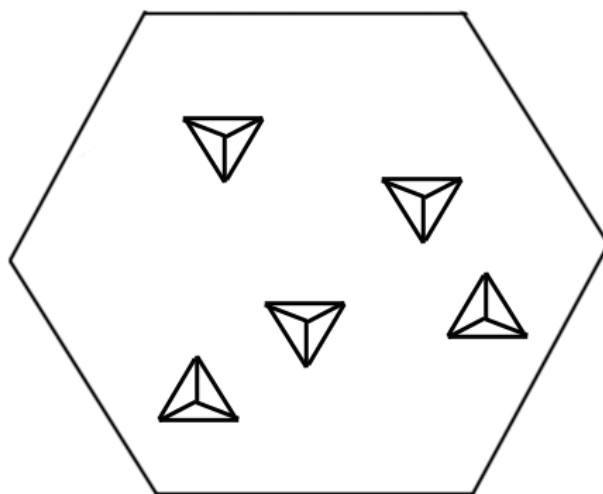


Рис.108. Ориентированное нарастание кристаллов КJ на поверхности слюды.

Гетерозэпитаксия - ориентированное нарастание на кристалле инородного кристаллического вещества без участия химической реакции. Интересным примером практического применения гетерозэпитаксии может служить применение затравочного кристалла силико-силленита $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ для выращивания методом Чохральского из раствора-расплава кристаллов инконгруэнтно плавящегося титаната висмута, близкого по

конец трубки, происходит направленная кристаллизация. Температура расплава над растущим монокристаллом будет все время выше температуры плавления, и в расплаве не могут образоваться новые (паразитические) центры кристаллизации.

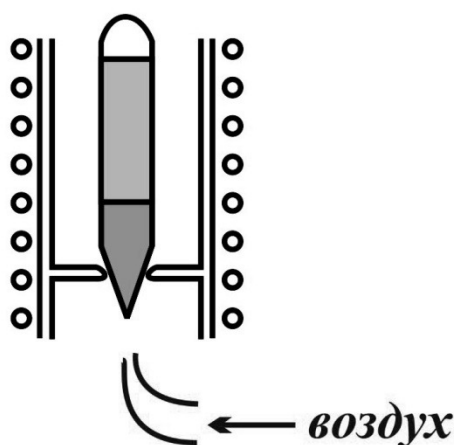


Рис.3. Схема выращивания монокристалла по методу Обреимова-Шубникова

3.2 Метод Бриджмана

Ампула или тигель с расплавом медленно опускается в трубчатой электропечи (или печь поднимается) и конец контейнера выходит из печи наружу. Кристаллизация начинается около дна и с определенной скоростью придвигается вверх. Для получения монокристалла необходимо подобрать соответствующую скорость опускания (Рис.4-а).

Возможен и горизонтальный вариант метода Бриджмана, так называемый "метод лодочки" (Рис.4-б). Он с успехом применяется для выращивания крупных и весьма совершенных лейкосапфиров, рубинов, гранатов и др. кристаллов.

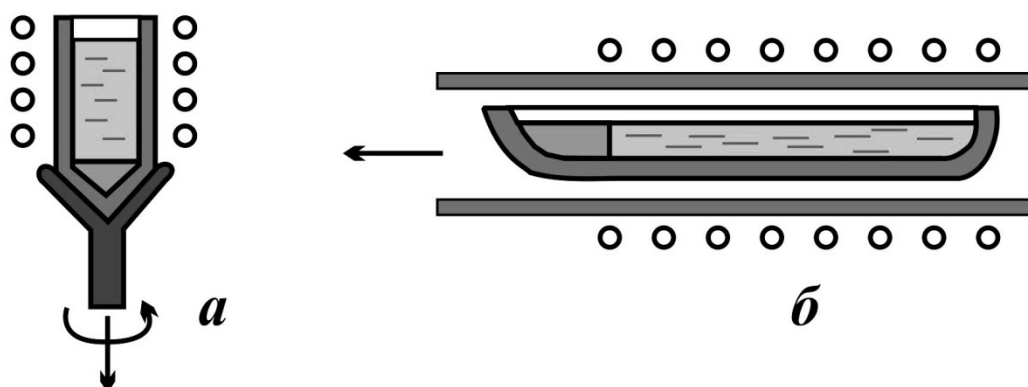


Рис.4. Схема выращивания монокристаллов по методу Бриджмана:
а) вертикальный; б) горизонтальный вариант метода.

Достоинства метода Бриджмана

1. Метод особенно пригоден для получения монокристаллов веществ, диссоциирующих при плавлении. Поскольку относительного движения жидкости и растущего кристалла не происходит, тигель с содержимым нетрудно поместить в герметический контейнер и установить желательное давление пара любого летучего компонента. Так, в вертикальном тигле были получены крупные монокристаллы PbS, PbSe, PbTe, а в горизонтальном лодочкообразном тигле, заключенном в кварцевую ампулу, - кристаллы GaAs, причем давление паров мышьяка составляло несколько сотен мм рт.ст.

2. Метод позволяет получать кристаллы заданной формы (на пример, пластинчатой), которая определяется конфигурацией и размерами лодочки или тигля.

Горизонтальный вариант метода Бриджмана имеет следующие преимущества:

- а) легче следить за положением фронта кристаллизации благодаря легкому дрожанию поверхности расплава;
- б) из открытой лодочки легче извлечь выращенный кристалл, чем из вертикального тигля, часто имеющего форму трубки с оттянутым нижним концом;
- в) можно выращивать кристаллы веществ, расширяющихся при кристаллизации.

В свою очередь, вертикальный вариант метода Бриджмана также обладает некоторыми достоинствами.

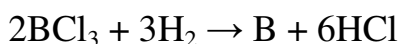
- а) установка занимает меньшую площадь;
- б) условия теплопередачи позволяют получить более симметричное тепловое поле в зоне кристаллизации, при котором легче добиться плоского фронта кристаллизации.

Недостатки метода Бриджмана:

1. Монокристалл может оказаться деформированным благодаря воздействию стенок тигля. Если коэффициент термического расширения (КТР) тигля значительно превышает КТР кристалла, то при охлаждении стенки тигля сжимаются сильнее и монокристалл деформируется в результате сжатия.

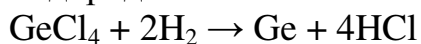
Если вещество при кристаллизации расширяется ($\alpha < 1.0$), кристалл также испытывает сжатие со стороны стенок тигля. В результате, в кристалле появляются дислокации, блоки и т.п. дефекты. Чтобы уменьшить это отрицательное влияние стенок, используют тигли

(грань {111} p-Si), нагретой до 1000-1020°C, пропускается смесь паров BCl₃ и H₂ со скоростью 1 л/мин:



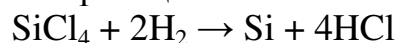
В течение 15 мин. образуется пленка бора толщиной ~ 10μ.

Получение пленок германия. Над подложкой, нагретой до 850°C, пропускают смесь GeCl₄ и водорода:

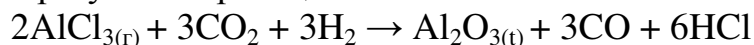


В течение 10-20 мин. нарастает слой германия толщиной 5-10 μ. Расход водорода ~ 60 л/мин.

Аналогичным образом по реакции:



можно получать пленки кремния. Парофазные реакции можно использовать и при сравнительно невысокой летучести одного из компонентов - если подогреть его и использовать газ-носитель. Так, пленки Al₂O₃ были выращены в результате реакции



Причем подогретый AlCl₃ переносился аргоном.

Следует заметить, однако, что проведение парофазных реакций требует тщательной очистки применяемых газов, в противном случае образующиеся кристаллы будут засорены примесями, которые могут неопределенным образом влиять на рабочие свойства кристаллов.

7.2 Достоинства и недостатки методов выращивания монокристаллов из газовой фазы

Рост кристаллов данного вещества происходит при температурах значительно более низких, чем в случае кристаллизации из расплава. Это позволяет снизить равновесную концентрацию вакансий и получать кристаллы с весьма малой плотностью дислокаций.

С помощью необходимой аппаратуры можно успешно регулировать стехиометрический состав кристаллизующего вещества.

Наконец, из газовой фазы можно выращивать кристаллы тугоплавких веществ и веществ, разлагающихся при плавлении.

Вместе с тем указанные методы имеют и известные ограничения. Прежде всего следует отметить малую скорость роста, не позволяющую вырастить достаточно крупные кристаллы. Однако этот недостаток обращается в достоинство, позволяя, очень точно контролировать толщину тонких пленок, создавать p-n-переходы, меняя состав газа, а также успешно выращивать нитевидные монокристаллы, обладающие огромной механической прочностью.

7.3 Ориентированное нарастание кристаллических веществ (эпитаксия)

Кристаллизацию из газовой фазы удобно использовать для

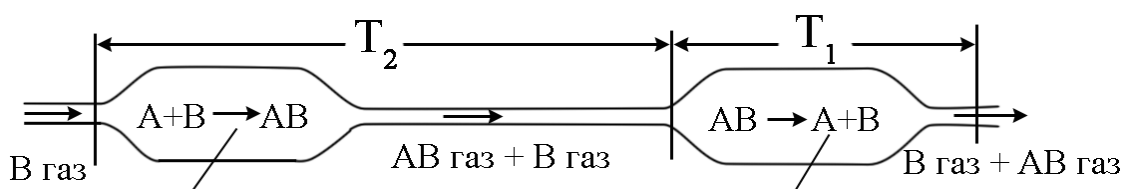


Рис.106 Схема установки для транспорта вещества методом потока.

В качестве растворителей используют галогены (чаще всего Y_2), серу, селен, теллур, мышьяк, фосфор и др. Этот метод целесообразно использовать в тех случаях, когда реакция протекает быстро и приводит к достаточно полному выделению транспортируемого вещества. Успешно применяется метод потока и при наличии перепада давления. Если газообразные продукты реакции, протекающей с уменьшением объема, продвигать через сопло, то на выходе из сопла равновесие сместится влево; аналогичное влияние оказывает разбавление продуктов реакции инертным газом (Рис. 107).

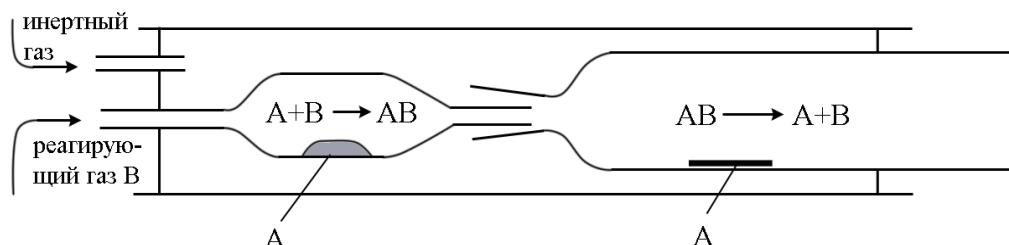


Рис.107. Схема установки для транспорта вещества методом потока с подмешиванием инертного газа.

Хотя зачастую одной и той же реакцией можно пользоваться при кристаллизации в замкнутой и открытой системе, следует заметить, что замкнутая система дает определенные преимущества, когда экспериментатор располагает небольшим количеством вещества, а также при использовании медленно протекающих реакций. С другой стороны, транспорт вещества в открытой системе осуществляется быстрее и сам процесс кристаллизации легче поддается контролю и управлению.

2. Кристаллизация с использованием парофазных реакций.

В этом случае отсутствует подлежащая переносу твердая фаза. Материалом для кристаллизации служат пары летучего соединения, переносимые транспортирующим агентом (обычно – водородом). Проходя через нагретую реакционную камеру, захваченные пары, благодаря взаимодействию с водородом или термическому разложению, выделяют вещество, кристаллизующееся на стенках реакционной камеры и на затравке. Рассмотрим некоторые примеры получения монокристаллических пленок в результате разложения хлоридов в присутствии водорода:

Получение монокристаллических пленок бора. Над подложкой

конической формы, а для выращивания кристаллов легкоплавких веществ - тигли из фторопласта.

2. Сравнительно сильное засорение расплава (а отсюда - и кристалла) материалом тигля.

3.2 Метод Стокбаргера

Выращивание монокристаллов по методу Стокбаргера ведут в электропечи, состоящей из двух расположенных одна над другой камер, разделенных кольцевой диафрагмой. Нагрев обеих камер осуществляется раздельно двумя (или более) нагревателями.

Тигель с коническим дном, наполненный расплавом, медленно движется из верхней в нижнюю камеру (Рис.5). Температура верхней камеры должна быть выше точки кристаллизации расплава, однако не настолько, чтобы происходило сильное испарение расплава. Температура нижней камеры должна быть ниже точки кристаллизации, но не настолько, чтобы происходило растрескивание монокристалла. Кристаллизация должна происходить на участке с высоким температурным градиентом, т.е. на уровне диафрагмы, разделяющей обе камеры.

Для успешного проведения процесса нужно создать резкий температурный перепад на границе растущего кристалла и поддерживать высокую температуру расплава, из которого растет монокристалл. Фронт кристаллизации должен быть выпуклым или плоским и все время поддерживаться на уровне диафрагмы. При вогнутом фронте образуются усадочные раковины.

Метод Стокбаргера применяют для выращивания кристаллов типа флюорита CaF_2 , сцинтилляционных кристаллов щелочных галоидов, активированных Tl, а также стильбена, нафталина, антрацена и т.п. веществ.

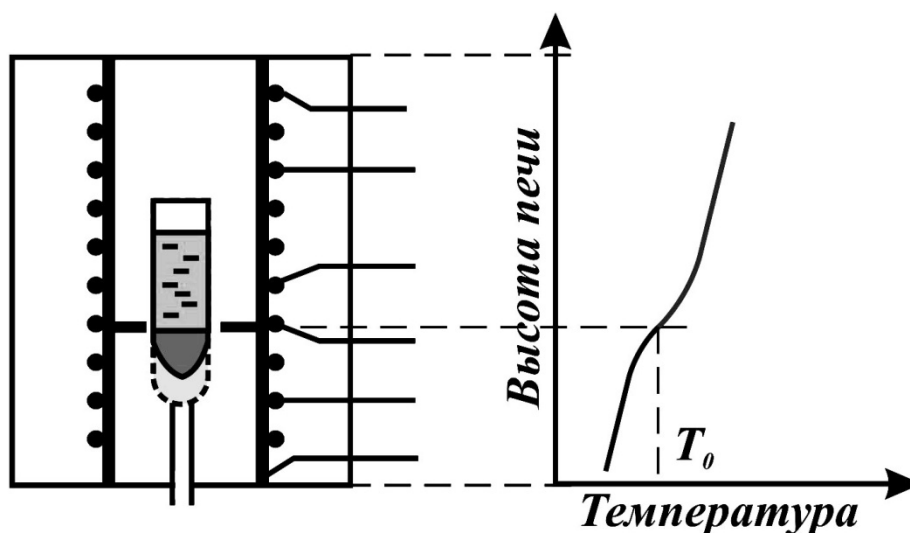


Рис.5. Схема метода Стокбаргера

3.3 Условия кристаллизации на границе кристалл-расплав

Рассмотрим процесс направленной кристаллизации вещества, не содержащего примесей (случай, вообще говоря, гипотетический, ибо абсолютно чистых веществ не бывает). Пусть эта однокомпонентная система представляет собой образец с постоянным поперечным сечением; кристаллизация не сопровождается изменением объема (Рис. 6)

Для того чтобы происходила кристаллизация, температура на поверхности раздела кристалл-расплав должна быть ниже³ равновесной температуры плавления T_0 на некоторую малую величину ΔT . Величина ΔT определяет скорость кристаллизации: чем больше ΔT , тем быстрее растет кристалл. Как это было показано в ч.1 настоящего пособия скорость перемещения эшелона элементарных ступеней V_∞ (тангенциальная скорость роста) для поверхности, находящейся в расплаве, составляет:

$$V_\infty = \pi \Omega \xi_T (T - T_0) \quad (1)$$

где:

Ω - удельный объем атома (молекулы) в кристалле;

ξ - безразмерный коэффициент, учитывающий время релаксации, необходимое для установления равновесия между кристаллом и адсорбционным слоем вблизи ступени.

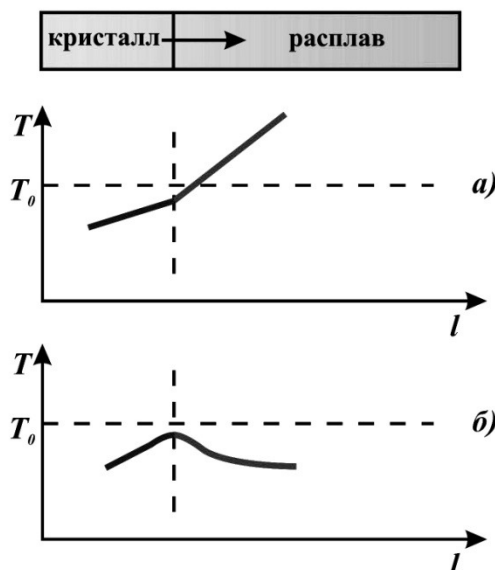


Рис. 6. Распределение температур близ фронта кристаллизации: а) расплав перегрет; б) расплав переохлажден.

³ Поэтому температуру плавления определяют при плавлении вещества (перегрев невозможен), а не при кристаллизации (возможно существенное переохлаждение расплава).

кристаллов из раствора (в том и числе и гидротермальным методом) в условиях температурного перепада, и отличается только сравнительно малой плотностью растворителя.

В системе (Рис.104) создаются две зоны: зона растворения с температурой T_1 (или T_2) и зона кристаллизации с температурой T_2 (или T_1)

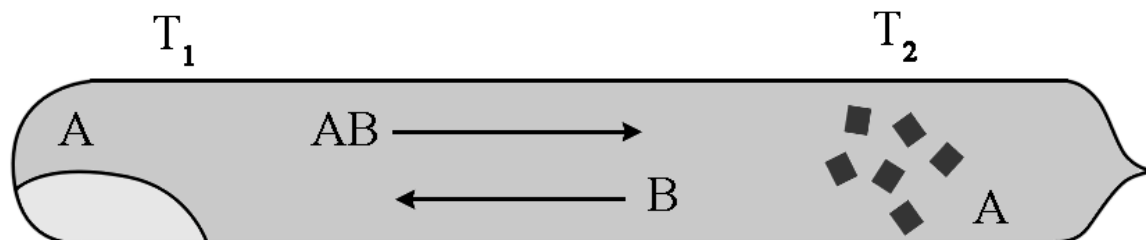
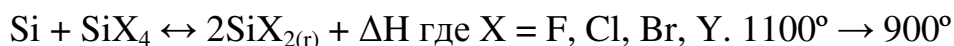


Рис. 104. Схема процесса и замкнутой ампуле

Примером может служить эндотермическая реакция диспропорционирования:



Перенос вещества в указанной на Рис. 104 ампуле происходит в результате диффузии. В тех случаях, когда наряду с диффузией имеет место и конвекция, количество перенесенного вещества увеличивается. При этом используются ампулы достаточно большого (> 20 мм) диаметра, наклонно установленные, причем нижний конец ампулы - более горячий (Рис. 105).

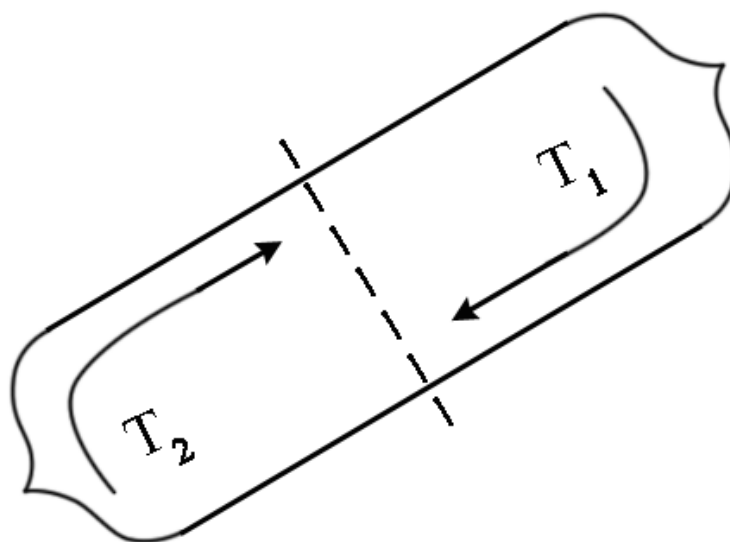


Рис. 105. Движение газа в ампуле посредством конвекции ($T_2 > T_1$)

б) Реакции переноса в проточной системе.

В проточной системе происходит одностороннее движение газового потока, уходящего в атмосферу после отложения вещества в зоне кристаллизации (Рис. 106).

Для получения пленок часто применяется и метод катодного напыления. Благодаря прямолинейности молекулярного пучка он позволяет использовать так называемые «маски» для получения единой пленки заданной, иногда довольно сложной конфигурации.

Методом сублимации могут быть выражены и нитевидные кристаллы таких тугоплавких соединений, как окись магния и карбида кремния.

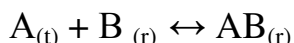
Метод сублимации позволяет получать кристаллы, не загрязненные посторонними примесями. Однако, широкое применение этого метода для получения полупроводниковых монокристаллов и пленок сталкивается с определенными трудностями, связанными с необходимостью создания глубокого вакуума, предохраняющего от вредного воздействия следов кислорода. Кроме того, в процессе испарения в той или иной мере нарушается стехиометрия кристаллов полупроводниковых соединений.

7.1 Кристаллизация с участием химической реакции.

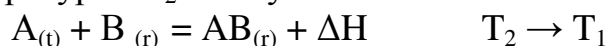
Эта группа методов применяется для выращивания кристаллов веществ, не обладавших заметной упругостью пара ниже температуры плавления или нарушающих свою стехиометрию в процессе испарения. В нее входят методы, основанные на химических транспортных реакциях в замкнутой или открытой (проточной) системе и кристаллизация с применением так называемых парофазных реакций.

1. Метод химических транспортных реакций.

Метод основан на использовании обратимых гетерогенных реакций, в результате которых вещество переносится из зоны растворения в зону роста. В зоне растворения газообразное вещество В реагирует с подлежащим переносу твердым веществом А, образуя газообразный продукт АВ, который посредством диффузии, конвекции или с газовым потоком переносится в зону кристаллизации, где в результате изменения температуры равновесие реакции смещается влево и на затравке кристаллизуется выделяющееся из газовой фазы вещество А:

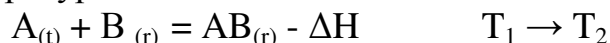


При эндотермической реакции вещество переносится из зоны с более высокой температурой T_2 в зону с более низкой температурой T_1 :



Стрелка указывает направление переноса вещества.

При экзотермической реакции перенос вещества идет в зону с более высокой температурой:



Таким образом, основа метода - обратимая гетерогенная реакция.

а) Кристаллизация из газовой фазы в замкнутом реакционном сосуда (запаянной ампуле) принципиально схожа с выращиванием

Необходимость переохлаждения границы раздела кристалл-расплав вызвана тем, что равновесная температура плавления отвечает равновесию между жидкой и твердой фазами, при котором свободная энергия обеих фаз одинакова: $G_{\text{распл.}} = G_{\text{крист.}}$ и кристаллизации не происходит. Она становится возможной лишь когда $G_{\text{распл.}} > G_{\text{крист.}}$, т.е. при $T < T_0$

Переохлаждение на границе раздела фаз можно создать, отводя выделяющуюся теплоту кристаллизации через растущий кристалл или в окружающий расплав. Рассмотрим оба случая более подробно.

Случай 1. От внешнего источника тепло передается расплаву и затем переносится по направлению к растущему кристаллу. На границе раздела, кроме того, выделяется скрытая теплота кристаллизации. Температура расплава повсюду превышает температуру кристалла. Отвод тепла происходит только через растущий кристалл (Рис.6-а).

Без существенной погрешности можно допустить, что температурные градиенты, будучи различными в расплаве и в кристалле, постоянны по величине и направлению с обеих сторон от границы раздела фаз.

По условию непрерывности теплового потока через единичную площадку поверхности раздела жидкой и твердой фаз

$$\zeta_s dT/dx_s = \zeta_l dT/dx_l + V \rho \Delta H \quad (2)$$

где:

ζ_s и ζ_l - теплопроводность кристалла и расплава (обычно теплопроводность кристалла на порядок превышает теплопроводность расплава);

dT/dx_s и dT/dx_l - температурные градиенты в кристалле и в расплаве;

V - скорость перемещения поверхности раздела фаз (т.е. скорость роста кристалла);

ρ - плотность кристалла и

ΔH - скрытая теплота кристаллизации.

Уравнение (2) показывает, что скорость роста кристалла определяется скоростью отвода тепла. Поэтому скорость роста достигает максимума, когда температурный градиент в расплаве отсутствует ($dT/dx_l = 0$) и через растущий кристалл отводится только теплота кристаллизации $V \rho \Delta H$

$$V_{\text{max}} = \zeta_s dT / \rho \Delta H \, dx_s \quad (3)$$

Строго говоря, этот вывод относится к кристаллу, не от

раниченному стенками тигля (например, выращиваемому по методу Чохральского). Наличие стенок существенно усложняет расчет.

Следует заметить также, что теплоотвод через кристалл может происходить также за счет лучеиспускания, причем растущий кристалл в этом случае служит своеобразным светопроводом. Это явление имеет место, например, при выращивании методом Чохральского кристаллов типа шеелита и других оптически прозрачных кристаллов. Чем выше температура, при которой идет процесс, тем большую роль в общем балансе теплоотвода приобретает лучеиспускание.

При отсутствии радиального градиента форма температурного фронта на границе раздела оказывается плоской и имеет температуру $T_0 - \Delta T$.

Если какой-либо участок границы раздела сместится вперед в сторону расплава, он окажется в условиях меньшего переохлаждения $\Delta T' < \Delta T$ и скорость его кристаллизации уменьшится. Наоборот, если некоторая часть границы раздела отстанет от изотермы $T_0 - \Delta T$, она окажется при температуре $T_0 - \Delta T'' < T_0 - \Delta T$ и скорость кристаллизации этого участка границы увеличится. В результате граница раздела все время находится при температуре $T_0 - \Delta T$ и в процессе кристаллизации смещается параллельно самой себе. Это - случай обычного, "нормально" роста кристалла.

Случай 2. Расплав переохлажден и его температура ниже температуры твердого тела. Благодаря выделению скрытой теплоты кристаллизации самая высокая температура в данной системе - на поверхности раздела кристалл - расплав (Рис.6-б).

Такое состояние является в высшей степени неустойчивым. Если любой участок границы раздела продвинется в расплав (в результате случайных флуктуации или по другим причинам), то он окажется при более низкой температуре и начнет кристаллизоваться быстрее. Последнее обстоятельство вызовет дальнейшее продвижение этой части границы в область еще более низких температур, итак далее. Выделение скрытой теплоты кристаллизации приводит к появлению радиального температурного градиента, под влиянием которого отдельные участки уже образовавшегося выступа начинают расти вбок, причем их рост также ускоряется по мере того, как эти боковые ответвления попадают в переохлажденный расплав.

Такой механизм приводит к росту кристаллов в виде длинных узких ветвей, на которых, в свою очередь, развиваются вторичные ветви. Получающиеся в результате кристаллы древовидной формы известен под названием "дендритов" (Рис.7). Весь дендритный кристалл имеет единую кристаллографическую ориентацию.

Продвигаясь в расплав, дендрит пересекает область все большего переохлаждения, что повышает скорость его роста. Замечено, что с

кристаллы при более низких температурах, менее напряженные и с более совершенной тонкой структурой, чем при кристаллизации расплава. Он оказывается и более универсальным, т.к. позволяет выращивать кристаллы веществ, разлагающихся при нагревании (до или во время плавления) или претерпевающих полиморфные превращения.

Вместе с тем скорость роста кристаллов из раствора примерно на два порядка меньше, чем из расплава, и имеется постоянная опасность загрязнения кристалла точечными или трехмерными включениями растворителя.

7 ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Существующие способы выращивания монокристаллов из газовой фазы можно разделить на две группы: кристаллизация без участия химической реакции и кристаллизация с участием химической реакции. В такой последовательности мы их и рассмотрим.

Кристаллизация без участия химической реакции.

В этом случае вещество переносится, к растущему кристаллу в результате возгонки. Поэтому процесс можно успешно вести лишь в том случае, если вещество ниже температуры плавления обладает заметной упругостью паров, которая к тому же достаточно сильно зависит от температуры. Таким образом можно выращивать монокристаллы многих сульфидов, селенидов, теллуридов, галогенидов, а также органических веществ и даже таких тугоплавких соединений, как карбиды кремния и бора. Схема получения пленок и кристаллов арсенида галлия методом сублимации представлена на Рис. 103:

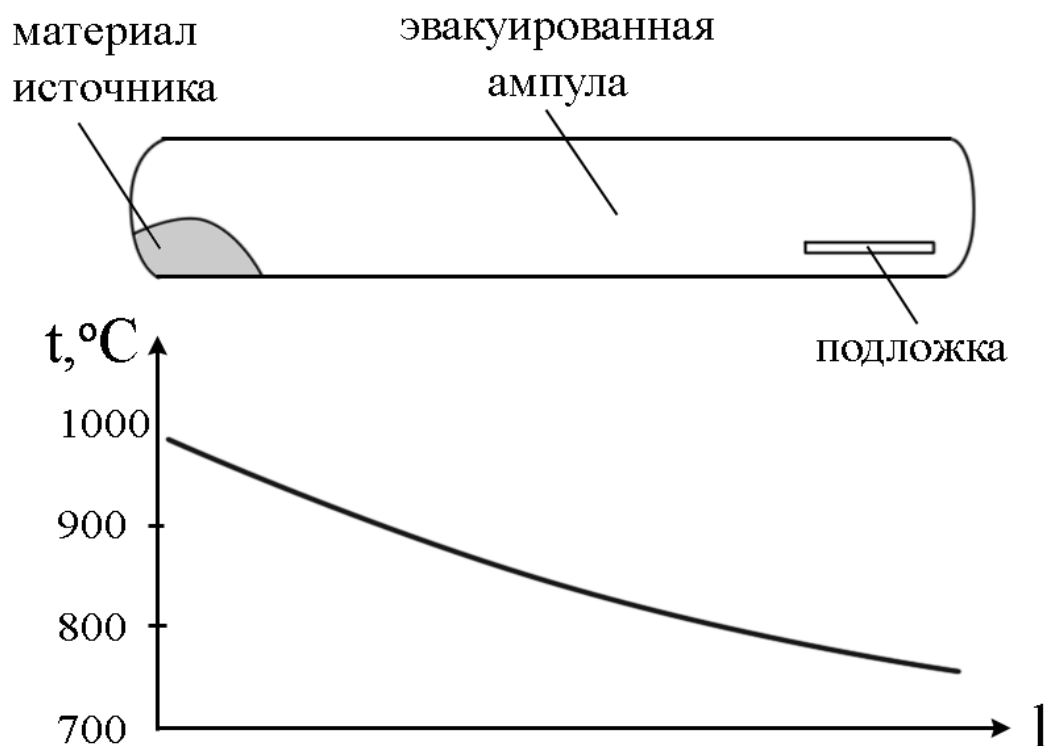


Рис. 103. Получение пленок арсенида галлия методом сублимации.

поверхность затравки, испаряя каплю раствора AgCl в аммиаке при 400-500°C. Слоеный образец помещался в вакууме между графитовыми нагревателями. При градиенте температуры $G = 120$ град/см скорость роста составляла $\sim 0,3$ мм/час. Скорость роста не зависела от количества растворителя ($0,005 - 0,1$ г/см²) и начальной температуры на нижней границе зоны (430-500°C) и линейно возрастала с увеличением градиента температуры.

Метод перемещающегося растворителя может быть успешно использован для создания p-n переходов (Рис.102).

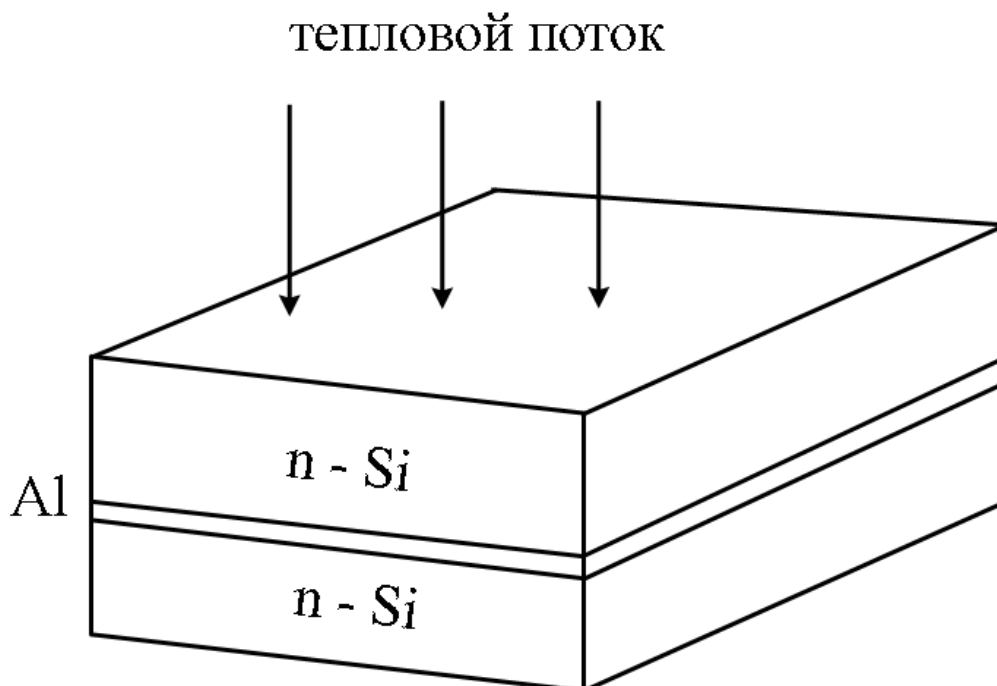


Рис. 102. Получение p-n переходов методом перемещающегося растворителя

Зонная плавка с температурным градиентом, особенно при наличии тонкой («листовой») зоны, обладает следующими преимуществами перед обычной зонной плавкой:

- 1) Простота аппаратуры - отсутствуют движущиеся части, нет необходимости изменять температуру.
- 2) Нет надобности в контейнере из-за малого объема расплава; это устраняет возможность загрязнения материала.
- 3) Снижение вероятности спонтанного образования центров кристаллизации - благодаря малому объему зоны и отсутствию перемешивания.

Вместе с тем, сравнивая этот метод с другими вариантами выращивания из раствора в расплаве, можно заметить, что в данном случае отсутствует проблема отделения растущего кристалла от растворителя.

Достоинства и недостатки выращивания кристаллов из раствора.

Подводя итоги, можно сказать, что метод выращивания кристаллов из раствора обладает рядом достоинств. Он позволяет выращивать

ростом переохлаждения расплава расстояние между первичными дендритными ветвями увеличивается, тогда как расстояние между вторичными ответвлениями от переохлаждения не зависит.

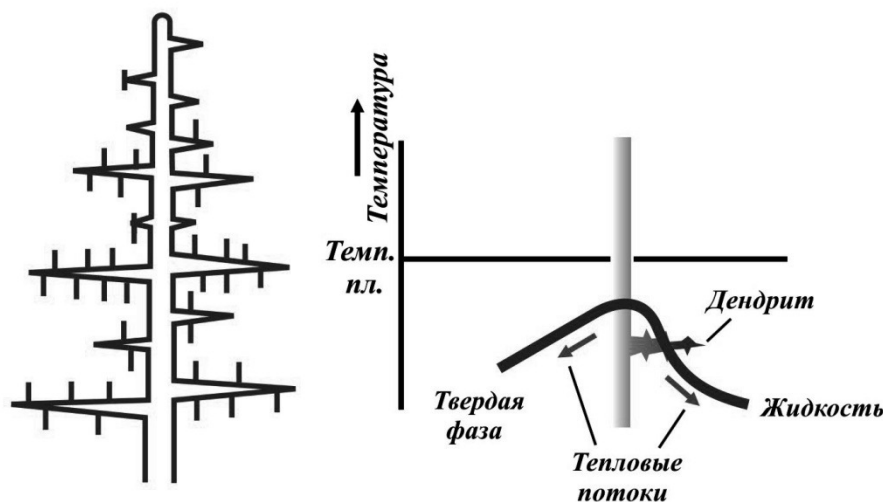


Рис.7. Дендритный кристалл и температурные условия, способствующие росту дендритов

Скрытая теплота кристаллизации, выделяющаяся по мере роста дендрита, поглощается переохлажденным расплавом. Вследствие этого температура расплава, остающегося позади растущих ветвей дендрита, повышается и в конце концов приближается к температуре плавления. Поэтому области, расположенные между ветвями дендрита, могут кристаллизоваться способом, описанным вначале, т.е. в результате теплоотвода через растущий кристалл.

Кристалл, образовавшийся при дендритном росте, оказывается весьма дефектным. Для предотвращения дендритного роста следует устранять переохлаждение расплава. С другой стороны, образование дендритов позволяет получать ленточные кристаллы, например германия, и поэтому в определенных случаях весьма желательно.

3.4 Распределение примесей в кристаллах, выращенных из расплава методом направленной кристаллизации

Абсолютно чистых веществ не существует. Так называемые "особо чистые вещества", где один атом примеси приходится на несколько миллиардов атомов основного вещества, содержат в каждом кубическом сантиметре колоссальные, выражаемые астрономическими цифрами количества посторонних атомов. Монокристаллы, даже выращенные из расплавов "особо чистых веществ", содержат различные посторонние атомы.

Наличие примесей сильно влияет на многие свойства вещества. Вводя те или иные примеси, можно сообщать кристаллам необходимые

свойства, например оптические, когда поглощение света кристаллом и люминесценция происходят в определенных, заранее заданных участках спектра. Поэтому закономерности распределения примеси между расплавом и растущим из него монокристаллом, изменение концентрации примеси по длине и диаметру кристалла в зависимости от условий роста имеют первостепенное значение и являются предметом нашего обсуждения.

Распределение механических примесей, т.е. примесей, имеющих физическую границу раздела с основным веществом, мы здесь не рассматриваем.

Если примесь В понижает температуру кристаллизации вещества А ($k < 1$), то при охлаждении расплава с концентрацией примеси C_0 до температуры T_1 выделяются кристаллы твердого раствора состава $C_s = k_0 C_0$ (Рис.8-а).

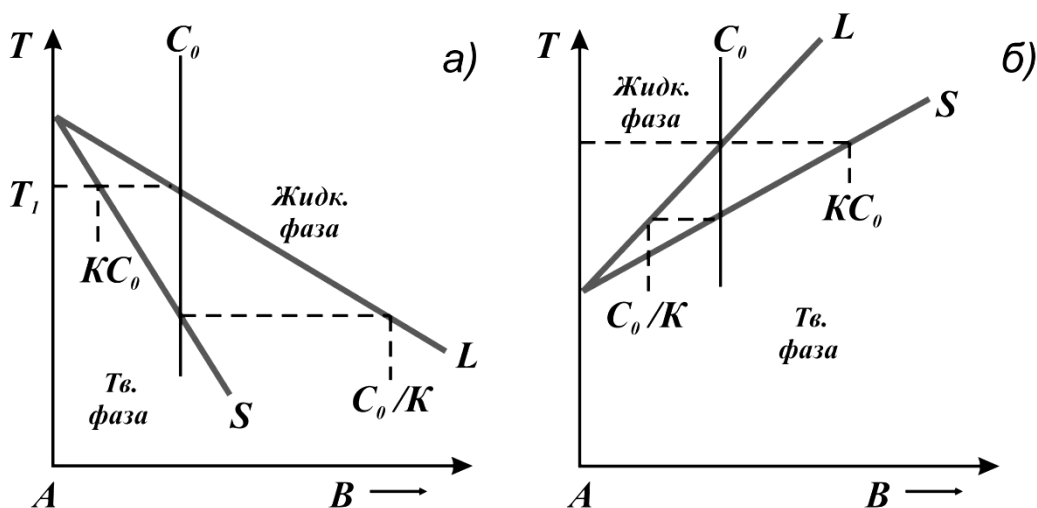


Рис.8. Участок диаграммы состояния системы А-В при $k < 1$ (а) и $k > 1$ (б)

Состав кристаллов, выделяющихся при дальнейшем охлаждении: постепенно обогащается компонентом В и определяется линией солидуса S , а состав расплава - линией ликвидуса L . При температуре T_2 кристаллизация расплава заканчивается (по правилу рычага количество расплава = 0). В этом случае последняя порция расплава характеризуется концентрацией $C_L = C_0/k_0$, а кристаллы имеют состав C_0 . При этом предполагается, что условия кристаллизации настолько близки к равновесным, что диффузия успевает выравнить концентрацию примеси В в кристалле.

Аналогичные соображения относятся и к кристаллизации расплава, когда $k > 1$, только содержание примеси в кристалле будет уменьшаться от kC_0 до C_0 . В обоих случаях распределение примеси определяется равновесным коэффициентом распределения k_0 .

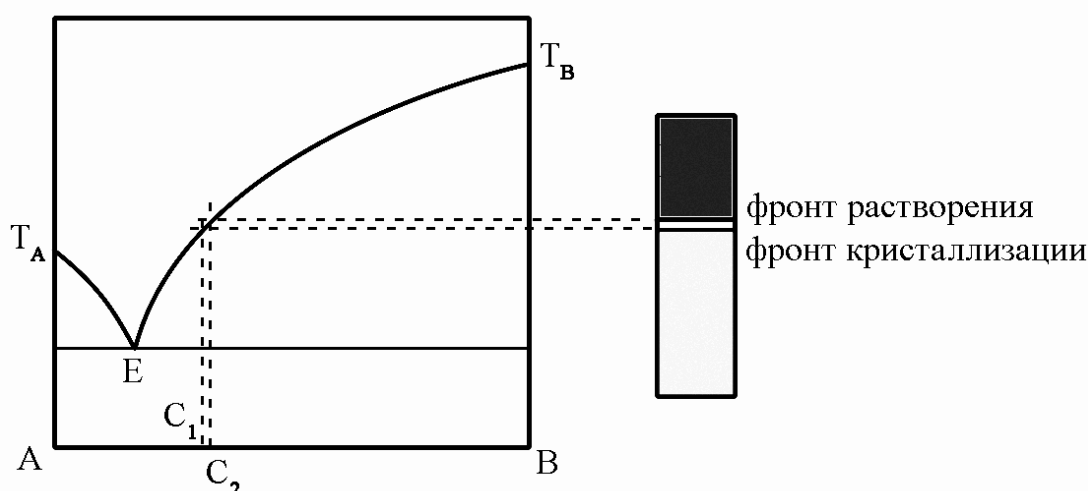


Рис. 101. Принципиальная схема метода перемещающегося растворителя

Вначале растворение В происходит у обеих поверхностей раздела, в результате чего толщина расплавленного слоя несколько увеличивается. Растворение затравочного кристалла происходит до тех пор, пока при температуре T_1 , концентрация раствора не достигнет значения C_1 . У более горячей поверхности, имеющей температуру T_2 , растворение продолжается до тех пор, пока концентрация В не достигнет значения C_2 . Вследствие возникающего в расплавленном слое градиента концентраций вещество из поликристаллического блока диффундирует сквозь слой расплава, кристаллизуясь на затравке. В результате расплавленный слой самопроизвольно перемещается, оставляя за собой растущий монокристалл.

Скорость движения зоны лимитируется скоростью диффузии и поэтому возрастает с увеличением температурного градиента dT/dx и коэффициента диффузии D в расплаве и с уменьшением наклона кривой ликвидуса dT/dC (даже небольшое изменение температуры вызывает существенное изменение растворимости).

Отсутствие радиального температурного градиента стабилизирует плоскую форму зоны. В этом случае даже очень тонкая ($\sim 0,1$ мм) зона перемещается только в направлении осевого температурного градиента и сохраняет свою плоскую форму. Если поле температурного градиента неоднородно (линии теплового потока параллельны), то плоская зона растекается и разрывается.

Для иллюстрации метода можно вкратце описать выращивание монокристаллов KCl ($T_{пл}=776^\circ\text{C}$) из раствора в расплаве AgCl ($T_{пл}=455^\circ\text{C}$). Температура эвтектики в системе KCl - AgCl составляет $\sim 300^\circ\text{C}$, что позволяет выращивать монокристаллы KCl при температурах почти вдвое меньших температуры плавления.

Затравки различной ориентации выкалывались из монокристаллов KCl. Поликристаллический блок, по плотности почти не уступавший монокристаллу получили прессованием порошка KCl под давлением $2500\text{--}3000$ кг/см². AgCl наносили тонким ($0,005\text{--}0,1$ г/см²) слоем на

кристаллизуемого вещества. Другой способ предотвратить вхождение в растущий кристалл посторонних примесей заключается в использовании растворителей, содержащих те же катионы или анионы, что и кристаллизуемое вещество. Так, для растворения шеелита CaWO_4 можно использовать какое-либо соединение кальция (например, CaCl_2) или соль вольфрамовой кислоты (например, NaWO_4). Вместе с тем, можно заметить, что иногда оказывается желательным вводить легирующие примеси в кристалл, растущий из раствора в расплаве. Например, кристаллы корунда, могут быть легированы (и притом очень равномерно) - хромом.

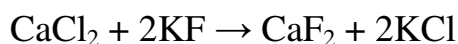
4. Образующийся расплав должен обладать минимальной вязкостью в рабочем интервале температур. Это ускоряет рост кристалла ($V_n = A/\eta$)

и уменьшает возможность захвата растворителя растущим кристаллом.

5. Растворитель не должен реагировать с материалом тигля. Количество примесей в растворителе и коэффициент их распределения должны быть настолько малы, чтобы не загрязнять растущий кристалл.

6. Выращенные кристаллы должны легко отделяться от растворителя. Для этого растворитель - в отличие от синтезированных кристаллов - должен хорошо растворяться в воде (или других растворителях). В противном случае кристаллы должны быть вынуты до полного затвердевания расплава или слит расплав.

Пользуясь кристаллизацией из раствора в расплаве, можно осуществлять синтез и одновременно счистку некоторых веществ, используемых для выращивания монокристаллов. Например, сплавляя CaCl_2 и KF («х4»), можно получить весьма чистый фтористый кальций. Происходит реакция



в результате которой в расплаве вырастают мелкие кубооктаэдры CaF_2 . Хлористый калий и избыток хлористого кальция удаляют, промывая застывший расплав дистиллированной водой; аналогичным образом можно получить весьма чистые BaF_2 и SrF_2 .

Своеобразным вариантом выращивания кристаллов из раствора в расплаве является так называемая зонная плавка с температурным градиентом (метод перемещающегося растворителя). В этом случае между монокристаллической затравкой В и спрессованным поликристаллическим порошком того же вещества В помещают тонкий слой растворителя А. По оси слоеного образца создают температурный градиент с таким расчетом, чтобы температура слоя вещества А была достаточно высокой для его плавления, а максимальная температура образца не превышала температуру плавления вещества В (Рис. 101).

3.5 Эффективный коэффициент распределения

Поскольку в кристаллизационном аппарате кристалл растет с определенной конечной скоростью, коэффициент распределения отличается от равновесного и тем больше, чем больше скорость роста. Этот фактически достигаемый коэффициент распределения " k " называется эффективным.

$$k = k_0 / [k_0 + (1 - k_0)e^{-V\delta/D}] \quad (4)$$

V - скорость роста кристалла;

k_0 - равновесный коэффициент распределения;

D - коэффициент диффузии ($\sim 10^{-5} - 10^{-4}$ см²/сек);

δ - толщина диффузионного слоя, обогащенного примесью.

Даже при самом энергичном перемешивании расплава в нем близ фронта кристаллизации существует область настолько медленного ламинарного течения, что перенос вещества сквозь нее осуществляется лишь за счет диффузии. Эта область называется диффузионным слоем. При $k < 1$ этот слой обогащен, а при $k > 1$ – обеднён примесью. Чем интенсивнее перемешивается расплав, тем меньше толщина диффузионного слоя. При энергичном перемешивании толщина слоя δ составляет примерно 10^{-3} см, при слабом – 10^{-1} см.

Толщина обогащенного примесью слоя уменьшается с увеличением скорости роста кристалла (Рис.9), т.к. диффузия не успевает отводить от быстро движущегося фронта кристаллизации атомы (ионы) примеси на достаточно большое расстояние.

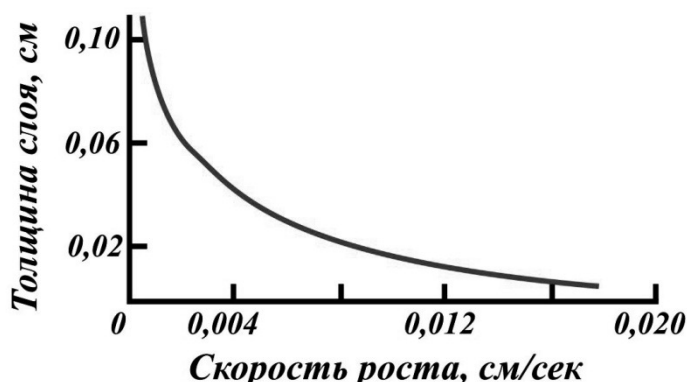


Рис.9. Зависимость толщины диффузионного слоя от скорости роста кристалла

Безразмерная величина $V\delta/D$ называется "приведённой скоростью роста". Чем меньше приведенная скорость роста, тем ближе " k " и " k_0 " (Рис.10): если $V\delta/D \rightarrow 0$, то $k \rightarrow k_0$.

Приведенную скорость роста можно уменьшить, уменьшив V или δ (за счет перемешивания расплава) или увеличив D . При увеличении приведенной скорости роста эффективный коэффициент распределения приближается к единице: если $V\delta/D \rightarrow \infty$, то $k \rightarrow 1$. В этом случае примесь не успевает оттесняться ($k < 1$) в расплав растущим кристаллом. Содержание примеси в кристалле становится таким же, как в расплаве. В выведенных ниже формулах фигурирует эффективный коэффициент распределения.

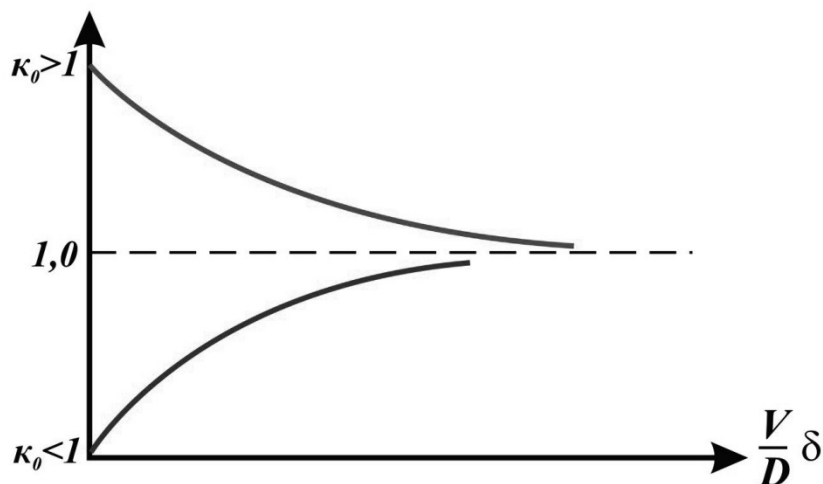


Рис. 10. Зависимость эффективного коэффициента распределения от приведенной скорости роста.

3.6. Распределение примеси при направленной кристаллизации для случая $k < 1$

Если $k < 1$, это означает, что растворимость примеси в кристалле меньше, чем в расплаве. По мере роста кристалла остающийся расплав обогащается примесью. Одновременно будет обогащаться ею и растущий кристалл. Требуется найти кривую распределения примеси по длине кристалла. Решение этой задачи носит приближенный характер, т.е. будут сделаны некоторые допущения.

Среди возможных случаев процесса кристаллизации рассмотрим два основных:

а) В расплаве происходит полное перемешивание, т.е. концентрация расплава все время однородна. Это условие может быть выполнено только при наличии очень сильного перемешивания расплава. При выращивании кристаллов методом Бриджмана перемешивание очень незначительно или пренебрежимо мало и обусловлено в основном диффузией. В ряде случаев, однако, принимаются меры для перемешивания расплава, например за счет вращения кристалла,

Успешное проведение процесса во многом определяется правильным выбором растворителя, к которому предъявляют следующие требования.

1. Растворитель должен значительно понижать температуру кристаллизации вещества, при возможно большей его концентрации в расплаве и значительном температурном коэффициенте растворимости. Это условие определяет количество вещества, которое выделится из раствора в процессе кристаллизации. Наиболее выгодной с этой точки зрения оказывается бинарная система с эвтектикой Е, «вырожденной» в сторону растворителя А (Рис.100). Практически выполнение первого требования означает, что температура плавления растворителя А должна быть значительно ниже температуры плавления кристаллизующегося вещества В.

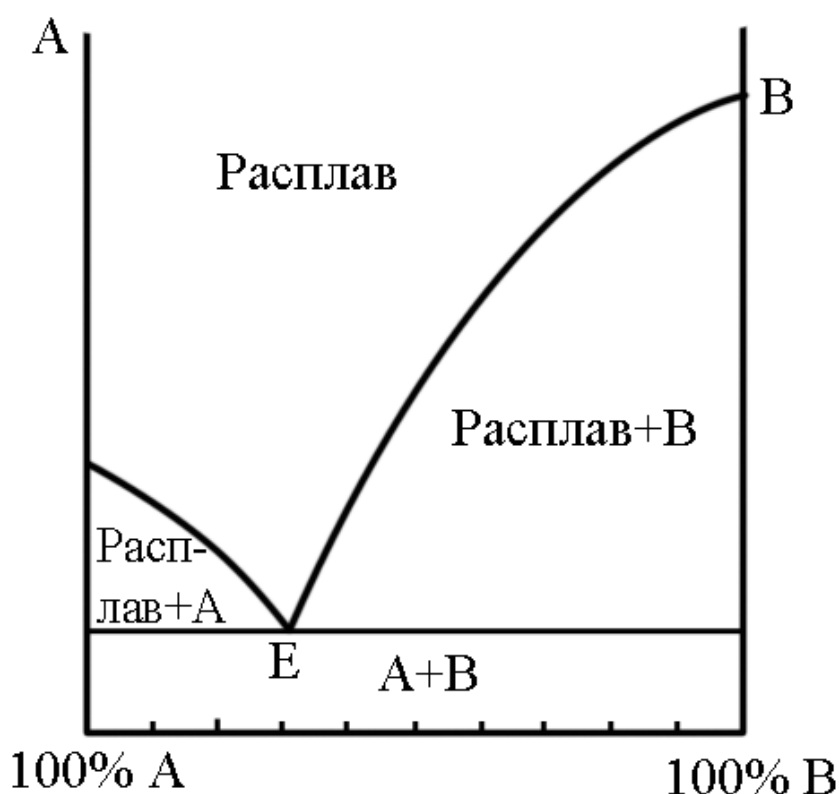


Рис. 100. Идеальная фазовая диаграмма для выращивания кристаллов В из раствора в расплаве

2. Упругость паров растворителя при рабочих температурах должна быть низкой - чтобы не происходило интенсивного испарения растворителя в процессе кристаллизации; в противном случае раствор у поверхности становится пересыщенным и происходит образование паразитов. Практически это означает, что температуры кипения и плавления растворителя должны сильно отличаться.

3. Растворитель не должен образовывать твердых растворов с кристаллизующимся веществом. Для этого радиусы ионов растворителя должны как можно сильнее отличаться от ионных радиусов

является довольно эффективным приемом выращивания, монокристаллов. Однако аппаратное оформление метода сложнее, чем при выращивании из водных и органических растворов, поэтому его применяют только для выращивания монокристаллов веществ, нерастворимых в воде и органических растворителях. Вместе с тем этот метод уступает выращиванию из расплава в скорости роста кристалла; кроме того, всегда имеется возможность появления в растущем кристалле включений застывшего маточного расплава - растворителя. Это заставляет прибегать к методу кристаллизации из раствора в расплаве в случаях, когда выращивание из расплава представляет известные технические трудности (выращивание кристаллов тугоплавких веществ) либо в принципе невозможно (вещества, плавящиеся с разложением, и вещества, претерпевающие полиморфные превращения, сопровождающиеся изменением объема). Таким образом, из раствора в расплаве выращивают, например, кристаллы корунда, Al_2O_3 и шпинели $MgAl_2O_4$ (температура плавления 2050° и $2135^\circ C$, соответственно), железо-иттриевых гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$ (плавятся с разложением) и хлористой меди $CuCl$ (плавится уже при $430^\circ C$, но претерпевает полиморфное превращение при $407^\circ C$). Поскольку выращивание кристаллов тугоплавких веществ происходит при значительно более низкой температуре и температурный градиент в кристалле значительно меньше, чем при выращивании из расплава, этим методом можно получать кристаллы, например корунда, обладающие более совершенной тонкой структурой, что выражается, в частности, в меньшей (примерно на порядок) плотности дислокаций.

При выращивании из раствора в расплаве применяются, в сущности те же методы, что и при выращивании из водных растворов (понижение температуры раствора, испарение растворителя, метод температурного градиента). Охлаждение, строго говоря, должно быть столь же медленным, как и при выращивании из водных растворов. Практически, однако, охлаждают быстрее - со скоростью от $0,5$ до $3^\circ/час$. Более быстрое охлаждение приводит к появлению паразитических кристаллов.

Аппаратное оформление кристаллизации из раствора в расплаве оказывается более разнообразным, т.к. в этом случае используется также аппаратура, применяемая при выращивании кристаллов из расплава методами зонной плавки, Чохральского, Стокбаргера. Вместе с тем проведение процесса при высокой температуре затрудняет конструирование аппаратуры, обеспечивающей столь же тщательное перемешивание расплавленного раствора, как при выращивании кристаллов из водных растворов. Очевидно, в этом кроется причина того, что при выращивании из расплавленного раствора часто применяют метод спонтанной кристаллизации, который в принципе хуже выращивания на затравку и поэтому никогда не применяется при выращивании из водных и органических растворов.

выращиваемого вытягиванием из расплава, или электромагнитным полем при зонной плавке.

б) Второй способ расчета исходит из того, что перемешивание расплава практически отсутствует и движение примеси обусловлено исключительно диффузией.

Естественно, что между двумя этими крайними случаями существует множество промежуточных, когда перемещение примеси обусловлено не только диффузией, но и другими причинами, и вместе с тем полное перемешивание не достигается.

В обоих случаях делаем еще два допущения:

- 1) Пренебрегаем диффузией примеси в кристалле (т.к. ее скорость гораздо меньше скорости диффузий в расплаве).
- 2) Принимаем, что коэффициент распределения есть величина постоянная.

а) Распределение примеси при полном перемешивании расплава ($k < 1$)

Очевидно, распределение примеси и температурные кривые будут выглядеть примерно следующим образом (Рис. 11):

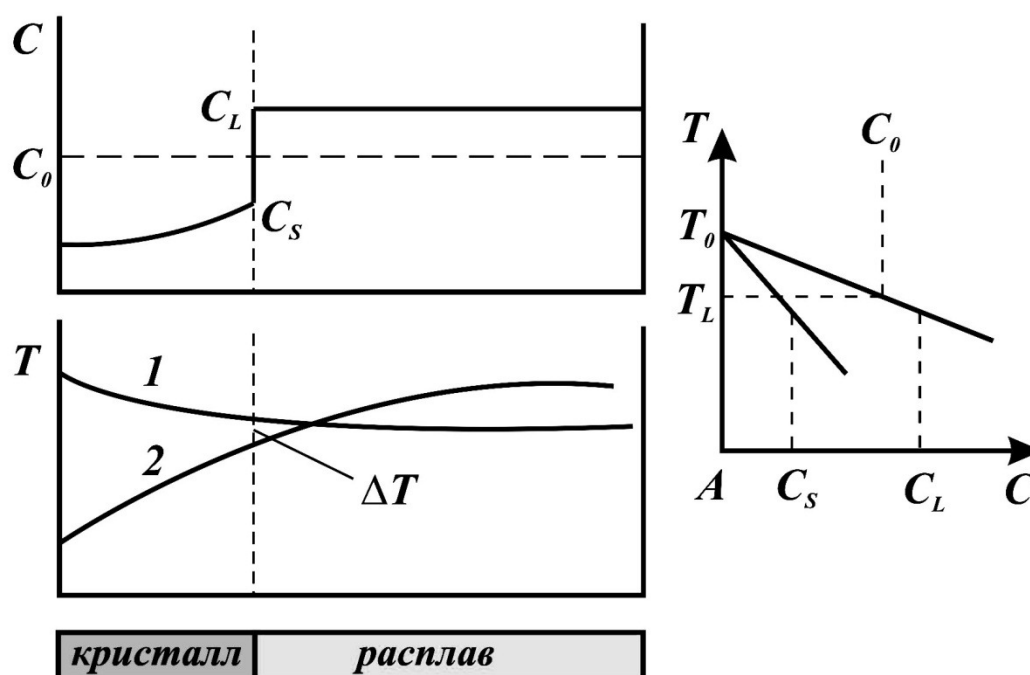


Рис. 11. Распределение примеси и температура кристалла и расплава при полном перемешивании расплава ($k < 1$)

- 1 - равновесная температура ликвидуса;
- 2 - фактическая температура кристалла и расплава.

Примем следующие обозначения:

g - доля закристаллизовавшегося расплава (общий объем расплава принимаем за единицу; поэтому $g = 0 - 1$)

S_0 - общее количество примеси в системе кристалл-расплав

S - количество примеси в расплаве на данной стадии кристаллизации

C_s - концентрация примеси в кристалле на границе раздела с расплавом

C_L - концентрация примеси в расплаве

k - эффективный коэффициент распределения

Согласно определению $C_s = kC_L$. Так как $C_L = S/(1-g)$, то $C_s = kS/(1-g)$. Однако величина S столь же неопределенная, как и C_s .

Пусть объем кристалла увеличился на dg . Концентрация примеси в этой новой порции кристалла равна:

$$C_s = dS/dg = kS/(1-g) \quad (5)$$

(Минус указывает на то, что в результате кристаллизации концентрация вещества B в объеме dg уменьшилась).

Отсюда $dS/S = -kdg/(1-g)$

Интегрируем:

$$\int_{S_0}^S \frac{dS}{S} = k \int_0^g -\frac{dg}{1-g} = k \int_0^g \frac{d(1-g)}{1-g}$$

$$\ln S/S_0 = k \ln(1-g)$$

Потенцируем:

$$S/S_0 = (1-g)^k \text{ и } S = S_0(1-g)^k$$

Возвращаясь к уравнению (56), получаем:

$$C_s = kS_0(1-g)^k/(1-g) = kS_0(1-g)^{k-1}$$

Поскольку общий объем системы принят за единицу, $S_0 = C_0$.
Отсюда

$$C_s = kC_0(1-g)^{k-1}$$

Вид кривых распределения при $k < 1$, $k = 1$ и $k > 1$ показан на Рис. 12.

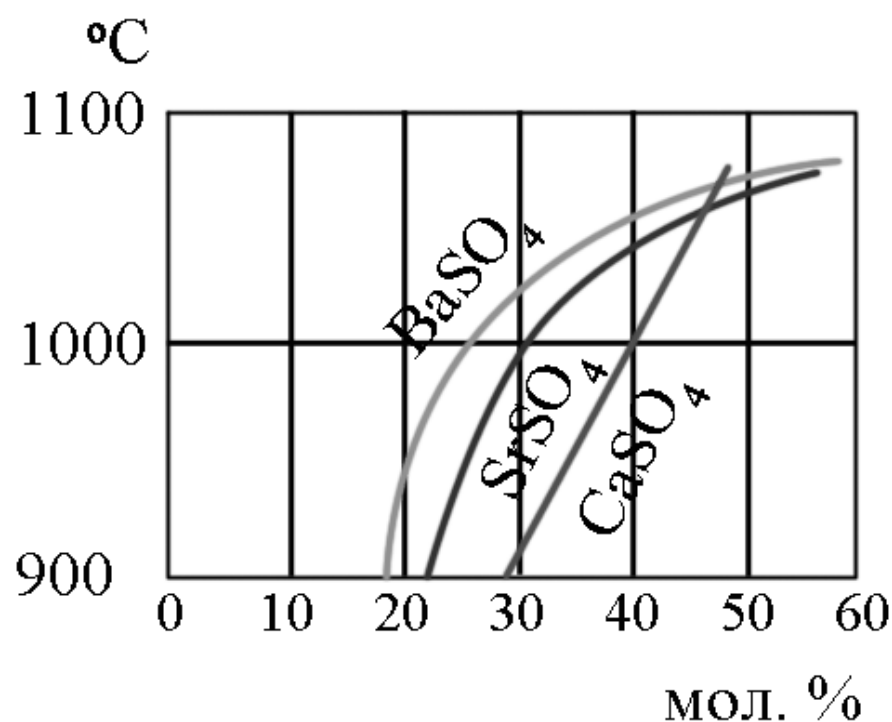


Рис. 98. Растворимость щёлочноземельных сульфатов в NaCl .

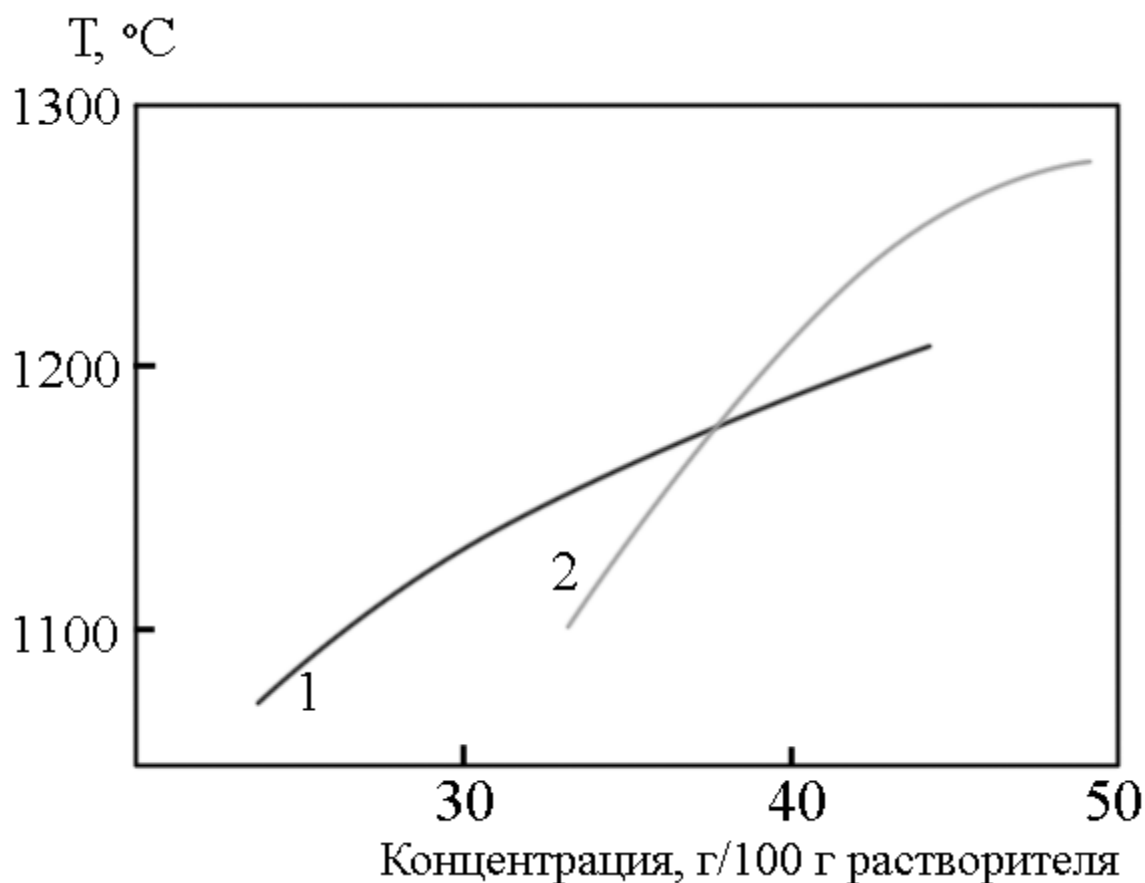


Рис. 99. Растворимость граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в расплавах:
1 - 59,5 PbF_2 - 40,5 PbO ; 2 - 57,3 PbF_2 - 39 PbO - 3,7 B_2O_3

Поскольку почти для всех веществ можно подобрать соответствующий растворитель, метод кристаллизации из раствора в расплаве

ратурную зависимость растворимости в расплаве того или иного конкретного состава. Несколько таких кривых, представляющих частные разрезы соответствующих (часто - не изученных) диаграмм равновесия, приведены на Рис. 96-99.

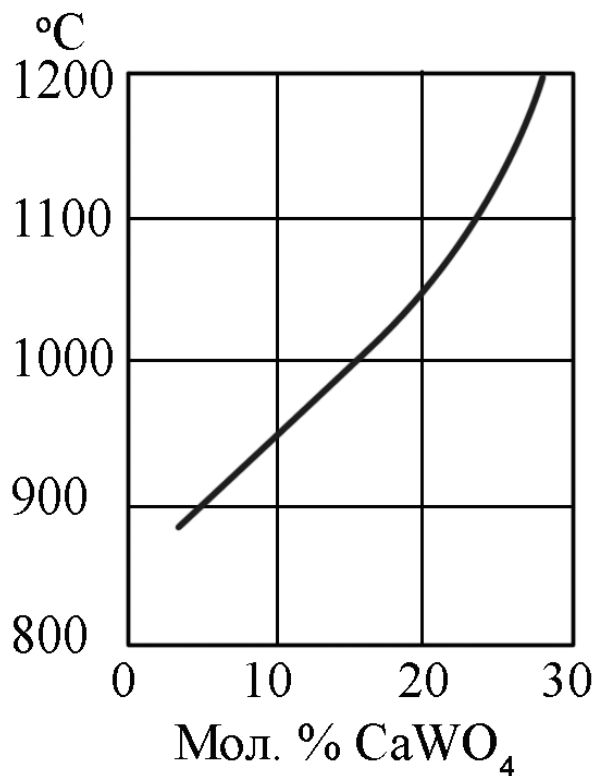


Рис. 96. Растворимость CaWO_4 в Na_2SO_4 .

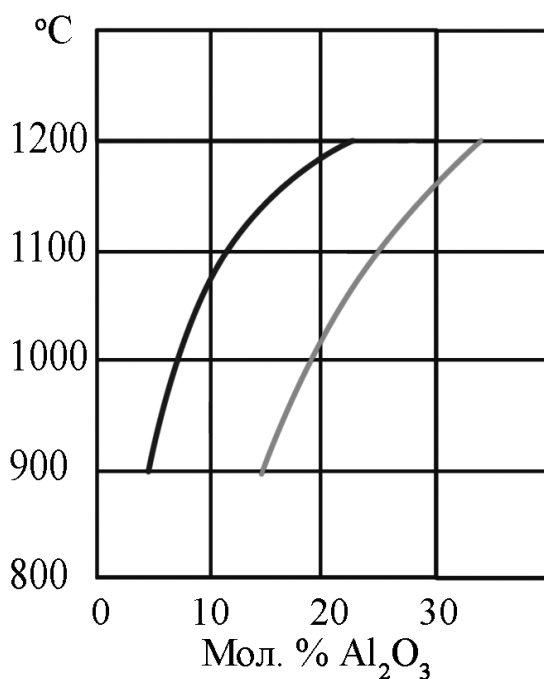


Рис. 97. Растворимость Al_2O_3 в PbO и PbF_2 . Значения растворимости Al_2O_3 в расплаве $\text{PbO} - \text{PbF}_2$ лежат между обеими кривым.

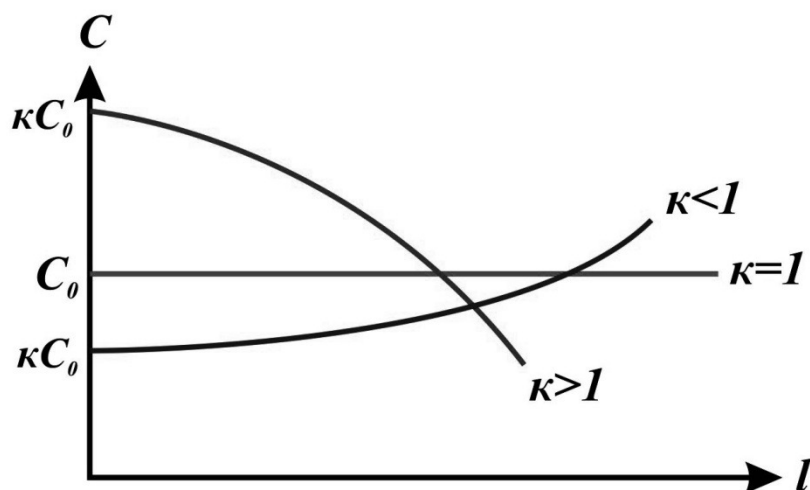


Рис.12. Примерное распределение примеси при направленной кристаллизации

б) Распределение примеси при отсутствии перемешивания расплава ($k < 1$)

При отсутствии механического перемешивания движение примеси в расплаве обусловлено главным образом диффузией.

Поскольку граница раздела движется с конечной скоростью, процесс диффузии примеси, оттесняемой в расплав растущим кристаллом, не успевает завершиться. Атомы примеси начинают скапливаться у фронта растущего кристалла. Создается обогащенный примесью слой расплава (Рис.13).

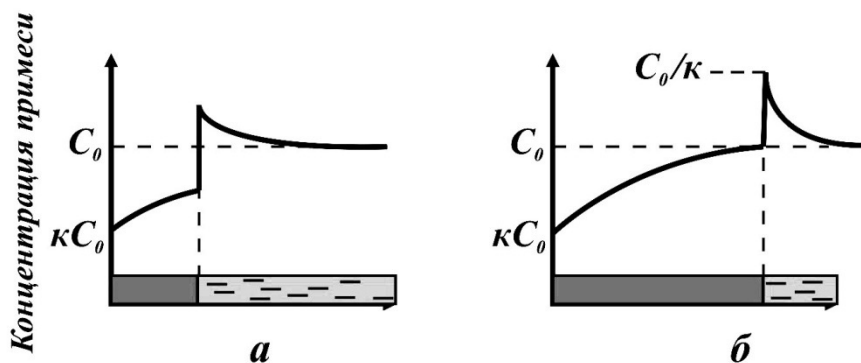


Рис.13. Распределение примеси вблизи поверхности раздела между жидкой и твердой фазами ($k < 1$) при кристаллизации с конечной скоростью

Распределение примеси в расплаве характеризуется градиентом концентрации, направленным от поверхности раздела в сторону расплава. Чем больше скорость кристаллизации, тем меньше время для диффузии примеси в расплав, тем больше градиент концентрации (и тем меньше δ толщина диффузионного слоя, см. Рис.10).

Если расплав вначале имеет однородную концентрацию C_0 , то

первый слой растущего кристалла будет иметь концентрацию kC_0 . В дальнейшем процесс кристаллизации будет приводить к увеличению концентрации в пограничном слое расплава (что сопровождается соответствующим ростом концентрации примеси в кристалле).

Это увеличение продолжается до тех пор, пока не установится стационарное состояние. Оно наступает тогда, когда количество примеси, отталкиваемое растущим кристаллом в расплав, станет равным количеству примеси, диффундирующей (из-за установившегося градиента концентрации) от границы раздела в глубь расплава. В этом случае кривая распределения примесей будет смещаться вправо, не изменяя своей формы и высоты (Рис.14).

Скорость отталкивания примеси зависит от скорости кристаллизации (скорости перемещения границы раздела V). Скорость диффузии примеси определяется коэффициентом диффузии D см²/сек. Он показывает, какое количество вещества переходит (при градиенте концентрации, равном единице) за единицу времени через единичное сечение.

Рассмотрим элемент объема с единичным сечением, ограниченный плоскостями x и $x+dx$. В соответствие с первым законом Фика, в этот элемент объема через плоскость x в результате диффузии входит количество примеси, равное $D(dC/dx)_x$. Одновременно через плоскость $x+dx$ уходит количество примеси, равное $D(dC/dx)_{x+dx}$.

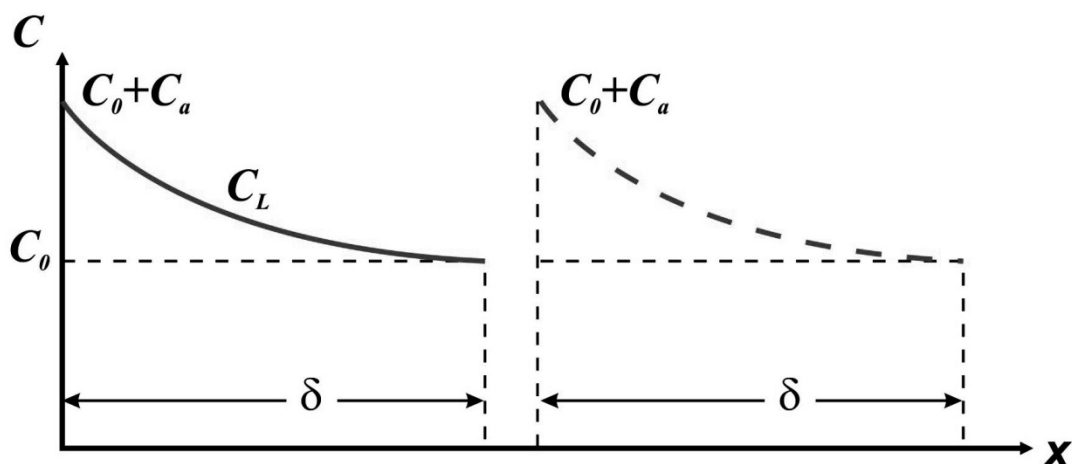


Рис.14. Перемещение обогащенного примесью диффузионного слоя после достижения стационарного состояния ($k < 1$).

Скорость увеличения концентрации в объеме dx , согласно второму закону Фика составляет:

$$dC/dt = D d^2C/dx^2$$

С другой стороны, благодаря процессу кристаллизации весь

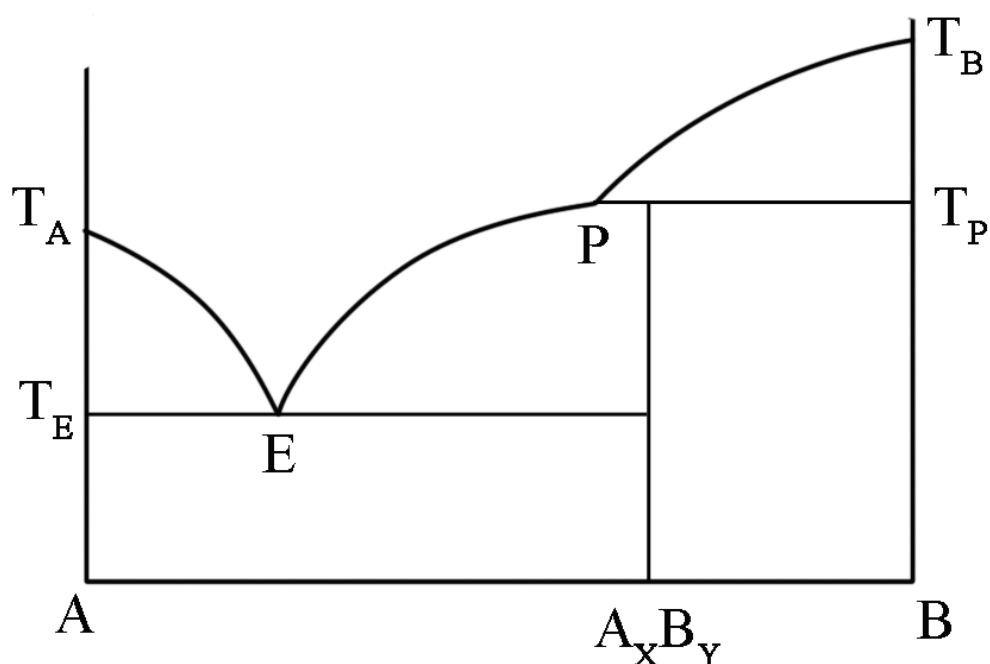


Рис.94. Система А-В с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения A_xB_y .

Когда в системе А-В образуется химическое соединение A_xB_y , часто бывает целесообразным для снижения температуры кристаллизации добавить третий компонент С, играющий роль своеобразного растворителя. Желательно, чтобы соединение A_xB_y конгруэнтно растворялось в этом растворителе. Изотермические разрезы трехкомпонентных систем, где A_xB_y конгруэнтно и инконгруэнтно растворяется в С, представлены на Рис. 95. Очевидно, что в первой случае испарение компонента С вызовет, а во втором - не вызовет кристаллизацию АВ.

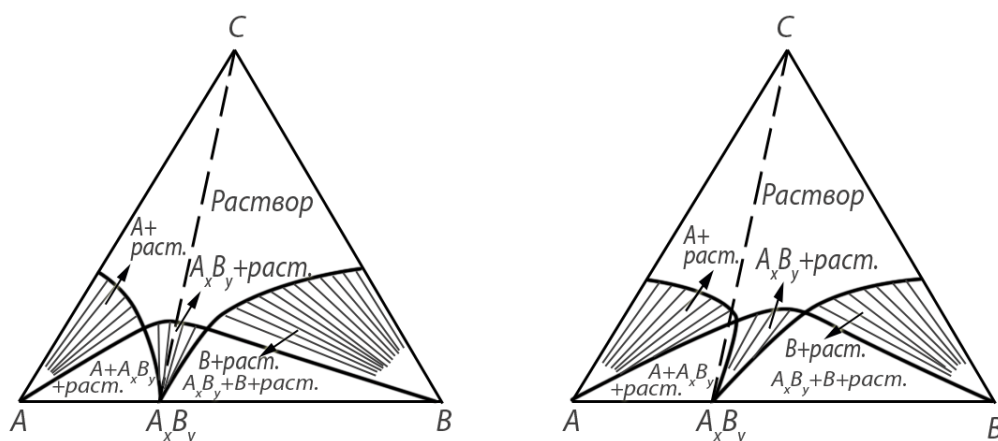


Рис. 95. Изотермические разрезы трехкомпонентной системы с конгруэнтным (а) и инконгруэнтным (б) растворением соединения А-В

Зачастую полное изучение всей диаграммы состояния системы представляет значительные трудности, и определяют только темпе

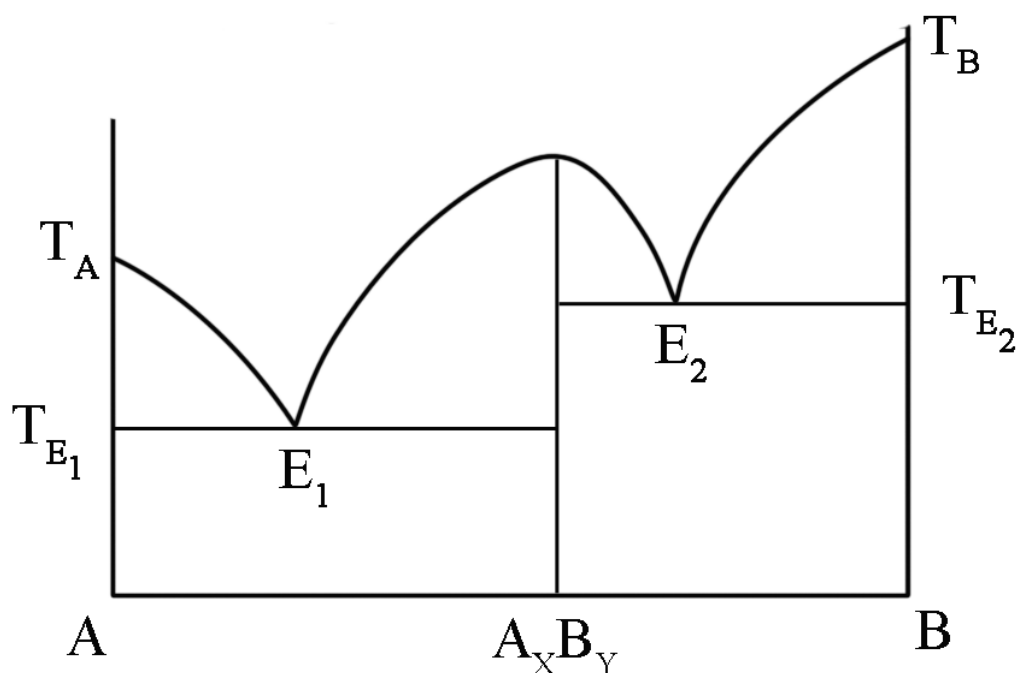


Рис. 93. Бинарная система А-В с образованием конгруэнтно плавящегося соединения АВ

Несколько более сложным оказывается случай, когда в системе образуется инконгруэнтно (с разложением) плавящееся соединение A_xB_y (Рис. 94), кристаллы которого нужно вырастить. Если начать охлаждение расплава, имеющего состав A_xB_y , то вначале - вплоть до температуры T_p - выделяются кристаллы фазы В, которые при охлаждении до температуры перитектики T_p должны полностью прореагировать с расплавом с образованием - при этой же температуре соединения A_xB_y . Процесс кристаллизации в этом случае заканчивается при температуре T_p . Однако в практических, отклоняющихся от равновесия условиях эксперимента перитектическая реакция в той или иной мере не успевает завершиться, и часть выделившихся кристаллов В остается. Поэтому выгоднее использовать для кристаллизации расплавы, состав которых лежит влево от точки р. В этом случае кристаллизация фазы В не происходит и первыми выделяются кристаллы A_xB_y . Кристаллизация заканчивается при температуре эвтектики T_E .

концентрационный профиль смещается вправо со скоростью V . В результате из элемента объема "выталкивается" количество примеси, равное $V \, dC/dx$

При достижении стационарного состояния оба потока равны:

$$D \, d^2C/dx^2 + V \, dC/dx' = 0 \quad (6)$$

x' - расстояние от границы раздела кристалл-расплав в стационарном состоянии. Так как граница всё время перемещается, координата x указана со штрихом

Очевидно, граничные условия следующие:

$$\begin{array}{ll} \text{при } x' = \infty & C_L = C_0 \\ x' = 0 & C_L = C_0 + C_a \end{array}$$

Перейдем к решению уравнения (6), которое несколько проще можно представить как

$$DC'' + VC' = 0 \quad (6-a)$$

Перед нами - линейное уравнение, с постоянными коэффициентами, однородное. Для его решения мы должны сначала составить так называемое характеристическое уравнение.

$$\text{Принимаем } C = e^{nx}$$

$$\text{тогда } C' = ne^{nx}; \quad C'' = n^2 e^{nx}$$

$$Dn^2 e^{nx} + Vne^{nx} = 0, \text{ откуда}$$

$$n^2 + Vn/D = 0 \quad (6-b)$$

Уравнение (6-b) и является характеристическим.

$$n(n + V/D) = 0$$

$$n_1 = 0; \quad n_2 = -V/D$$

Поскольку корни уравнения n_1 и n_2 - вещественные и различные, исходное уравнение (6) решается в следующем общем виде:

$$C_L = Ae^{n_1 x} + Be^{n_2 x} \quad (7)$$

$$\text{или } C_L = Ae^{0x} + Be^{-Vx/D} = A + Be^{-Vx/D}$$

Коэффициенты A и B находим из граничных условий:

при $x' = \infty$ $C_L = C_0$ (см. выше)

$$C_L = C_0 = A + B e^{-Vx'/D}$$

откуда $A = C_0$

при $x'=0$ $C_L = C_0 + C_a$

$$C_L = C_0 + C_a = C_0 + B e^{-Vx'/D}$$

откуда $B = C_a$

Отсюда получаем $C_L = C_0 + C_a e^{-Vx'/D}$ или

$$C_L = C_0 + C_a \exp (-Vx'/D) \quad (8)$$

где C_a - избыточная, по сравнению с начальной, концентрация примеси в расплаве при $x'=0$.

Установление стационарного, состояния означает, что избыточное количество примеси близ границы должно быть постоянным. Иначе говоря, количество примеси, входящее в эту область из остальной части расплава, должно быть равно количеству примеси, уходящему в кристалл. Это приводит для стационарного состояния к условию

$$C_S = C_0,$$

где C_S - концентрация примеси в кристалле, т.е. концентрация примеси в кристалла равна начальной концентрации примеси в расплаве. Поскольку $C_S = kC_L$, получаем, что при стационарном состоянии концентрация B в расплаве на границе с кристаллом достигает величины

$$C_L = C_0/k$$

а избыточная концентрация C_a оказывается равной

$$C_a = C_L - C_0 = C_0/k - C_0 = C_0(1-k)/k$$

Подставляя это значение C_a в уравнение (8), получаем:

$$C_L = C_0 \{ 1 + [(1-k)/k] \exp(-Vx'/D) \} \quad (9)$$

Отсюда видно, что избыточная концентрация C_a уменьшается экспоненциально, начиная от значения $C_a = C_0(1-k)/k$.

3.7 Концентрационное переохлаждение

В соответствии с фазовой, диаграммой, каждая точка расплава будет иметь свою определенную температуру ликвидуса. Так как содержание примеси в расплаве, прилегающем к границе раздела,

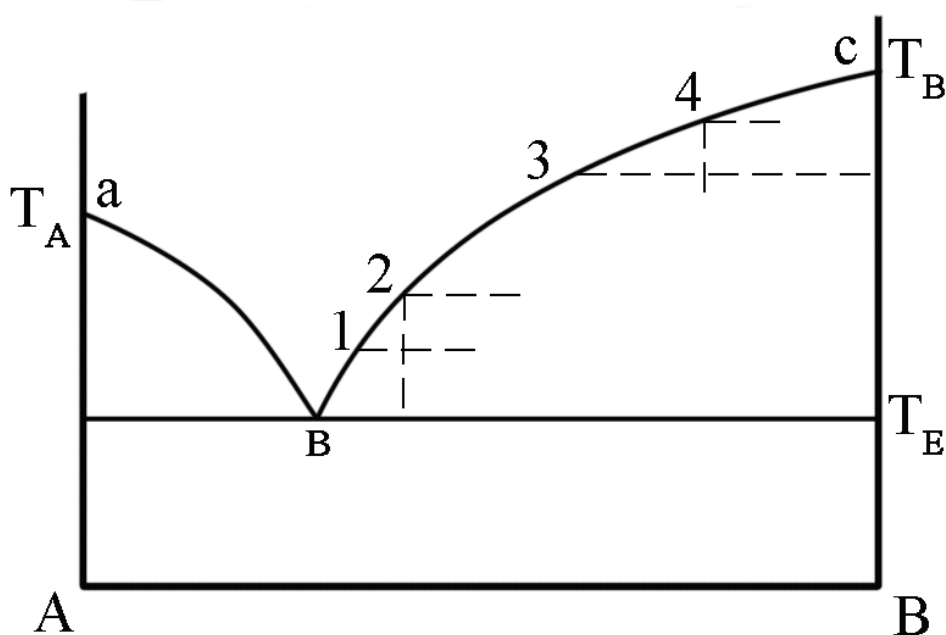


Рис.92. Кристаллизация «В» в бинарной системе, не образующей химических соединений и твердых растворов

Кривая ликвидуса bc характеризует температурную зависимость растворимости В в расплаве $A+B$ в координатах концентрация - температура. Очевидно, что на участке 3-4 температурный коэффициент растворимости больше, чем на участке 1-2. В соответствии с правилом рычага, при охлаждении расплава на одну и ту же величину ΔT на участке 3-4 выделится больше кристаллов, чем на участке 1-2. По мере кристаллизации состав расплава меняется, и это изменение описывается кривой ликвидуса bc . Количество расплава непрерывно уменьшается, и при температуре эвтектики T_E происходит полное затвердевание системы. Очевидно, выращенные кристаллы нужно отделить от расплава до этого момента, иначе придется растворять застывший расплав, подбирая растворитель таким образом, чтобы он не оказывал заметного воздействия на кристаллы В, что не всегда просто.

Если в системе образуется плавящееся без разложения соединение A_xB_y (Рис. 93) кристаллы которого надлежит вырастить, ход рассуждений остается прежним, т.к. эту систему с точки зрения процесса кристаллизации мысленно можно разделить на две: $A - A_xB_y$ и $A_xB_y - B$.

Таблица 1. Условия гидротермального роста некоторых кристаллов

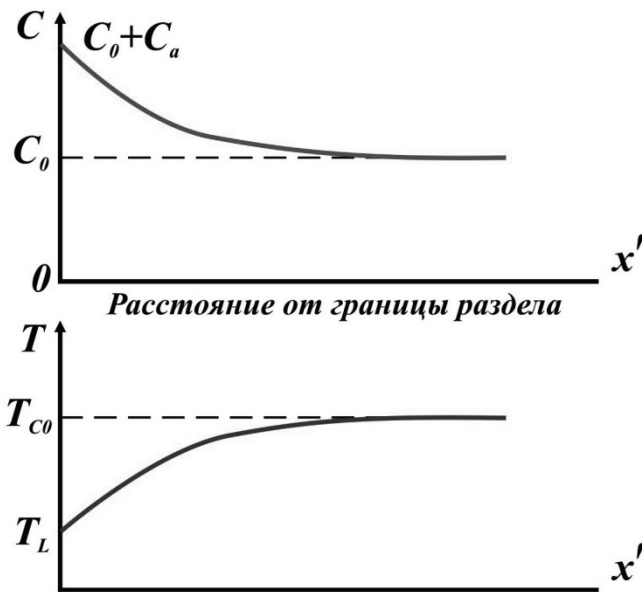
Вещество	Температура зоны растворения, °C	ΔT , °C	F, %	Растворитель
ZnO	450	30	75	15% NaOH + +5%Na ₂ CO ₃ + + 5%NaCl
TiO ₂	550	40-60	60	10-20% KF, NaF
Рубин	530-600	10-40	50-70	20% KHCO ₃
Кварц	220-300	10-20	60-80	5% Na ₂ CO ₃
CaWO ₄	380	40-50	60-70	6% NaOH

Помимо перечисленных специфических дефектов, которые можно отнести к разряду трехмерных, кристаллам, выращенным в автоклаве, присущи такие точечные, одномерные и двумерные дефекты, встречающиеся при выращивании кристаллов всеми остальными методами. Точечные дефекты связаны обычно захватом посторонних атомов, который оказывается разным для разных граней и, следовательно, неравновесным. Одномерные дефекты представляют собой дислокации, а двумерные - граничные поверхности, отделяющие монокристалл от трехмерных включений. Строение этих граничных поверхностей пока не установлено

6.3 Выращивание монокристаллов из раствора в расплаве.

В этом случае происходит кристаллизация вещества, растворенного в двух- или поликомпонентном расплаве. Ход процесса определяется в первую очередь диаграммой состояния системы. Простейшим примером служит кристаллизация вещества В в двухкомпонентной системе А-В, когда компоненты не вступают друг с другой в реакцию и не образуют химических соединений (Рис.92).

повышается ($k < 1$), равновесная температура ликвидуса в этой области должна понижаться



(Рис.15).

Рис.15. Концентрация примеси и равновесная температура ликвидуса близ фронта кристаллизации.

В расплаве существует температурный градиент, созданный для того, чтобы обеспечить процесс роста кристалла. Если при этом температура расплава на некотором расстоянии x от поверхности раздела будет ниже температуры ликвидуса (Рис.16), то расплав окажется переохлажденным на всем протяжении x . Переохлаждение будет иметь место несмотря на то, что температура расплава выше, чем температура поверхности раздела фаз.

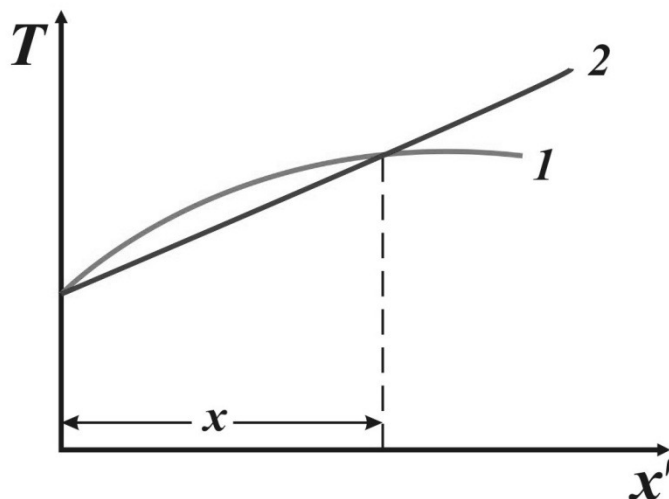


Рис.16. Концентрационное переохлаждение расплава:
1 - равновесная температура ликвидуса;
2 - температура расплава.

Создается весьма своеобразное положение – расплав нагрет сильнее кристалла, и тем не менее является переохлажденным. Кристалл может теперь выполнять роль зародыша, который вызовет

самопроизвольное затвердевание переохлажденного расплава, стремясь устранить переохлаждение.

На существование такого переохлаждения впервые обратили внимание Руттер и Чалмерс в 1953 г. Они назвали это переохлаждение "концентрационным", подчеркнув этим, что оно возникает в результате изменения концентрации примеси в расплаве.

При кристаллизации расплава, не содержащего примесей (гипотетический случай), или расплава с примесями при энергичном перемешивании, имеет место только тепловое переохлаждение. Концентрационное переохлаждение происходит при недостаточно хорошем перемешивании, когда пограничный слой расплава обогащен (или обеднен при $k > 1$) примесями. Концентрационное переохлаждение приводит к образованию ячеистой субструктуры (см. ниже), нарушающей однородность монокристалла, и потому является нежелательным.

Учитывая характер распределения примесей и фазовую диаграмму равновесия при $k < 1$ (Рис.8-а), можно следующим образом представить равновесные температуры плавления и распределение температуры вдоль слитка (Рис. 17).

На расстоянии l от начала контейнера устанавливается стационарное состояние, причем концентрация примеси в кристалле достигает C_0 , а в расплаве на границе с кристаллом $-C_0/k$.

Какова величина концентрационного переохлаждения на данном расстоянии от поверхности раздела и насколько далеко от нее простирается зона концентрационного переохлаждения?

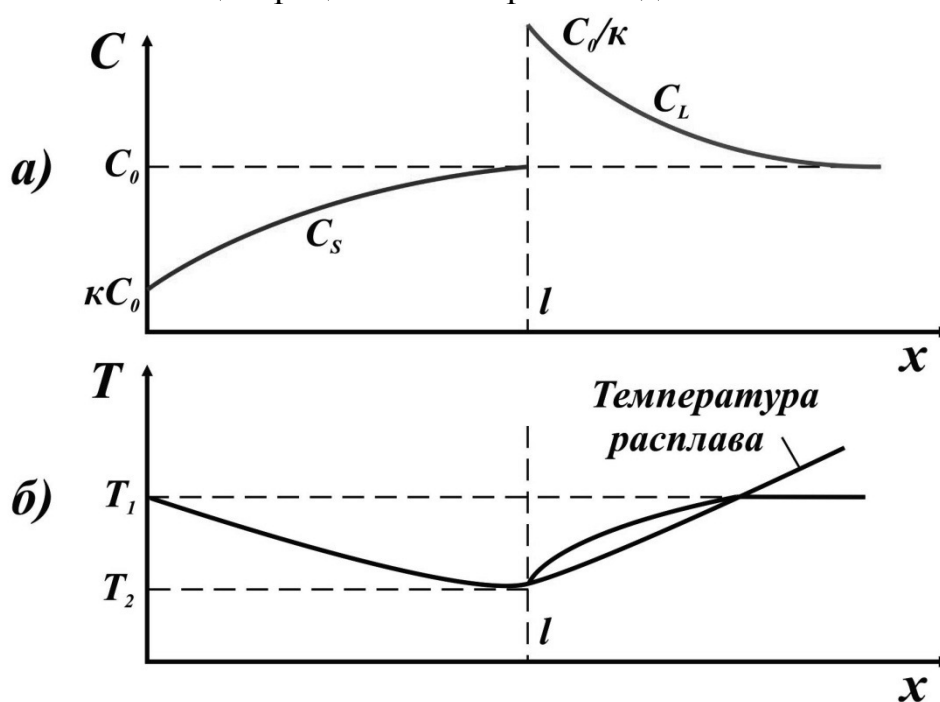


Рис . 17. распределение примесей (а) и температуры (б) вдоль слитка ($k < 1$)

Очевидно, величина концентрационного переохлаждения равна разности между температурой ликвидуса для данной концентрации

водится в значительно более скромных масштабах. Примерные условия роста кристаллов некоторых веществ приведены в таблице.

Гидротермальный метод позволяет вести процесс при неизменном составе раствора - и постоянной соотношении объемов кристаллов и раствора, что в сочетании с относительно низкой температурой кристаллизации позволяет в принципе получать кристаллы весьма совершенной структуры. В то же время кристаллам, выращенным в автоклаве, присущи и специфические технологические дефекты, важнейшие из которых указаны ниже:

а) Твердые включения. Микрочастицы (0,05-0,5 мм) основного вещества и продуктов его взаимодействия с электролитом (например, железисто-натриевых силикатов - при выращивании кварца) переносятся конвекционными потоками и оседают на поверхности кристалла, преимущественно на обращенных вверх гранях (так называемая "присыпка"). С увеличением дисперсности шихты ускоряется ее растворение и увеличивается количество мелких частиц, переносимых конвекционными потоками в зону кристаллизации. Включения вызывают появление напряжений, могущих привести к появлению трещин.

б) Газово-жидкие включения ("вакуоли"), обычно веретенообразной формы, располагаются чаще всего на границе с затравкой и представляют собой включения раствора, окружавшего кристалл в момент роста. Поэтому степень заполнения такого включения точно соответствует коэффициенту заполнения автоклава. Сюда же можно отнести и так называемые "проколы" - тонкие игольчатые полости, ориентированные перпендикулярно быстро растущей грани пинакоида. По-видимому, «прокольный рост» представляет начальную стадию перехода к поликристаллическому росту. Он может быть вызван плохой подготовкой поверхности затравочного кристалла, созданием значительного местного пересыщения у поверхности кристалла (из-за недостаточного перемешивания раствора), а возможно, и некоторыми посторонними примесями в растворе.

в) Двойникование может быть связано с наличием двойника в затравке и вызвано посторонней примесью в растворе.

г) Коллоиднодисперсные включения формируются вследствие секториального или зонарного поглощения особого типа примеси, условно названной неструктурной. В кристаллах кварца неструктурная примесь по-видимому представляет собой коллоиднодисперсные силикаты натрия, являющиеся промежуточным продуктом взаимодействия щелочного раствора с кремнеземом. Захват неструктурной примеси зависит от природы грани и возрастает с увеличением скорости роста. При этом для каждой грани существует «пороговая скорость роста», при которой начинается интенсивный захват неструктурной примеси.

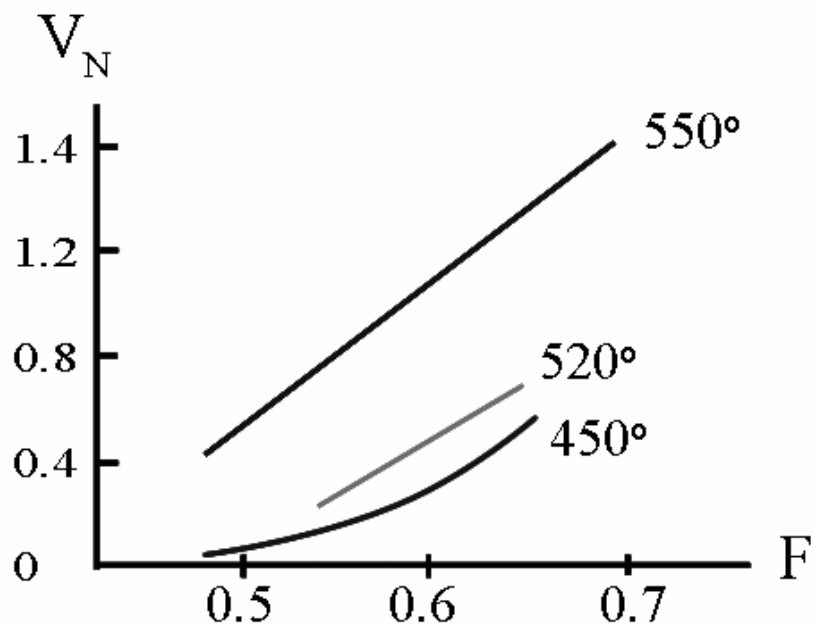


Рис.91. Зависимость скорости роста граней корунда от заполнения автоклава

Коэффициент заполнения обычно лежит в пределах от 0,6 до 0,9; при выращивании кристаллов кварца он чаще всего составляет 0,7 - 0,8.

Успешное проведение процесса в значительной мере зависит от качества и ориентации затравочных кристаллов. Обычно они представляют собою тонкие (2-3 мм) пластинки, надлежащим образом ориентированные - в зависимости от особенностей роста и структуры кристалла и тех требований, которые к нему предъявляются. Так, при выращивании кристаллов кварца затравочные пластины обычно вырезают перпендикулярно оптической оси Z - в этом направлении скорость роста кристалла оказывается наибольшей, и быстро растущая иррациональная грань пинакоида $\{0001\}$ оказывается покрытой холмиками роста. Применяются также затравки, вырезанные параллельно граням большого или малого ромбоэдра. На железной проволоке тщательно промытые затравочные пластинки подвешивают в зоне роста.

Режим работы крупного промышленного автоклава при выращивании кварца примерно следующий. В течение двух суток температуру поднимают до заданного уровня (250-300°C). После этого производят травление затравок, растворяя наружный наиболее дефектный слой, поврежденный при изготовлении пластинок. Для этого температуру верхней части автоклава в течение примерно 30 часов поднимают на несколько градусов. Вслед за этим снижают температуру верхней части автоклава, с тем чтобы температурный перепад между обеими зонами составлял примерно 10°C. Охлаждение автоклава по окончании процесса выращивания производят несколько быстрее, чем выведение на заданный режим. Общая продолжительность цикла достигает 180 суток.

Гидротермальное выращивание кристаллов других веществ произ

примесей, T_L и действительной температурой расплава T на данном расстоянии x' от поверхности раздела.

Сначала определим T_L . Распределение примеси в расплаве характеризуется уравнением (61). Для любой концентрации примеси C_L температура ликвидуса T_L определяется фазовой диаграммой:

$$T_L = T_0 - mC_L$$

где T_0 - температура плавления чистого вещества;
 m - тангенс угла наклона линии ликвидуса.

Поскольку мы допустили, что $k = \text{const}$, $m = \text{const}$, отсюда

$$T_L = T_0 - mC_0 \{ 1 + [(1-k)/k] \exp (-Vx'/D) \} \quad (10)$$

При стационарном режиме действительная температура расплава определяется расстоянием от поверхности раздела:

$$T = T_0 - mC_0/k + Gx' \quad (11)$$

Здесь $T_0 - mC_0/k$ - температура на границе раздела (T_2 , Рис.17)

$G = dT/dx'$ - градиент температуры в расплаве.

Разность $T_L - T$ и характеризует величину концентрационного переохлаждения.

Расстояние от поверхности раздела, на которое распространяется концентрационное переохлаждение, находим из условия $T_L = T$:

$$T_0 - mC_0 \{ 1 + [(1-k) \exp (-Vx'/D)]/k \} = T_0 - mC_0/k + Gx'$$

делим на mC_0 , откуда получаем:

$$1 + [(1-k) \exp (-Vx'/D)]/k = 1/k - Gx'/mC_0$$

Отсюда:

$$\exp (-Vx'/D) = 1 - kGx'/mC_0(1-k) \quad (12)$$

Уравнение (12) объединяет все факторы, от которых зависит ширина x' зоны концентрационного переохлаждения.

Зная величину D , можно с помощью уравнения (10) построить зависимость температуры ликвидуса от расстояния до границы раздела $T_L = f(x)$ при различных скоростях роста кристалла V (Рис.18).

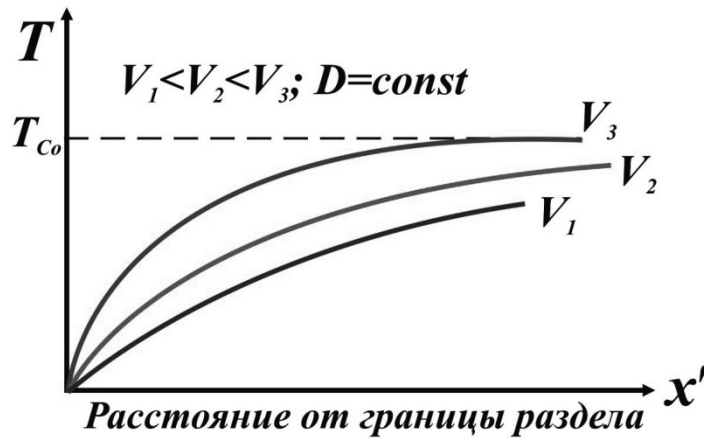


Рис.18. Зависимость $T_L=f(x)$ при различных скоростях роста кристалла V .

Чем больше скорость роста, тем уже диффузионный слой δ , тем быстрее приближается температура T_L к своему предельному значению, характерному для C_0 .

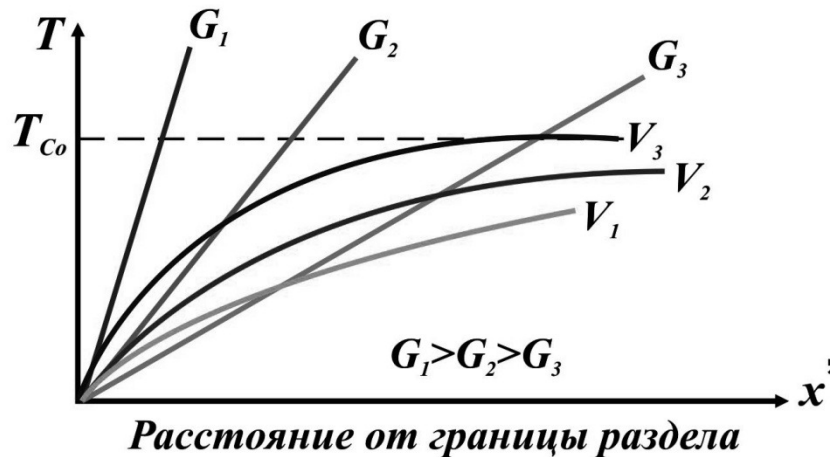


Рис. 19. Фактическая температура расплава на различном расстоянии от границы раздела, при различных температурных градиентах G .

Аналогичным путем, по уравнению (11), можно рассчитать фактическую температуру расплава как функцию расстояния от поверхности раздела при различных значениях температурного градиента G (Рис.19). Градиент температуры в расплаве, даже при наибольших практически принятых скоростях, можно считать величиной постоянной. Поэтому распределение температуры будет выражаться прямыми линиями, наклон которых возрастает с увеличением G .

График показывает, что в тех случаях, когда наклон зависимости температуры расплава равен или превышает наклон зависимости температуры ликвидуса при $x'=0$, концентрационное переохлаждение отсутствует:

$$dT/dx' \geq (dT_L/dx')_{x'=0} \quad (13)$$

Дифференцируя уравнение (10), получаем:

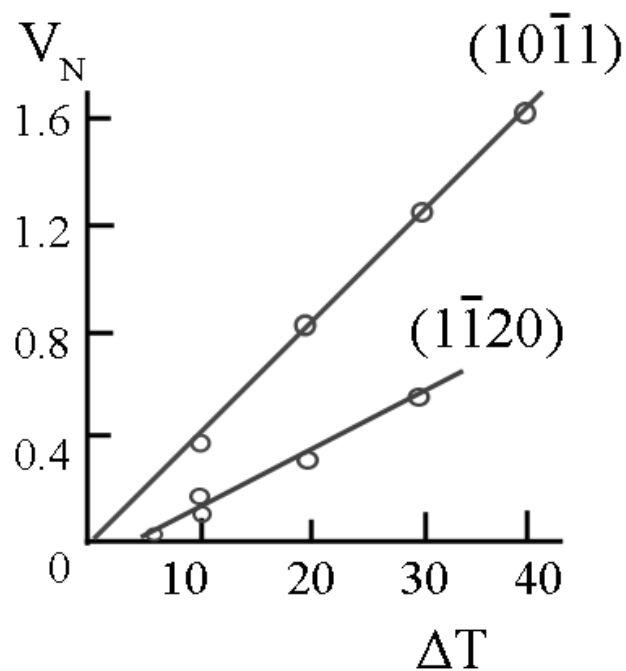


Рис.89. Зависимость скорости роста грани $(10\bar{1}1)$ и $(1\bar{1}20)$ корунда от ΔT

Вместе с тем, при данном перепаде температур перепад давлений, а с ним и интенсивность движения раствора увеличиваются по мере роста коэффициента заполнения автоклава. К тому же с увеличением коэффициента заполнения увеличивается растворимость (Рис.90), а, стало быть, и концентрация раствора. Поэтому с увеличением коэффициента заполнения скорость роста кристаллов возрастает (Рис.91).

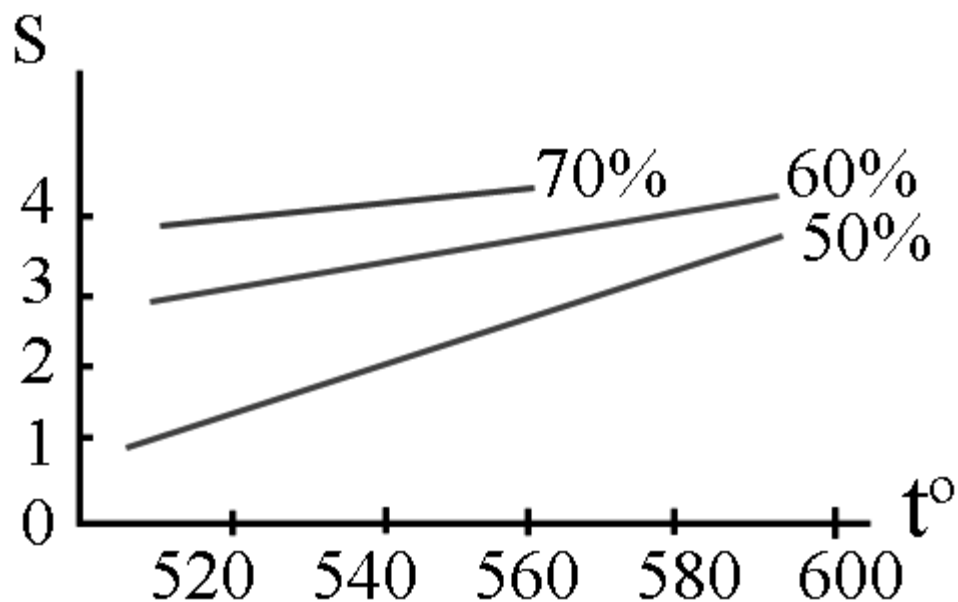


Рис.90. Растворимость корунда, в 10% растворе Na_2CO_3 при различных коэффициентах заполнения (50,60 и 70%).

между зонами роста и растворения вызывает и значительный период давления между ними. Для лучшего распределения возникающих при этом потоков раствора между зонами в крупных автоклавах устанавливают специальные диафрагмы, направляющие потоки раствора к растущим кристаллам.

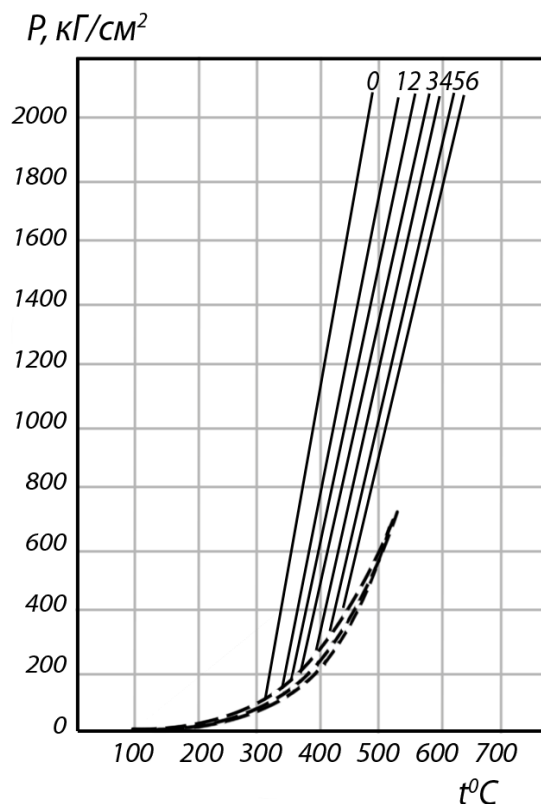


Рис. 88. Изохоры растворов $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. Цифры у кривых указывают мольную концентрацию. $P = 70\%$

Чем больше температурный перепад ΔT , тем интенсивнее движение раствора между зонами, чем больше пересыщение, тем больше скорость роста кристалла (Рис.89).

$$dT_L/dx' = [mC_0(1-k)V/kD] \exp(-Vx'/D)$$

Концентрационное переохлаждение невозможно, если при $x' = 0$

$$G > mC_0(1-k)V/kD \quad \text{или}$$

$$G/V \geq mC_0(1-k)/kD \quad (14)$$

На Рис. 20 сопоставлено распределение примесей в слитке при кристаллизации с полным перемешиванием и без перемешивания расплава.

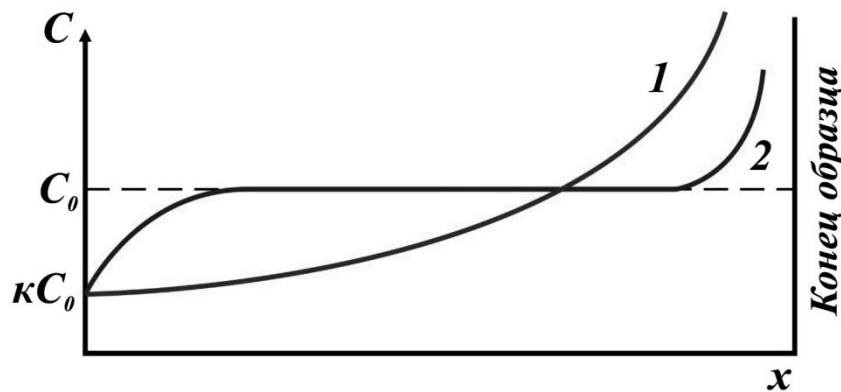


Рис. 20. Распределение примесей в слитке при кристаллизации с перемешиванием (1) и без перемешивания расплава (2)

Когда фронт кристаллизации приближается к концу образца, примесь переходит в последние участки растущего кристалла.

Распределение примеси в начальной части кристалла, которая сформировалась до установления стационарного состояния, должно удовлетворять следующим условиям:

1. Концентрация примеси непрерывно возрастает, начиная от значения kC_0 , асимптотически приближаясь к C_0 по мере удаления от начала кристалла.

2. Поскольку общее количество примеси в системе не меняется, вся примесь, не вошедшая в кристалл, должна находиться в расплаве. Это означает, что площадь между C_0 и C_S равна площади между C_0 и C_L (Рис.17-а).

Чем меньше k , тем длиннее участок кристалла, образовавшийся до установления стационарного состояния. Так, если $k=10^{-3}$, то при $V=10^{-3}$ см/сек и $D=10^{-5}$ см²/сек $l = 10$ см, что соизмеримо с длиной выращиваемых кристаллов. Начальный переходный период может, таким образом, распространиться на большую часть кристалла. При таких условиях стационарное состояние вообще не будет достигнуто, что соответствует отсутствию горизонтального участка на кривых

распределения. Случайные отклонения от кривой распределения обычно бывают вызваны флуктуациями скорости роста.

Распределение примесей и концентрационное переохлаждение при $k > 1$

Как видно из Рис.21, закономерности, справедливые для $k < 1$, сохраняются и для случая, когда $k > 1$. Здесь концентрационное переохлаждение вызвано понижением равновесной температуры ликвидуса слоя расплава прилегающего к фронту кристаллизации и содержащего меньшее количество примеси.

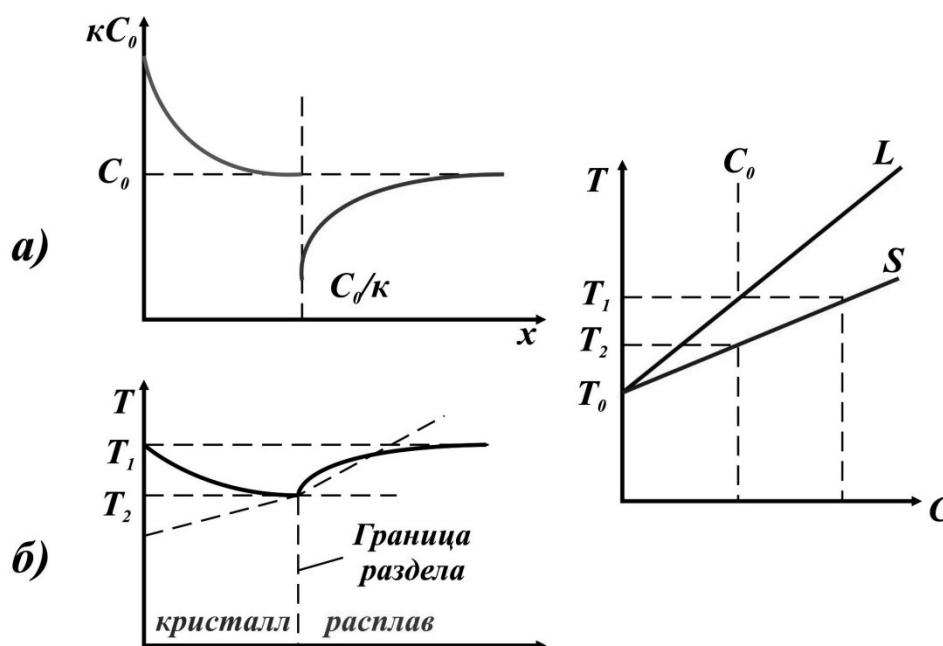


Рис. 21. Распределение примеси (а) и температуры (б) вдоль слитка ($k > 1$).

3.8 Образование ячеистой и субструктуры при концентрационном переохлаждении

При образовании зоны концентрационного переохлаждения гладкая поверхность границы раздела перестает быть стабильной (случай, аналогичный кристаллизации переохлажденного расплава). Любое продвижение участка границы раздела в расплав, вызванное случайными флуктуациями, будет распространяться в область переохлажденной зоны.

Для лучшего понимания особенностей гидротермального синтеза кристаллов целесообразно обратиться к диаграмме состояния воды (Рис. 87).

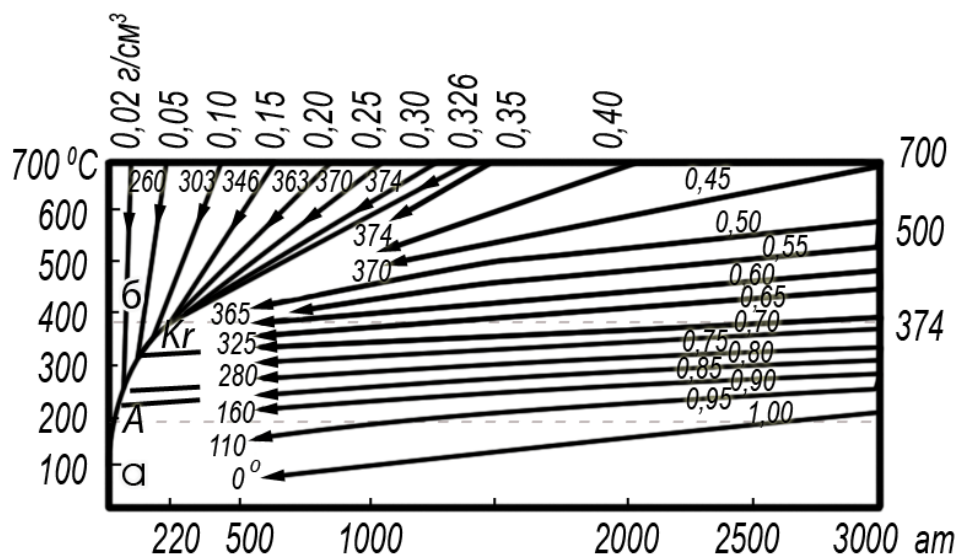


Рис. 87. Диаграмма состояния воды

Кривая равновесия АКр, проходящая от температуры 100° до критической температуры 374,15°С, разделяет области существования жидкой «а» и газообразной «б» фаз. Если точка, представляющая систему, попадает в область «а», то это означает, что весь имеющийся объем заполнен водой; если фигуративная точка находится в области «б», то объем целиком заполнен паром. Кривая АКр отвечает равновесию между жидкостью и паром, т.е. в замкнутом объеме давление пара зависит только от температуры и не зависит от коэффициента заполнения. При температуре выше критической жидкая и газообразная фазы становятся идентичными. От кривой равновесия АКр расходятся изохоры, характеризующие температурную зависимость давления при данном коэффициенте заполнения. Если, например, коэффициент заполнения составляет 80%, то, судя по равновесной кривой, при 245°С наступает полное заполнение объема. Дальнейшее повышение температуры сопровождается увеличением давления, которое при 300°С достигает 2000 ат. Плотность все время остается равной 0,8 г/см³ - она определяется коэффициентом заполнения.

Диаграммы состояния разбавленных водных растворов (Рис.88) находящихся в автоклаве, имеют примерно такой же вид, как и только что рассмотренная диаграмма состояния воды. Отличие заключается лишь в том, что данной температуре соответствует меньшее давление, и с возрастанием концентрации раствора расхождение между диаграммами увеличивается.

Судя по изохорам, даже небольшое повышение температуры вызывает значительное увеличение давления, которое возрастает с ростом коэффициента заполнения. Поэтому температурный период

количества аппаратов делает кристаллизатор Белюстина очень удобным для различных опытов поискового характера, для исследования влияния примесей на процесс кристаллизации и т.д.

К числу достоинств метода температурного градиента следует отнести рост кристалла при неизменной температуре и постоянном составе раствора, окружающего растущий кристалл, что благоприятно отражается на его качестве, а также то обстоятельство, что метод позволяет выращивать довольно крупные кристаллы, располагая сравнительно небольшими количествами вещества (и растворителя).

6.2 Гидротермальный метод выращивания монокристаллов

Как уже отмечалось, этот метод применяется для выращивания монокристаллов веществ, практически нерастворимых при нормальном давлении в воде и органических растворителях, таких как карбонаты кальция, кобальта, марганца и некоторых других металлов, окись алюминия, вольфрамат кальция и др. Однако наибольшее распространение гидротермальный метод получил для выращивания монокристаллов кварца, которые синтезируют исключительно этим способом.

Принципиально гидротермальный метод представляет собой выращивание кристаллов из раствора в температурном градиенте (рост с подпиткой). В нижней части автоклава расположена зона растворения, где находится шихта, в верхней части - зона роста; там размещены затравочные кристаллы (Рис. 86). В зависимости от природы вещества, размера автоклава, температуры зоны растворения, состава раствора и тех требований, которые предъявляются к кристаллам, температурный перепад между зонами может колебаться в пределах от нескольких градусов примерно до двадцати градусов. В известной степени он зависит и от степени заполнения автоклава раствором.

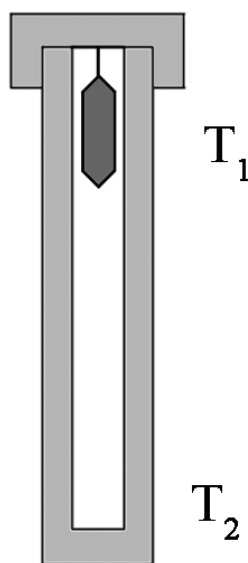


Рис. 86. Принципиальная схема выращивания монокристаллов в автоклаве

Образовавшийся при этом выступ будет отталкивать примесь в расплав и создавать распределение примеси перед собой, аналогичное тому, которое имеет место в других точках границы раздела (Рис.22).

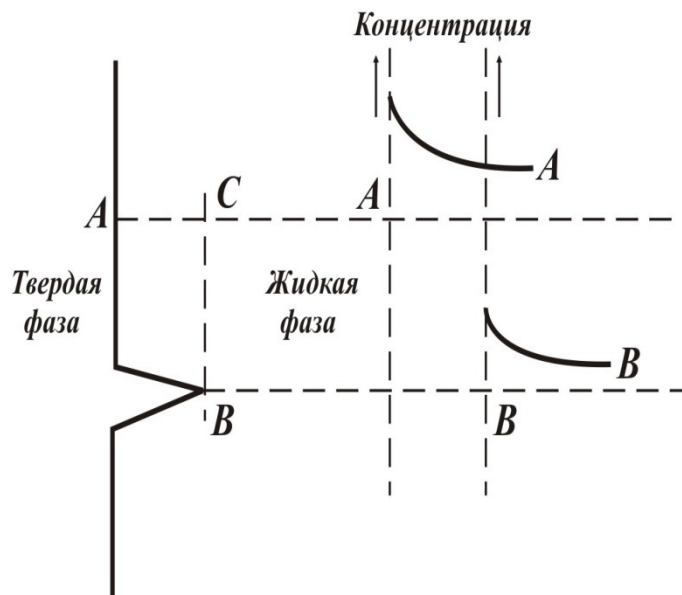


Рис.22. Распределение примесей в расплаве непосредственно перед фронтом поверхности раздела между фазами с выступом

Это приводит к установлению радиального градиента концентрации. Примесь отесняется к периферии растущего выступа. Концентрация примеси у основания выступа будет повышаться, а температура ликвидуса - падать.

Выступ не может продвинуться вперед от границы раздела за пределы области, определяемой температурой плавления чистого вещества.

На некотором расстоянии от выступа условия на границе раздела кристалл-расплав практически уже не зависят от наличия выступа. Таким образом, выступ имеет некоторую сферу влияния на границе раздела. За ее пределами условия благоприятствуют образованию новых стабильных выступов.

В результате, при наличии концентрационного переохлаждения, на первоначально гладкой поверхности раздела образуется множество выступов, каждый со своим "кругом влияния". Сначала эти выступы располагаются на поверхности случайным образом. Однако, по мере того как "круги влияния" отдельных выступов начинают входить в соприкосновение друг с другом, выступы приобретают тенденцию располагаться на поверхности кристалла так, чтобы круги их влияния образовывали плотную структуру с ячейками гексагональной формы. Поверхность раздела приобретает ячеистую структуру.

Ячеистая субструктура - характерная особенность поверхности

раздела "кристалл-расплав" при наличии концентрационного переохлаждения.

В результате сегрегации примеси, у основания выступов концентрация примеси на границах ячеек возрастает (при $k < 1$). При $k > 1$ примесь будет выделяться преимущественно в центре ячеек, а не на ее границах.

Как уже сказано, концентрационное переохлаждение невозможно, если $G/V \geq m C_0 (1-k)/D$ к. Отношение G/V служит характеристикой условий роста. При уменьшении G/V (за счет уменьшения G (в расплаве 1) или увеличения V) вероятность концентрационного переохлаждения и образования ячеистой субструктуры увеличивается.

Если построить зависимость равновесной концентрации примеси в кристалле C_0 от величины G/V , при которой гладкая поверхность раздела между кристаллом и расплавом начинает разрушаться в результате образования на ней бугорков ячеистой субструктуры, мы получим в координатах $C_0 \square G/V$ прямую линию, проходящую через начало координат (Рис.23). При условиях роста, соответствующих точкам выше этой линии, поверхность раздела имеет ячеистую структуру, а для точек ниже этой линии остается гладкой.

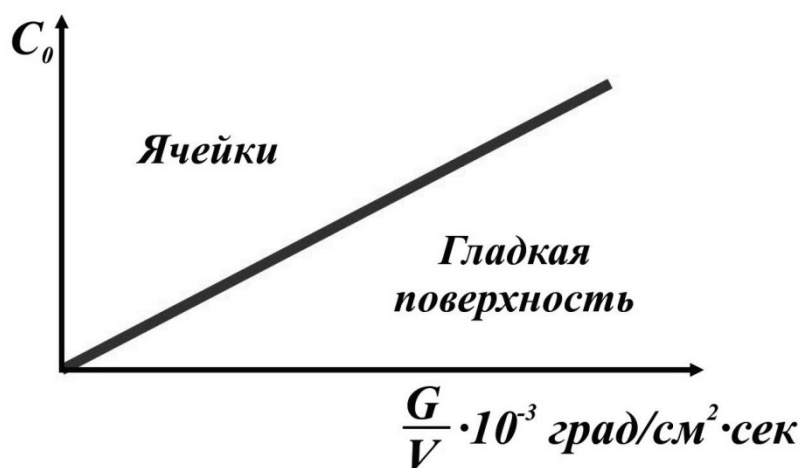


Рис.23. Критические условия роста, определяющие превращение гладкой поверхности раздела в ячеистую

Формула (14) показывает, что склонность к образованию ячеистой субструктуры и степень неоднородности, обусловленная ею, при прочих равных условиях возрастают с уменьшением коэффициента распределения примеси (при $k < 1$) и с ростом ее концентрации в кристалле. При этом, чем меньше коэффициент распределения легирующей примеси, тем при меньших критических концентрациях ее будет развиваться ячеистая субструктура в монокристалле.

Например, при $V = 1$ см/мин

$$G = 10 \text{ град/см}$$

$$m = 3 \text{ град/ ат.\%}$$

$$D = 5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$$

контрольно-измерительной аппаратуре, предложен А.В.Белюстиным. В вертикальном стеклянном цилиндре 1 с суженным нижним концом помещен контейнер 2 из оргстекла, в который насыпаны кристаллы 3 вещества, монокристалл которого надлежит вырастить (Рис.85).

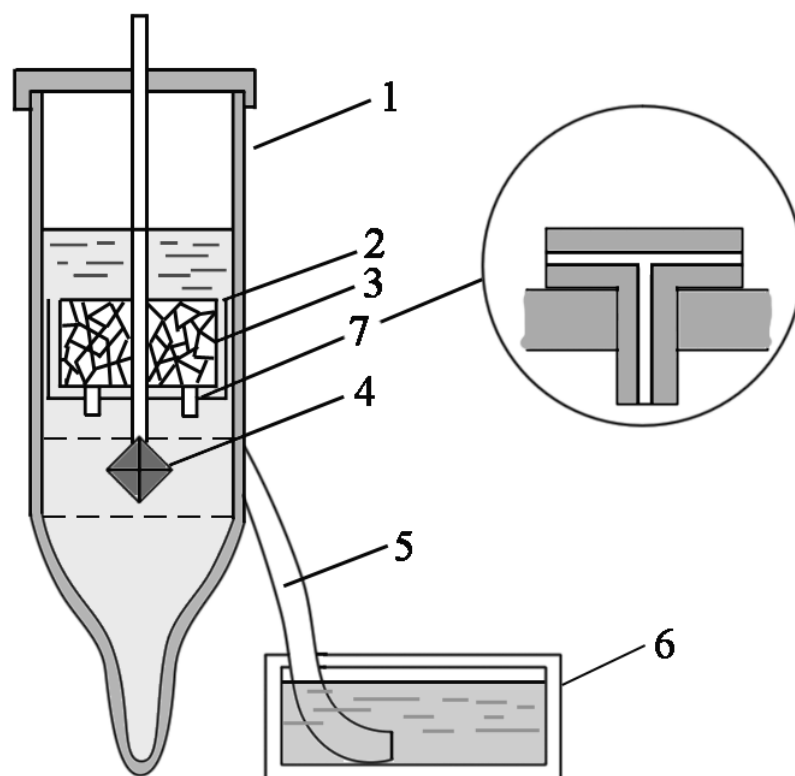


Рис.85. Кристаллизатор А.В.Белюстина

Под контейнером при помощи кембриковой трубки устанавливают затравочный кристалл 4. Раствор в кристаллизаторе на уровне затравочного кристалла охлаждается влажным марлевым поясом 5, конец которого опущен в сосуд с водой 6. Таким образом, в кристаллизаторе создаются две зоны: в зоне растворения при температуре T_2 находятся кристаллы в контейнере, а в зоне роста - затравочный кристалл при температуре T_1 . Естественно, что разность температур $T_2 - T_1$ зависит от температуры T_2 и относительной влажности окружающего воздуха. Обе зоны сообщаются друг с другом через патрубки 7, симметрично установленные в дне контейнера. Чтобы затруднить попадание мелких паразитических кристалликов в зону роста, каналы в патрубках имеют Т-образную форму. Сквозь эти каналы и происходит диффузия вещества из зоны растворения в зону кристаллизации. Изменяя расстояние между контейнером и растущим кристаллом, а тем самым и градиент концентрации между зонами, можно в известных пределах регулировать процесс роста кристалла. В нижнем суженном конце кристаллизатора собираются выпавшие из раствора паразитные кристаллы, которые, находясь там, не оказывают вредного влияния на рост кристалла.

Простота обслуживания и возможность установки большого

температуре T_1 . В зависимости от расположения зон вещество в результате диффузии или конвекции раствора переносится из зоны растворения в зону роста, где и кристаллизуется на поверхности растущего кристалла, в то время как в зоне с температурой T_2 непрерывно идет процесс растворения загруженного туда вещества. Принципиальная схема такого кристаллизатора представлена на Рис. 84.

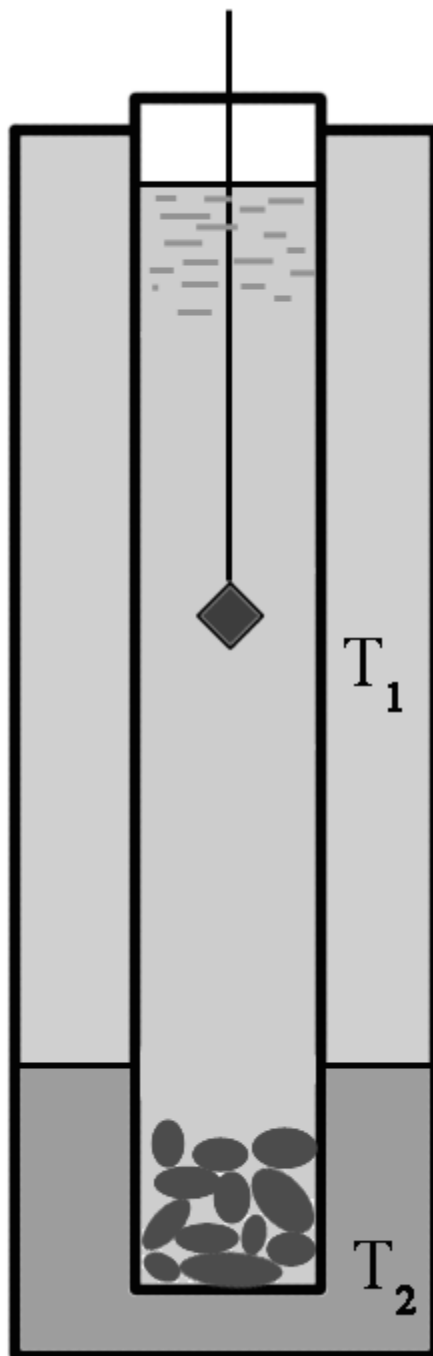


Рис.84. Схема кристаллизатора для выращивания кристаллов из раствора методом температурного градиента

Простой и надежный кристаллизатор, эффективно работающий при комнатной температуре и не нуждающийся в электронагревателях и

k	0,5	0,1	0,01	0,001
C_0 ат. %	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}

В заключение следует заметить, что уравнение (14) выведено для одномерной диффузии, перпендикулярной к плоской поверхности раздела. Это условие приблизительно выполняется при превращении гладкой поверхности в ячеистую, но уже не соблюдается, когда образуются хорошо развитые ячейки, т.к. в этом происходит диффузия и в боковом направлении, в сторону границ ячеек.

Легче всего разрушаются и приобретают ячеистое строение поверхности раздела с высокими индексами. На таких поверхностях образуются наиболее крупные ячейки. Напротив, на границе раздела, совпадающей, например, с $\{100\}$, образуются наименьшие по величине и наиболее регулярно расположенные ячейки.

Размеры ячеек возрастают с увеличением C_0 и с уменьшением скорости роста V .

Ячеистая поверхность раздела при определенных условиях может перейти в дендритную.

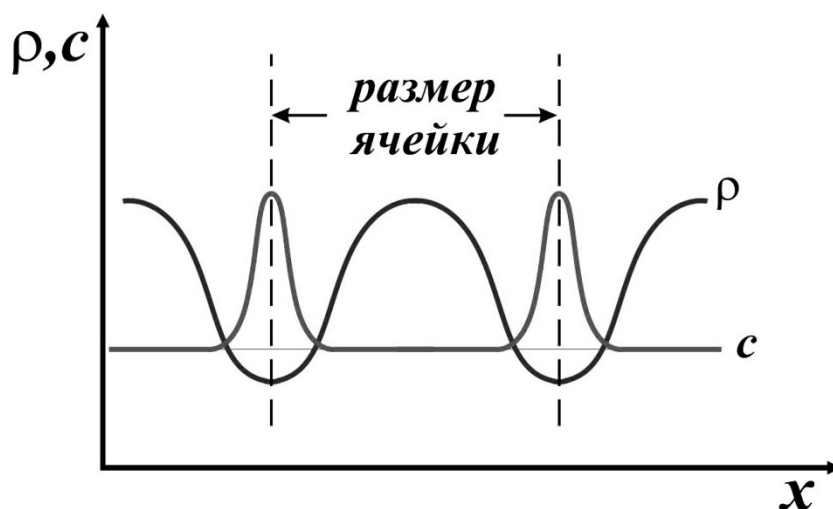


Рис. 24. Удельное сопротивление монокристалла кремния, легированного мышьяком и имеющего ячеистую субструктуру.

Вопрос о возможности образования ячеистой структуры приобретает особую остроту при выращивании легированных полупроводниковых кристаллов. Так, например, в монокристаллах кремния, выращенных методом Чохральского в направлении $\langle 111 \rangle$ и легированных мышьяком, концентрация мышьяка на границах ячеек оказывается повышенной (следовательно, $k < 1$). Даже при относительно невысокой концентрации мышьяка и слабо развитой ячеистой структуре концентрация примеси на границах ячеек примерно вдвое выше средней

по монокристаллу.

Распределение сопротивления такого кристалла носит периодический характер, причем в области границ ячеек сопротивление минимально (Рис.24). Расстояние между минимумами на кривой удельного сопротивления соответствует поперечнику ячеек.

3.9 Значение формы фронта кристаллизации

Фронт кристаллизации обычно следует изотерме кристаллизации. В соответствии с этим он может быть вогнутым, плоским или выпуклым (Рис.25).

Образование вогнутого фронта обусловлено теплоотдачей в радиальном направлении. На вогнутой поверхности в расплаве у стенок контейнера легко появляются паразитные зародыши. Такая форма фронта способствует возникновению напряжений, усадочных раковин и неравномерному распределению примесей по сечению слитка (см.ниже).

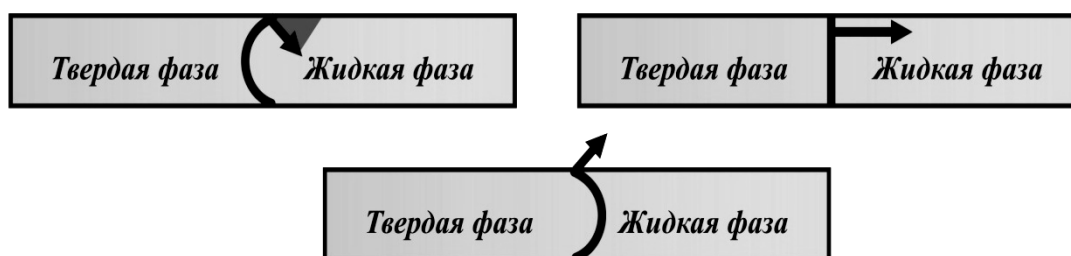


Рис. 25. Вогнутый, плоский и выпуклый фронт кристаллизации

Выпуклая поверхность раздела препятствует росту случайных зародышей, образующихся близ стенок контейнера. Чем больше скорость роста, тем вероятнее образование паразитов, тем меньше должен быть радиус кривизны поверхности раздела, необходимый для их подавления.

Плоская поверхность раздела сводит к минимуму возникающие в кристалле напряжения и способствует равномерному распределению примесей по сечению кристалла.

Фронт кристаллизации должен быть плоским или слегка выпуклым. Форму фронта кристаллизации можно регулировать. Обе составляющие теплового потока (осевую и радиальную) можно выровнять либо с помощью дополнительных нагревателей, уменьшающих радиальный тепловой поток, либо за счет дополнительного охлаждения в осевом направлении - через кристаллоносец.

протяжении процесса испарения.

Для более наглядной демонстрации взаимного влияния солей на растворимость, ту же диаграмму можно построить в прямоугольных координатах (Рис. 83). Точки А и С указывают растворимость KNO_3 и NaNO_3 при 50°C . Кривые АВ и ВС, отвечающие растворам, насыщенным относительно KNO_3 и NaNO_3 , показывают, что растворимость KNO_3 в воде уменьшается при добавлении NaNO_3 , и наоборот.

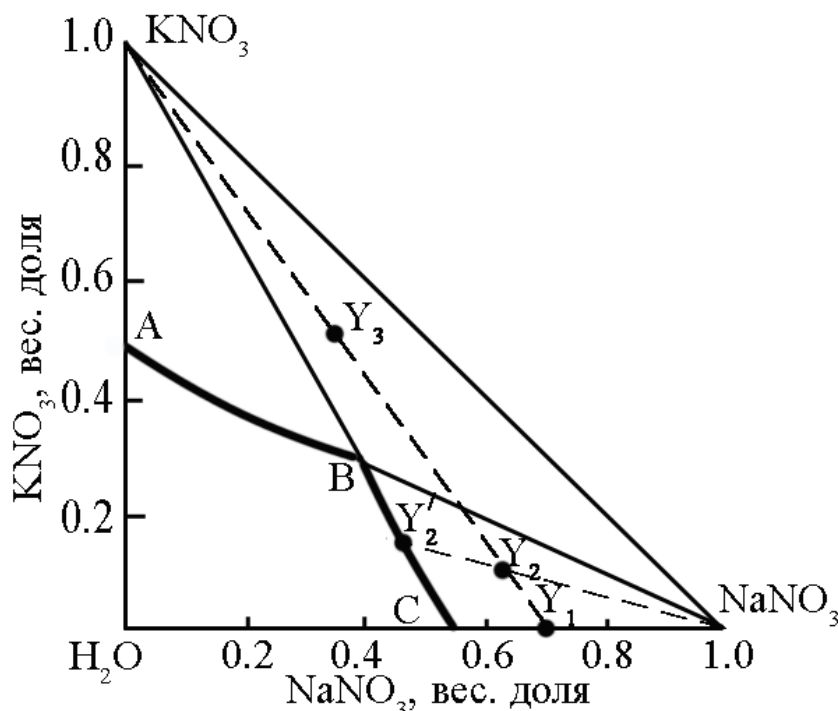


Рис. 83. Диаграмма системы KNO_3 - NaNO_3 - H_2O при 50°C .

Например, в точке Y_1 система состоит из насыщенного раствора NaNO_3 , имеющего состав, представленный точкой С, и кристаллов NaNO_3 (количественное соотношение обеих фаз выражается правилом рычага). Если к этой двухкомпонентной системе добавить некоторое количество KNO_3 , так что новый состав системы будет представлен точкой Y_2 , то состав тройного насыщенного раствора в контакте с избытком твердого NaNO_3 выразится точкой Y_2 на линии, проведенной от вершины NaNO_3 через Y_2 до встречи с кривой ВС (т.е. растворимость NaNO_3 уменьшится). По мере добавления KNO_3 концентрация раствора изменяется, следуя кривой СВ. В точке В раствор становится насыщенным по отношению к обеим солям. Добавленные после этого новые порции KNO_3 уже не растворяются, так что если валовый состав системы по мере добавления KNO_3 выразится точкой Y_3 , состав раствора по-прежнему будет выражаться точкой В.

в) Метод температурного градиента (метод "подпитки").

В кристаллизаторе создают две зоны: зону растворения с температурой T_2 и зону кристаллизации с температурой T_1 , причем для веществ с положительным т.к.р. $T_2 > T_1$. Концентрация насыщенного раствора при температуре T_2 оказывается более высокой, чем при

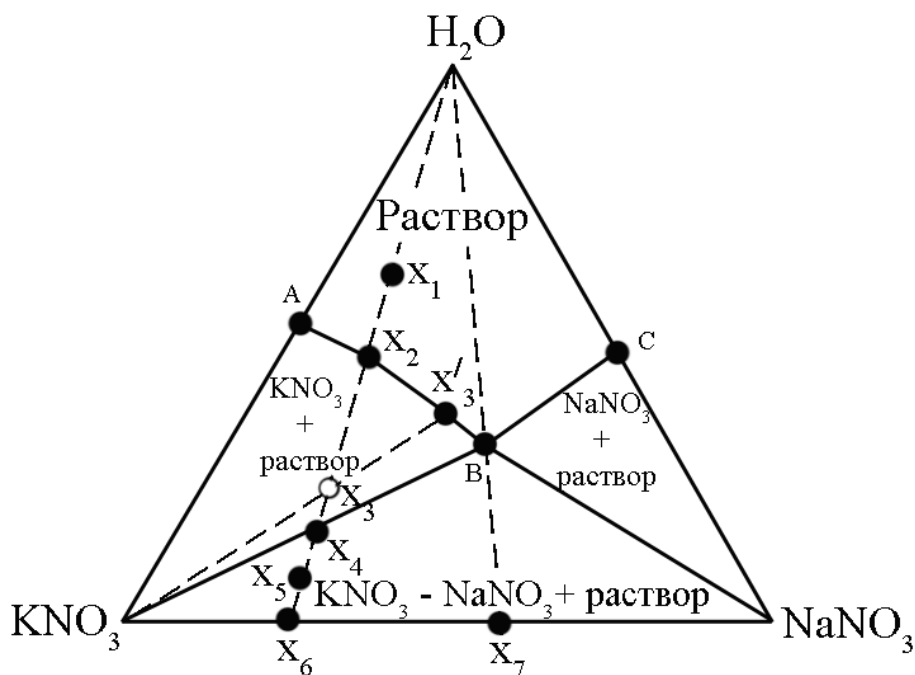


Рис. 82. Диаграмма состояния системы KNO_3 - NaNO_3 - H_2O при 50°C

Участок диаграммы, ограниченный кривой ABC, соответствует ненасыщенным растворам. Три треугольных участка образованы прямыми линиями, проведенными из точки B к двум вершинам треугольника; эти участки представляют собой поля кристаллизации KNO_3 , NaNO_3 и обеих этих фаз.

Если вода испаряется из ненасыщенного раствора, представленного на диаграмме точкой X_1 , то состав всей системы изменяется по линии X_1X_6 , проходящей через точку X_1 из вершины треугольника H_2O . Концентрация ненасыщенного раствора по мере испарения воды увеличивается. Это изменение концентрации выражается отрезком X_1X_2 . Когда концентрация достигнет точки X_2 , начинает осаждаться KNO_3 . При валовом составе системы, выражаемом фигуративной точкой X_3 , состав раствора представлен точкой X_3' , а при валовом составе X_4 - точкой B. В соответствии с правилом рычага, соотношение между количеством кристаллов и количеством раствора выражается в точке X_3 отношением отрезков X_3X_3' и KNO_3X_3 , а в точке X_4 - отношением отрезков X_4B и KNO_3X_4 . При дальнейшем испарении воды одновременно с KNO_3 начинает осаждаться NaNO_3 ; состав раствора при этом уже не меняется, он выражается точкой B. Соотношение между количеством кристаллов и раствора в точке X_5 определяется отношением отрезков X_5B и X_5X_5' , причем количественное соотношение KNO_3 и NaNO_3 в твердой фазе равно отношению отрезков $X_5 - \text{NaNO}_3$ и $\text{KNO}_3 - X_5$. После полного испарения воды состав выпавших кристаллов выражается точкой X_6 .

Если вода удаляется из раствора, имеющего состав B, то состав осадка выражается точкой X_7 , и остается неизменным на всем

3.10 Форма фронта кристаллизации и распределение примесей по поперечному сечению монокристалла

Искривление фронта кристаллизации вызывает неравномерное распределение примесей по сечению слитка. При изогнутом фронте кристаллизации различные участки данного поперечного сечения слитка кристаллизуются в разное время, в связи с чем сказывается влияние оттеснения примеси ($k < 1$) в расплав растущим кристаллом.

При выпуклом фронте кристаллизации ala' в сечении $b1b'$ растущего кристалла в первую очередь кристаллизуется центральная часть - точка 1 (Рис.26-а). Кристаллизация в данном сечении закончится при положении фронта кристаллизации в $b2b'$, т.е. когда дополнительно закристаллизуется расплав в объеме $aa'bb'$ (Рис. 26-б).

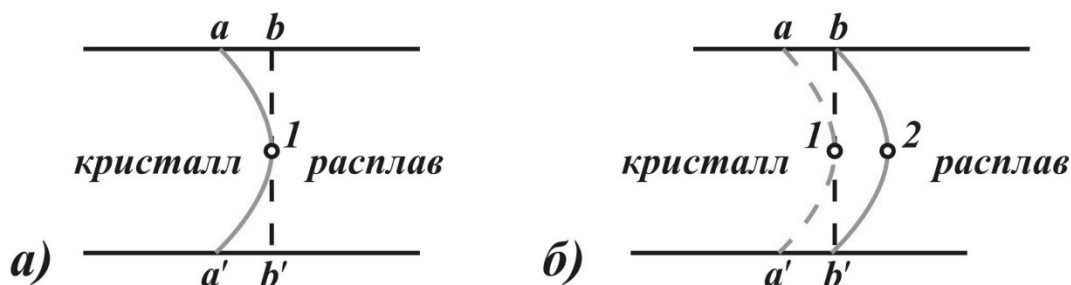


Рис.26. Кристаллизация при выпуклой поверхности раздела

Формула $C_s = KC_0(1-g)^{k-1}$ позволяет определить концентрацию примеси в кристалле на любом этапе роста. В момент, отвечающий положению фронта кристаллизации ala' , концентрация C , примеси в слитке на фронте ala' , составляет:

$$C_1 = kC_0(1-g_1)^{k-1}$$

где g_1 - часть расплава, закристаллизовавшаяся к данному моменту. Концентрация примеси в точках $a, 1$ и a' одинакова и равна C .

При смещении фронта кристаллизации в положение $b2b'$, концентрация примеси C_2 в кристалле составляет:

$$C_2 = kC_0(1-g_2)^{k-1}$$

где

$$g_2 = g_1 + h; \quad h = \Delta m / m_0$$

Δm - вес вещества в объеме $aa'b'b$ кристалла
 m_0 - вес исходной загрузки.

Величина h служит мерой кривизны фронта кристаллизации (Рис.27).



Рис. 27. Зависимость h от кривизны фронта кристаллизации

В поперечном сечении кристалла $b1b'$ разница в концентрации примеси у края и в центре слитка за счет искривления фронта кристаллизации будет описываться соотношением

$$C_2/C_1 = (1 - h/(1-g_1))^{k-1} \quad (15)$$

Для вогнутого фронта кристаллизации

$$C_2/C_1 = (1 - h/(1-g_1))^{1-k} \quad (16)$$

На Рис. 28 показано отношение концентрации примеси на краю слитка (C_2) к концентрации в центре слитка (C_1) в зависимости от формы и кривизны фронта кристаллизации и от количества закристаллизовавшегося расплава.

При выпуклом фронте кристаллизации концентрация примесей у краев кристалла должна быть выше, чем в центре. При вогнутом фронте кристаллизации - наоборот ($k < 1$). При $k > 1$ имеет место обратное соотношение.

Неравномерность распределения примесей по поперечному сечению кристалла (слитка) усиливается с увеличением кривизны фронта кристаллизации (h) и по мере роста монокристалла (увеличением g).

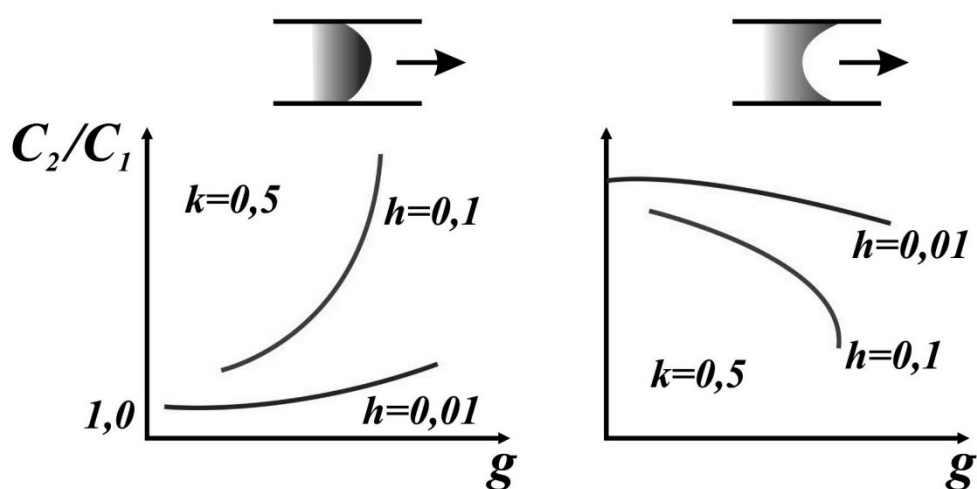


Рис. 28. Неравномерность распределения примеси по сечению слитка при выпуклом (а) и вогнутом (б) фронте кристаллизации

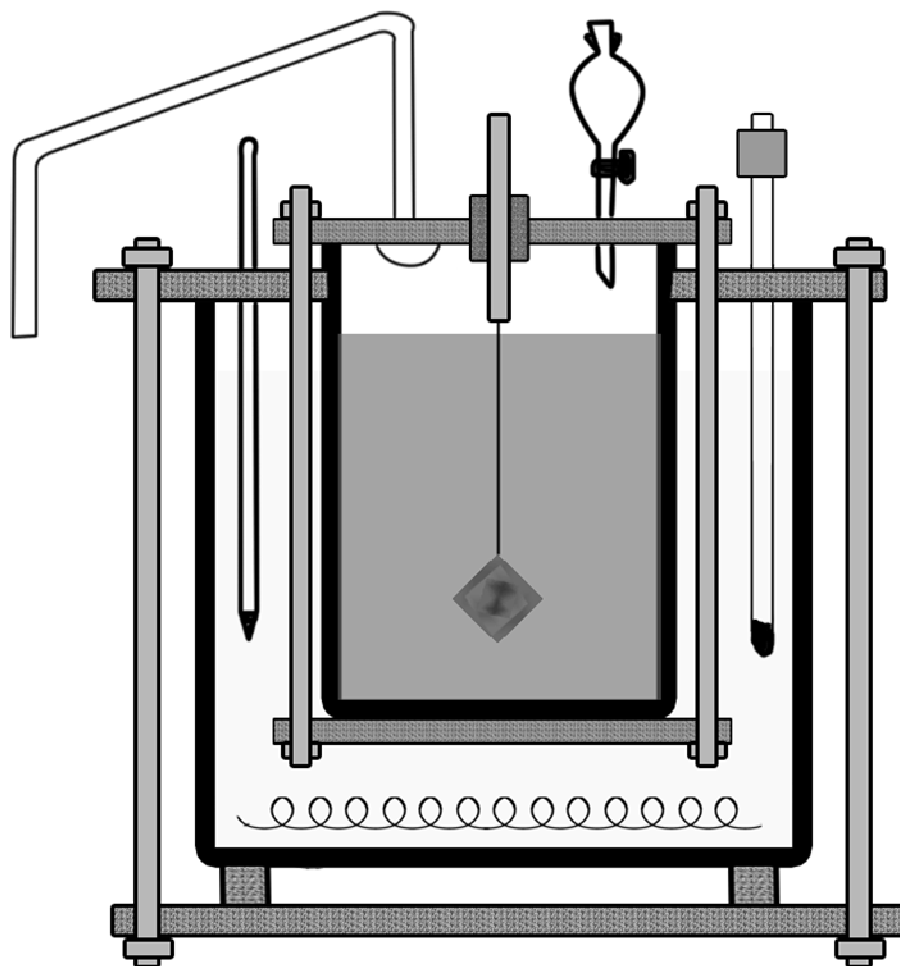


Рис. 81. Кристаллизатор для выращивания кристаллов методом испарения растворителя

Интересно рассмотреть процесс изотермической кристаллизации из раствора, содержащего два растворенных вещества. Наиболее простым оказывается случай, когда не происходит образования твердого раствора, двойной соли и кристаллогидратов. Он показан на Рис. 82 на примере системы $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C .

Три стороны треугольника диаграммы состояния соответствуют трем бинарным системам $\text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$.

Точка А обозначает растворимость KNO_3 в воде при 50° (46,2 г в 100 г раствора), а точка С - растворимость NaNO_3 (53,2 г в 100 г раствора). Кривая АВ обозначает состав насыщенных тройных растворов, которые находятся в равновесии с твердым KNO_3 , а кривая ВС - состав двойных растворов, насыщенных NaNO_3 . В точке В раствор насыщен KNO_3 и NaNO_3 .

отрицательным температурным коэффициентом растворимости. Схема простейшего кристаллизатора для выращивания кристаллов в статическом режиме настолько ясна из Рис. 80, что не нуждается в каких-либо комментариях. Вместе с тем, из вышеизложенного столь же очевидно, что, пользуясь подобным кристаллизатором, невозможно получить кристаллы высокого качества.

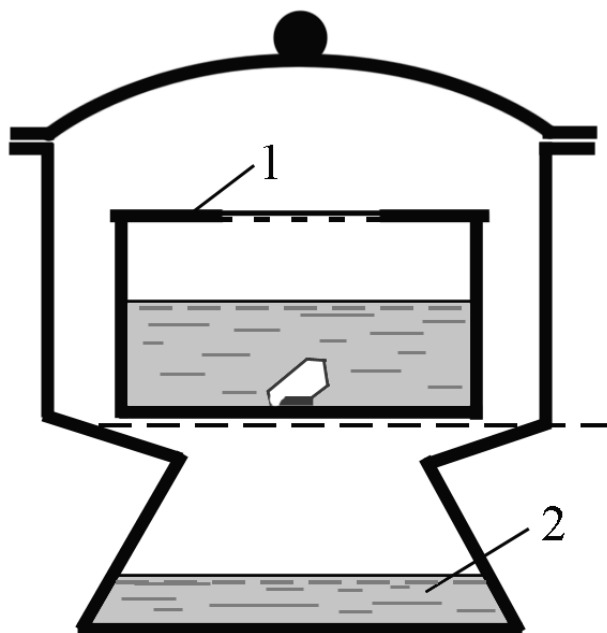


Рис. 80. Кристаллизатор в эксикаторе:

1-крышка, регулирующая скорость испарения; 2-концентрированная серная кислота или хлористый кальций для поглощения паров воды.

Кристаллы достаточно высокого качества можно вырастить динамический методом, используя кристаллизатор, конструкция которого (Рис. 81) аналогична показанной на рис. 79. Отличие заключается в том, что в крышку кристаллизатора вмонтирована заполненная ватой сифонная трубка для удаления конденсирующегося на нижней поверхности крышки растворителя. Температуру в этом случае не снижают, а стабилизируют на заданном уровне. Доливая в кристаллизатор раствор по мере испарения, можно вырастить этим методом достаточно крупные кристаллы. Поскольку рост происходит в стабильных условиях, структура кристаллов весьма совершенная.

Чем больше коэффициент распределения отличается от единицы, тем (при прочих равных условиях) больше неравномерность распределения примеси в поперечном сечении монокристалла (Рис. 29.).

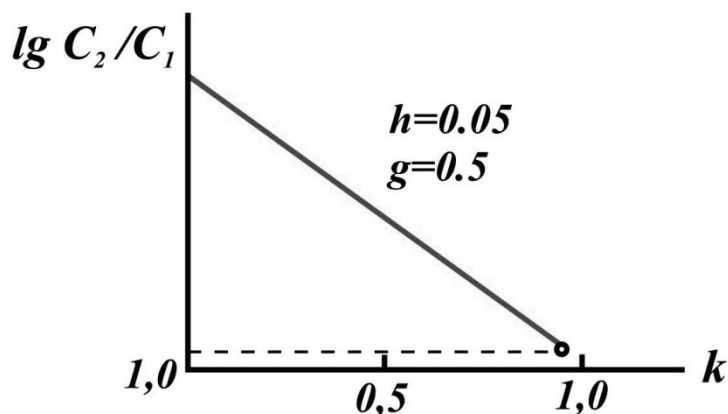


Рис. 29. Влияние коэффициента распределения на неравномерность распределения примеси по сечению слитка; фронт кристаллизации - выпуклый.

4 ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ВЫТЯГИВАНИЯ ИЗ РАСПЛАВА

4.1 Метод Чохральского

Метод Чохральского - один из наиболее распространенных методов выращивания кристаллов из расплава. В слегка перегретый расплав опускают предварительно прогретую монокристаллическую затравку, имеющую заданную кристаллографическую ориентацию. Намного оплавливают затравку для удаления дефектов, которое могли возникнуть в ее поверхностных слоях в результате механической обработки. Для создания более симметричного теплового поля и перемешивания расплава затравка вращается со скоростью ~ 60 об/мин. После этого несколько снижают мощность нагрева, если это необходимо, и включают подъемный механизм. Продолжая вращаться, затравка начинает медленно подниматься вверх, увлекая за собой столбик расплава (удерживающийся силами поверхностного натяжения). Этот столбик жидкости, поднявшийся над зеркалом расплава, попадает в область пониженных температур; в этих условиях, благодаря отводу тепла через затравку происходит кристаллизация. Таким образом, фронт кристаллизации оказывается расположенным над зеркалом расплава (Рис. 30).

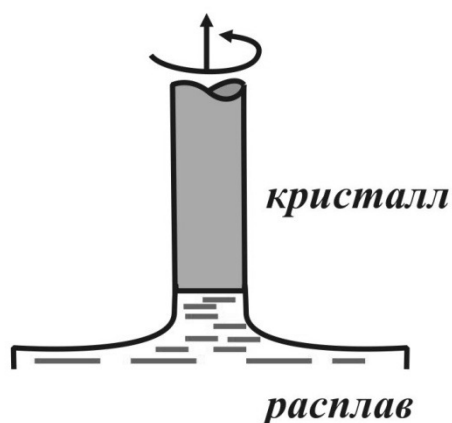


Рис. 30. Выращивание кристалла по методу Чохральского

Вскоре после затравления температуру расплава слегка повышают, отчего растущий кристалл сужается; образуется так называемая "шейка". Когда сечение "шейки" станет достаточно малым (оно должно выдержать вес готового монокристалла), температуру расплава снижают до первоначального уровня, и диаметр кристалла вновь возрастает. Этот прием позволяет получить одиночный кристалл, а также уменьшает количество возможных напряжений и дислокаций, переходящих в растущий кристалл из затравки.

После достижения необходимого диаметра мощность медленно повышают для сохранения постоянного диаметра.

По мере роста кристалла мощность регулируется для компенсаций теплотерь от возрастающего теплового излучения кристалла и вследствие уменьшения объема расплава.

Скорость отвода тепла через затравку должна соответствовать скорости ее подъема и мощности нагрева. В свою очередь, скорость подъема должна соответствовать скорости роста кристалла. При слишком быстром подъеме (при недостаточном теплоотводе) кристалл сужается и наконец отрывается от поверхности; при слишком медленном подъеме и слишком сильном теплоотводе фронт кристаллизации может опуститься ниже зеркала расплава. В этом случае метод Чохральского превращается в так называемый метод Киропулоса (см. ниже).

Когда кристалл достигает заданной длины, подъем его резко ускоряют или же усиливают нагрев расплава. В результате, выросший кристалл отрывается от расплава. Для предупреждения образования термических напряжений, под воздействием которых могут возникать дислокации или даже происходить растрескивание кристалла, его медленно охлаждают, не вынимая из аппарата. Часто устанавливают дополнительный нагреватель, в который попадает поднимающийся кристалл, это обеспечивает достаточно медленное охлаждение кристалла (Рис.31).

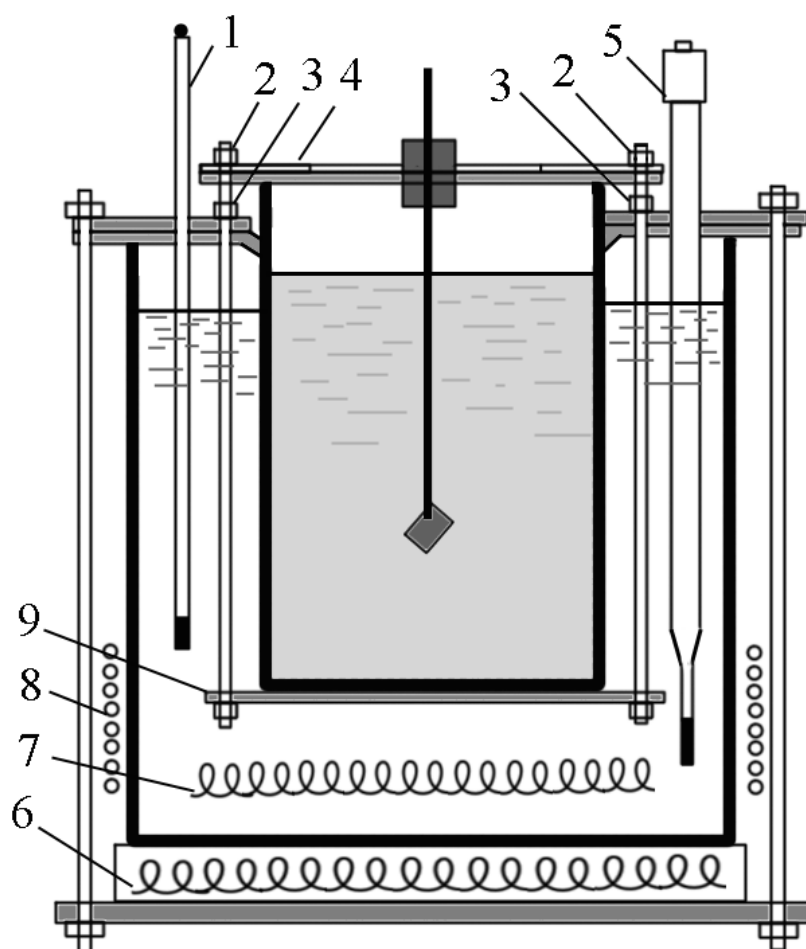


Рис. 79. Кристаллизатор для выращивания кристаллов из раствора методом охлаждения

В первые несколько суток, пока растущий кристалл имеет небольшие размеры, температуру снижают медленно - со скоростью примерно 0,1 град/сутки, затем ускоряют охлаждение до 0,5-1,0 град/сутки. В течение одного - двух месяцев этим методом можно вырастить кристаллы дигидрофосфата калия (КДР), триглицинсульфата ТГС, бензофенона и других веществ, растворимость которых сильно меняется с температурой, весом в несколько сотен граммов.

Некоторый недостаток метода заключается в том, что для выращивания крупного кристалла приходится существенно снижать температуру, благодаря чему разные участки одного и того же кристалла образуются при разных температурах. Это обстоятельство, вообще говоря, сказывается на коэффициенте распределения примесей и, тем самым, вызывает известную неравномерность свойств кристалла. Для того чтобы вырастить кристалл данного размера при меньшем понижении температуры, необходимо увеличить размеры кристаллизатора.

б) Метод испарения растворителя

Как уже отмечалось, этим методом выращивают кристаллы веществ со средней и малой растворимостью и с незначительным или

6.1 Кристаллизация из водных растворов и растворов органических жидкостей при нормальном давлении

а) Метод охлаждения раствора

На Рис. 79 схематически изображен кристаллизатор, применяемый для выращивания кристаллов методом охлаждения раствора. Стеклобанка с раствором, герметически закрытая крышкой 4, помещена на подставке 9 в наполненный водой стеклянный сосуд-термостат. Гайки 3, перемещаясь по резьбе шпилек 2, пропущенных сквозь крышку термостата, регулируют положение сосуда-кристаллизатора в термостате. Температуру в термостате контролируют термометром 1П и поддерживают на заданном уровне при помощи контактного термометра 5. Нагрев, воды в термостате осуществляют при помощи наружного нагревателя 6 и внутреннего нагревателя 7. При необходимости устанавливают дополнительный наружный нагреватель 8. Примерно 75% потребляемой мощности подается на нагреватель 6, остальное - на нагреватель 7 или 8. Нагреватель 7 (и 8), включением и выключением которого через реле управляет контактный термометр 5, и служит для поддержания температуры на заданном уровне. Если аппарат изготовлен из органического стекла, нагревателями могут служить электролампы, малая инерционность которых обеспечивает весьма точное термостатирование. Вода в термостате перемешивается пропеллерной мешалкой (на рисунке не показана). Если требуется вести кристаллизацию при температуре свыше 70°C - воду в термостате заменяют маслом. Для хорошего термостатирования термостат должен иметь достаточно большой объем - до 10 и более литров.

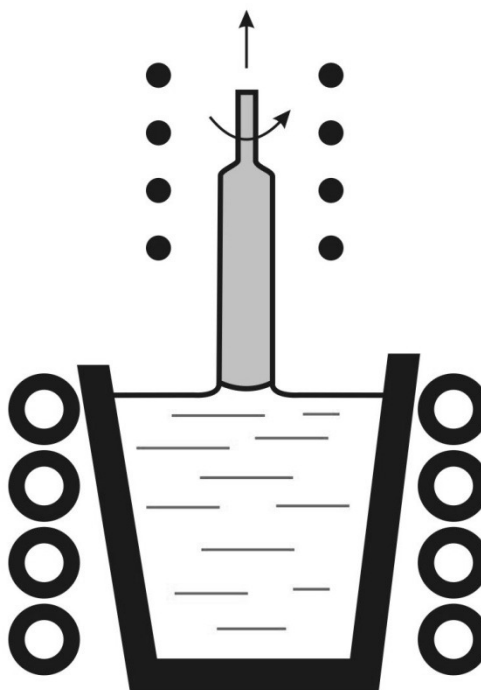


Рис.31. Дополнительный нагреватель для отжига растущего кристалла. Такие нагреватели устанавливают, например, при выращивании монокристалле: ниобата лития, очень чувствительных к резким изменениям температуры

4.2 Способы нагрева при выращивании монокристаллов методом вытягивания из расплава

Обычно применяется высокочастотный индукционный нагреватель или печь сопротивления.

При использовании печи сопротивления проще оборудование для силового питания и контроля. Контроль может быть менее тщательным, так как тепловая инерция печи сопротивления значительно больше, чем у индуктивной печи.

С другой стороны, конструкция индукционного нагревателя (2-3 витка медной трубки, охлаждаемой изнутри водой) значительно проще, разделение источника энергии (индуктора) и нагреваемого объекта, а также то обстоятельство, что индуктор остается холодным, сильно уменьшает возможность загрязнения расплава. Индукционный нагрев позволяет создавать быстрые изменения теплового режима.

Очевидно, что высокочастотный нагрев можно применять лишь в тех случаях, когда тигель или само вещество обладают достаточной электропроводностью.

4.3 Условия, необходимые для успешного выращивания кристаллов методом Чохральского

При выращивании монокристалла по методу Чохральского необходимо:

1. Перемешивать расплав для оттеснения в глубь расплава примесей, которые скапливаются у фронта кристаллизации ($k < 1$). Для этого недостаточно диффузии и конвекционных токов в расплаве. Перемешивание достигается вращением затравочного кристалла (со скоростью ~60 об/мин.) тигля или одновременным вращением и тигля и затравки. При перемешивании расплава распределение примеси в кристалле подчиняется уравнению:

$$C_s = kC_0(1-g)^{k-1} \text{ (при } k < 1 \text{) или } C_s = kC_0(1-g)^{1-k} \text{ (при } k > 1 \text{)}.$$

2. Установить оптимальный перегрев. С ростом перегрева растет высота столбика расплава. При этом затрудняется удаление примесей от фронта кристаллизации,

3. Подавить диффузию примесей в кристалле. Близ фронта кристаллизации кристалл имеет высокую температуру, приближающуюся к температуре расплава. В этом случае скорость диффузии в кристалле может оказаться высокой, что ведет к дополнительному увлечению примесей из расплава. Необходимо охлаждать растущий кристалл.

При выпуклом фронте кристаллизации примеси с $k < 1$ оттесняются к периферии поперечного сечения кристалла, а примеси с $k > 1$ - к центру. При вогнутом фронте кристаллизации имеет место обратная закономерность, распределение примесей по сечению слитка определяется уравнениями (15) и (16).

При увеличении скорости вытягивания граница расплав-кристалл поднимается вверх, при уменьшении - опускается вниз. (То же происходит при повышении и понижении температуры расплава). Когда поверхность раздела поднимается вверх, охлаждение расплава усиливается. Поэтому при повышении скорости подъема возрастает и скорость роста кристалла и происходит своего рода саморегулирование процесса роста.

Если, наоборот, поверхность раздела опускается - она попадает в область более высоких температур; кристаллизация замедляется. Но подъем затравки идет с прежней скоростью. Поверхность раздела снова поднимается. Иными словами, скорость роста соответствует скорости подъема затравки.

Если прекратить подъем кристалла, граница раздела соответствует поверхности с равновесной температурой ($\Delta T = 0$).

Самая высокая температура расплава - у стенок тигля. Это

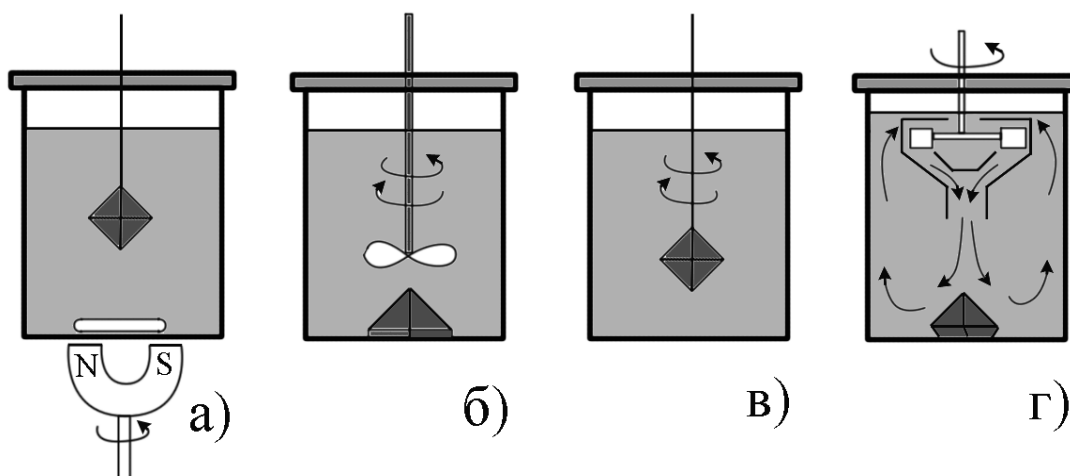


Рис. 77. Наиболее распространенные способы перемешивания раствора: магнитной мешалкой (а), лопастной мешалкой (б), вращением кристалла (в), центробежной помпой (г)

Реверсивное вращение делает более равномерной подачу вещества к различным граням кристалла и позволяет избавиться от включений раствора, которые при одностороннем вращении кристалла располагаются сразу за его выступающими ребрами - там, где в растворе образуются завихрения (Рис. 78).

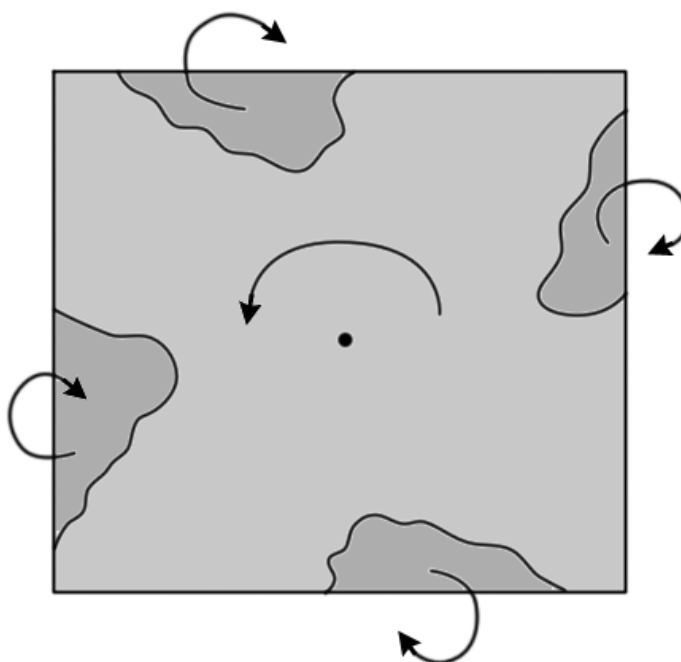


Рис. 78. Распределение включений маточного раствора при одностороннем вращении кристалла.

Перемешивание раствора (динамический метод выращивания) в той или иной мере избавляет кристалл от этих недостатков, а также ускоряет рост кристалла за счет уменьшения толщины диффузионного слоя. Правда, это ускорение происходит лишь до определенного предела (Рис. 76), за которым скорость роста будет, очевидно, определяться лишь элементарными процессами на границе раздела фаз.

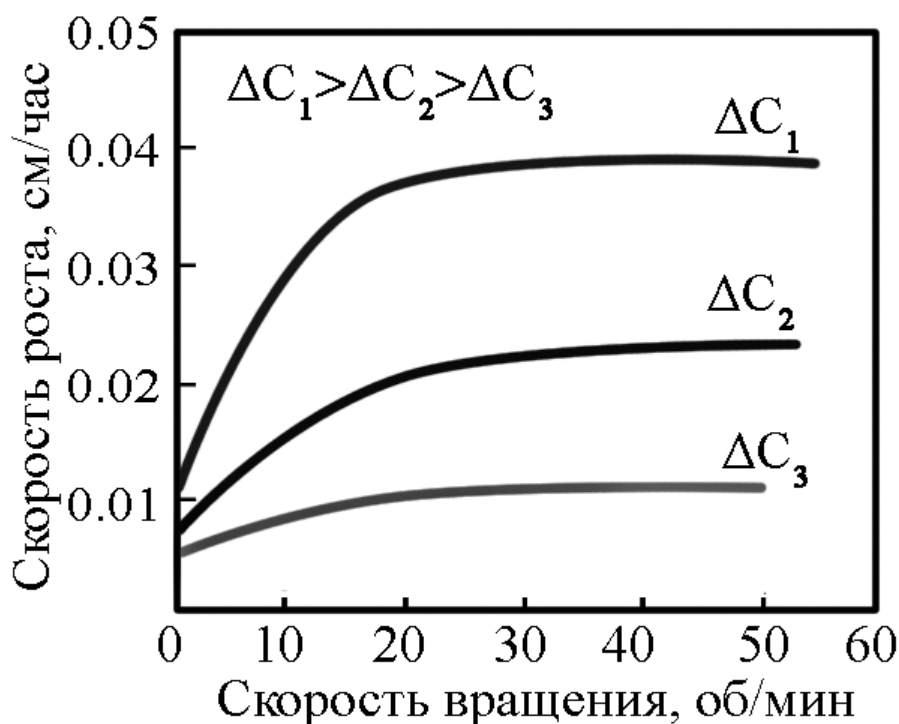


Рис. 76. Влияние скорости перемешивания раствора на скорость роста кристалла - при разном пересыщении раствора.

Методы перемешивания наиболее разработаны для выращивания из водных растворов. Чаще всего применяют перемешивание раствора под растущим кристаллом при помощи магнитной мешалки, перемешивание раствора над растущим кристаллом посредством лопастной мешалки - с односторонним или реверсивным вращением, одностороннее или реверсивное вращение самого кристалла, и, наконец, перемешивание раствора при помощи центробежной помпы (Рис.77).

предотвращает появление паразитов. Самая низкая - в центре поверхности расплава, там, где опущена затравка (Рис.32.).

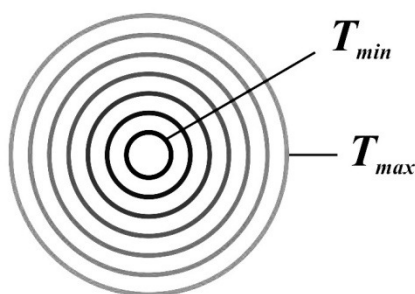


Рис. 32. Изотермы в тигле с расплавом (вид сверху)

Однако не удастся достичь симметрии теплового поля. По мере того, как кристалл растет и увеличивается в диаметре, асимметрия теплового поля начинает сильно сказываться. Кристалл быстрее растет в более холодную сторону, в сторону с большим температурным градиентом. Эта часть кристалла содержит больше примесей и дефектов. При вращении кристалла это создает внутри кристалла своеобразную спираль, обогащенную примесями. Шаг этой спирали зависит от скорости подъема и скорости вращения кристалла. Чем больше скорость вращения кристалла, тем менее заметна спираль.

При сравнительно медленном вращении (2-10 об/мин) движение потоков в расплаве в значительной мере обязано тепловому перемешиванию. При быстром вращении кристалла (≥ 20 об/мин) движение потоков в расплаве определяется преимущественно механическим перемешиванием. Интенсивное перемешивание снижает радиальные температурные градиенты, которые могут вызвать неправильный (боковой) рост кристалла при выращивании без вращения.

4.4 Форма кристалла, выращенного по методу Чохральского

При вытягивании из расплава монокристалл не ограничен стенками контейнера, как при выращивании, например, по методу Бриджмана. Поэтому здесь особенно четко сказывается противоположное влияние теплового и кристаллографического факторов. Под влиянием кристаллографического фактора кристалл пытается ограничиться гранями с наименьшими значениями поверхностей энергии (принадлежащими равновесной форме).

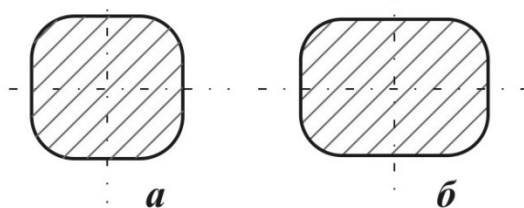


Рис.33. Поперечное сечение кристалла с нулевой (а) и 90°-ной ориентацией (б)

Напротив, тепловой фактор стремится придать Фронту кристаллизации сферическую форму, соответствующую изотерме кристаллизации, придать растущему кристаллу форму круглого цилиндра.

Это противоречивое влияние сказывается прежде всего на форме поперечного сечения кристалла (Рис.33).

На поверхности выращенного кристалла заметна своеобразная "насечка". Это - грани, которыми стремится ограничиться растущий кристалл (Рис. 34).

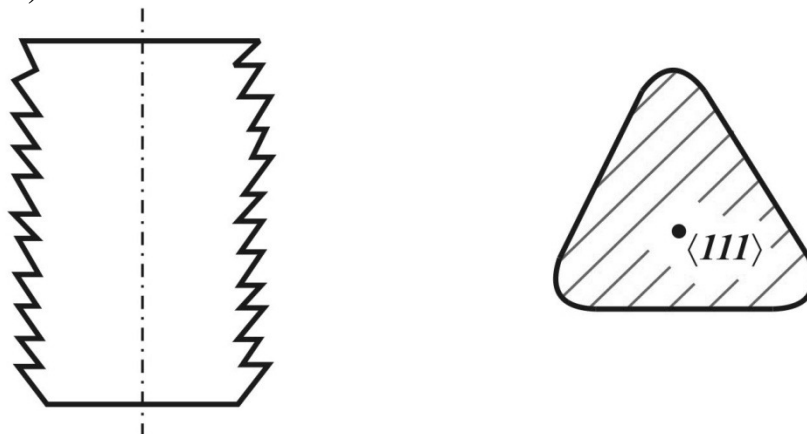


Рис. 34. Грани октаэдра, образующиеся на поверхности кристалла с алмазоподобной решеткой. Ось роста - $\langle 111 \rangle$

4.5 Регулирование распределения примесей по длине кристалла

Выращивая монокристалл, обычно стремятся как можно более равномерно распределить легирующую примесь по длине и сечению кристалла. Коэффициент распределения большинства легирующих примесей меньше единицы. Поэтому по мере роста кристалла расплав обогащается примесью. Это предопределяет неравномерное распределение примесей вдоль оси кристалла и, как следствие - изменение свойств (например, удельного сопротивления). Чем больше объем кристалла по сравнению с объемом оставшегося расплава, тем заметнее эта неравномерность (как и следует из уравнения распределения примеси при направленной кристаллизации). Поэтому самый простой прием для получения сравнительно равномерного распределения примеси вдоль кристалла заключается в том, чтобы объем расплава в тигле значительно (примерно в 10 раз) превышал объем выращенного кристалла. Однако этот прием снижает производительность установки.

Целесообразнее (хотя и значительно сложнее) непрерывно изменять в процессе выращивания эффективный коэффициент распределения примеси, используя его зависимость от скорости вытягивания или вращения растущего кристалла. Ускорение вращения кристалла

и затем сменяется токами растворения - раствор становится ненасыщенный и начинается растворение кристалла. Отмечая момент прекращения движения концентрационных потоков, можно довольно точно определить температуру насыщения раствора данной концентрации, особенно если наблюдать на экране теневое изображение концентрационных потоков.

Верхняя часть кристалла, растущего в статическом режиме, находится в невыгодном положении - она омывается менее пересыщенным, истощенным раствором и поэтому растет медленнее. В результате здесь часто образуются каверны, а благодаря более быстрому тангенциальному росту периферийных участков обращенной вверх грани - щелевидные включения маточного раствора (Рис.74).

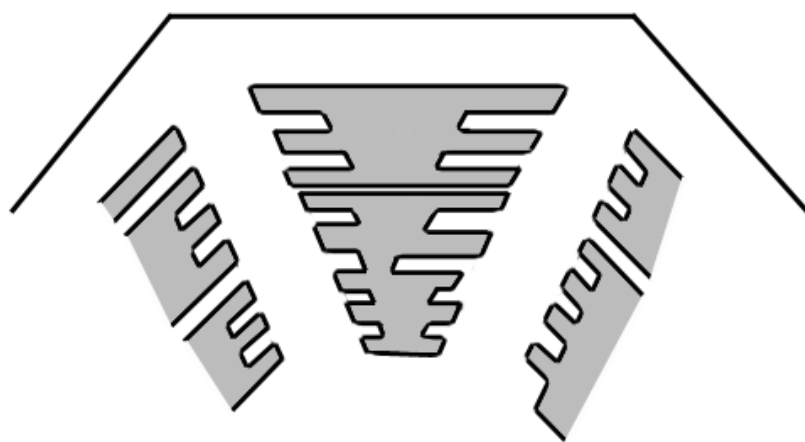


Рис. 74. Образование щелевидных включений маточного раствора в растущем из раствора кристалле.

Поверхность кристалла, обращенная к дну кристаллизатора, также страдает от недостатка питания, и становится воронкообразной (Рис. 75).

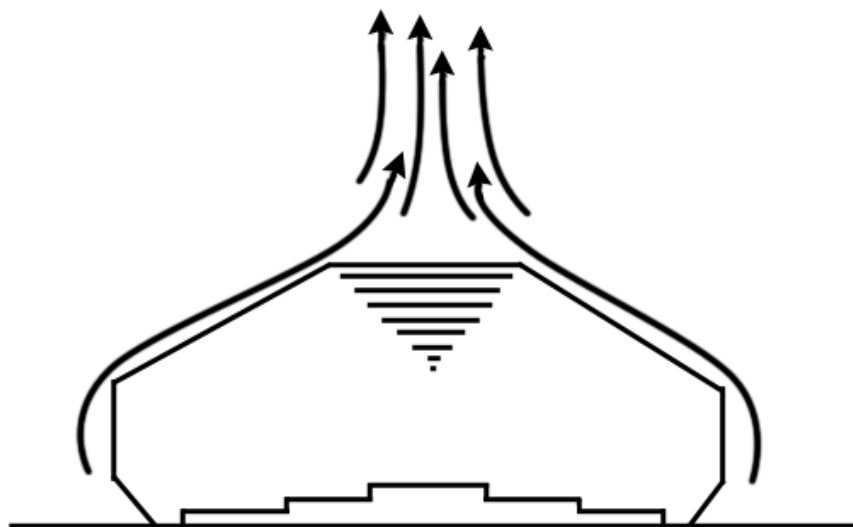


Рис. 75. Воронкообразная нижняя поверхность кристалла, обращенная к дну кристаллизатора

Скорость роста кристалла dn/dt определяется переносом вещества сквозь диффузионный слой:

$$\frac{dn}{d\tau} = S \frac{D}{d} (C - C_i)$$

где S - поверхность кристалла;

D - коэффициент диффузии.

К сожалению, истинное значение C_i определить трудно (или даже невозможно). Поэтому пользуются формулой

$$\frac{dn}{d\tau} = kS(C - C_0)$$

где k - общий коэффициент массопередачи.

Если при выращивании отсутствует какое-либо механическое перемешивание раствора (хотя бы за счет вращения кристалла), рост кристалла происходит в статическом режиме. Перенос вещества в этом случае осуществляется за счет конвекции или диффузии. Над кристаллом, растущим в прозрачном кристаллизаторе, нетрудно заметить восходящие токи роста - это всплывает раствор, отдавший часть растворенного вещества кристаллу и ставший менее пересыщенным (Рис. 73).

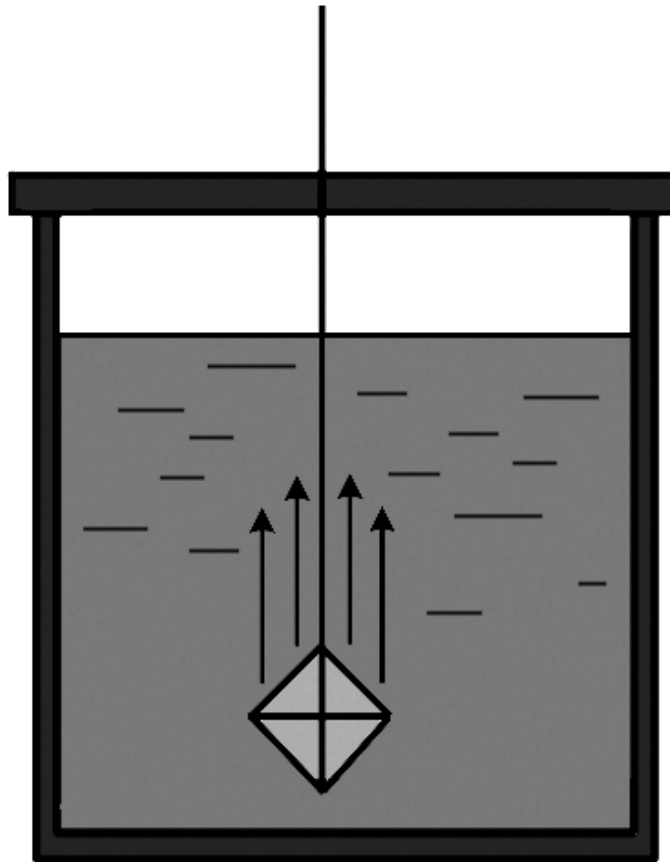


Рис. 73. Восходящие токи роста над кристаллом, растущим в растворе

При повышении температуры движение токов роста прекращается

способствует перемешиванию примеси в расплаве, благодаря чему коэффициент распределения приближается к равновесному значению (Рис.35). Напротив, при ускорении подъема (а, стало быть, и роста) кристалла эффективный коэффициент распределения все больше отклоняется от равновесного.

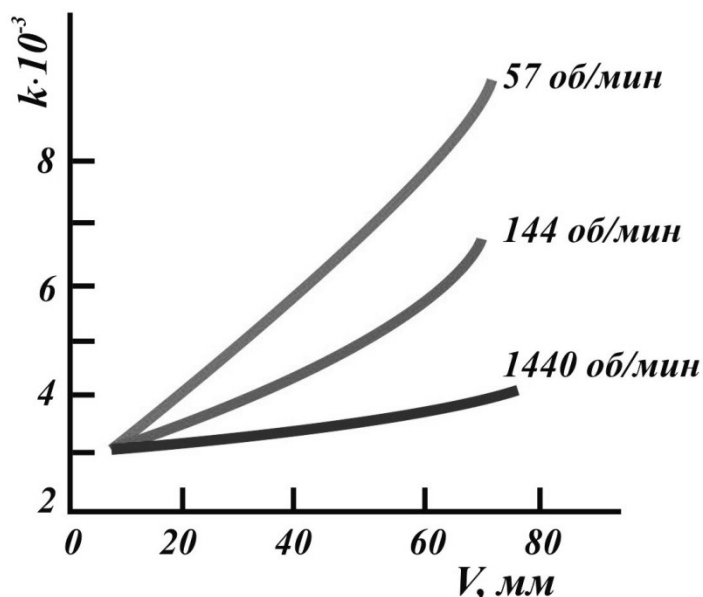


Рис.35. Зависимость коэффициента распределения сурьмы от скорости роста кристалла германия при различных скоростях вращения затравки

Если скорость вытягивания кристалла замедлять (или ускорять вращение затравки), то одновременно с возрастанием концентрации примеси в расплаве будет уменьшаться коэффициент распределения, и концентрация примеси по длине кристалла окажется одинаковой, если по окончании выращивания в тигле останется еще достаточно большое количество расплава.

4.6 Некоторые особые случаи применения метода Чохральского

1. Выращивание кристалла из частично расплавленного образца

Высокочастотным или электроннолучевым нагревом расплавляют верхнюю часть слитка. Затравку погружают в расплав и затем медленно поднимают, "вытягивая" кристалл (Рис.36). По мере роста кристалла слиток медленно поднимают с таким расчетом, чтобы положение зоны кристаллизации оставалось постоянным. Таким образом, были получены, например, кристаллы кремния диаметром до 2 см.

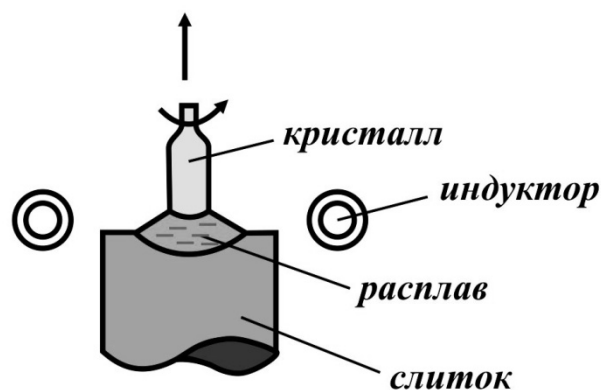


Рис.36. Выращивание кристалла методом Чохральского из частично расплавленного образца.

Метод полностью устраняет какое-либо загрязнение кристалла, поскольку тигель как таковой отсутствует.

По существу, это - своеобразный вариант вертикальной бестигельной зонной плавки (см.ниже).

2. Выращивание кристаллов с очень малой плотностью дислокаций (метод Дэша).

Одна из главных причин образования дислокаций - так называемое прорастание дислокаций из затравки в растущий на ней кристалл (см.ниже). Поэтому для выращивания совершенных кристаллов необходимо удалить дислокации, первоначально существовавшие в затравке. На подставку из кремния помещали маленькую таблетку кремния и расплавляли ее индукционным нагревом, чтобы избежать загрязнения (Рис.37). Используя весьма совершенную и притом тонкую затравку, ориентированную в направлении $\langle 111 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$, Дэш удалил дислокации, перешедшие из затравки в растущий кристалл, заставив их "выползи" на поверхность. Для этого Дэш выращивал кристаллы на тонкой затравке, сохраняя на первом сантиметре длины кристалла малый диаметр. Это достигалось выращиванием с большой начальной скоростью роста (3 см/мин.). При этом чисто краевые дислокации удалось полностью вывести из кристалла. Возможность удаления винтовых дислокаций зависит от кристаллографической ориентации затравки.

Дэш показал, что бездислокационные кристаллы можно вырастить и из затравки, содержащей дислокации, но для этого ее нужно ориентировать так, чтобы плоскость наименьшего скольжения (111) или (100) составляли как можно больший угол с осью роста. При такой ориентации снижается вероятность пересечения границы раздела дислокациями, генерируемыми термическими напряжениями. При этом

Метод кристаллизации в условиях температурного градиента оказывается эффективным при значительном ТКР, даже если растворимость относительно невелика.

Как правило, ТКР представляющий собою, в сущности, первую производную от концентрации по температуре dC/dt часто выражают в г/град.100 г растворителя, что весьма удобно для практических расчетов процесса кристаллизации. Очевидно, что при такой размерности ТКР вещества, обладающие невысокой растворимостью формально будут неизбежно обладать и малым ТКР.

Тем не менее относительное изменение их растворимости может оказаться весьма значительным (например, при гидротермальном синтезе кристаллов), что и оправдывает применение метода температурного градиента.

Как правило, выращивание из раствора ведут на готовой затравке, но иногда, особенно при кристаллизации из раствора в расплаве, пользуются методом спонтанной кристаллизации. В этом последнем случае желательно иметь достаточно емкий кристаллизатор - это увеличивает вероятность образования зародышей и тем самым позволяет начать процесс кристаллизации при меньшем переохлаждении; в результате критический радиус зародыша оказывается достаточно большим и опасность возникновения паразитных зародышей уменьшается.

В непосредственной близости от поверхности растущего кристалла находится неподвижный слой раствора, сквозь который вещество переносится к поверхности растущего кристалла только в результате диффузии - так называемый диффузионный слой. Концентрация пересыщенного раствора C в этом слое, имеющем толщину d , уменьшается до некоторой величины C_i , превышающей, однако, концентрацию насыщенного раствора C_o (Рис.72).

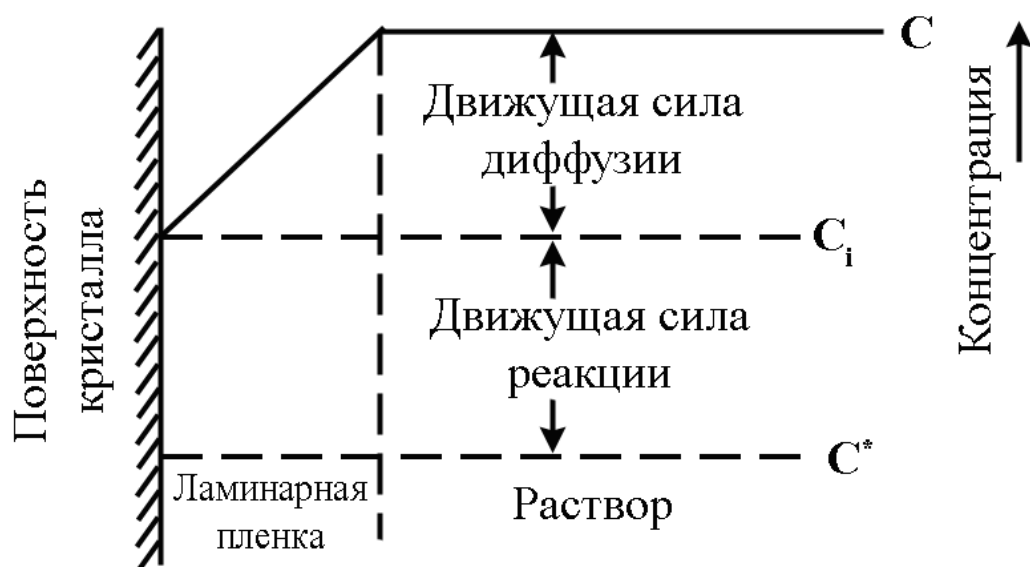


Рис. 72. Схема движущих сил процесса кристаллизации из раствора

У большинства веществ растворимость с повышением температуры увеличивается, причем температурный коэффициент растворимости больше у веществ с большей теплотой (энтальпией) растворения (Рис.70).

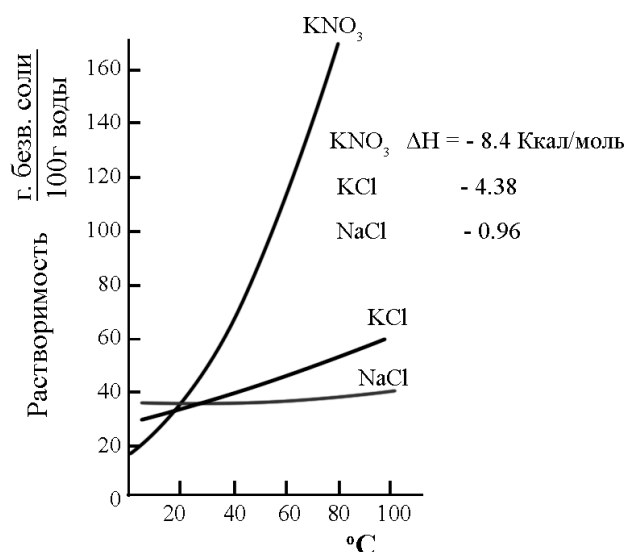


Рис.70. Температурная зависимость растворимости веществ с разной теплотой растворения

Очевидно, что при кристаллизации веществ со значительной растворимостью и высоким температурным коэффициентом растворимости (ТКР) наиболее эффективным методом создания пересыщения является переохлаждение раствора (Рис.71-а), а для веществ со средней или малой растворимостью и небольшим ТКР - метод испарения растворителя (Рис.71-б).

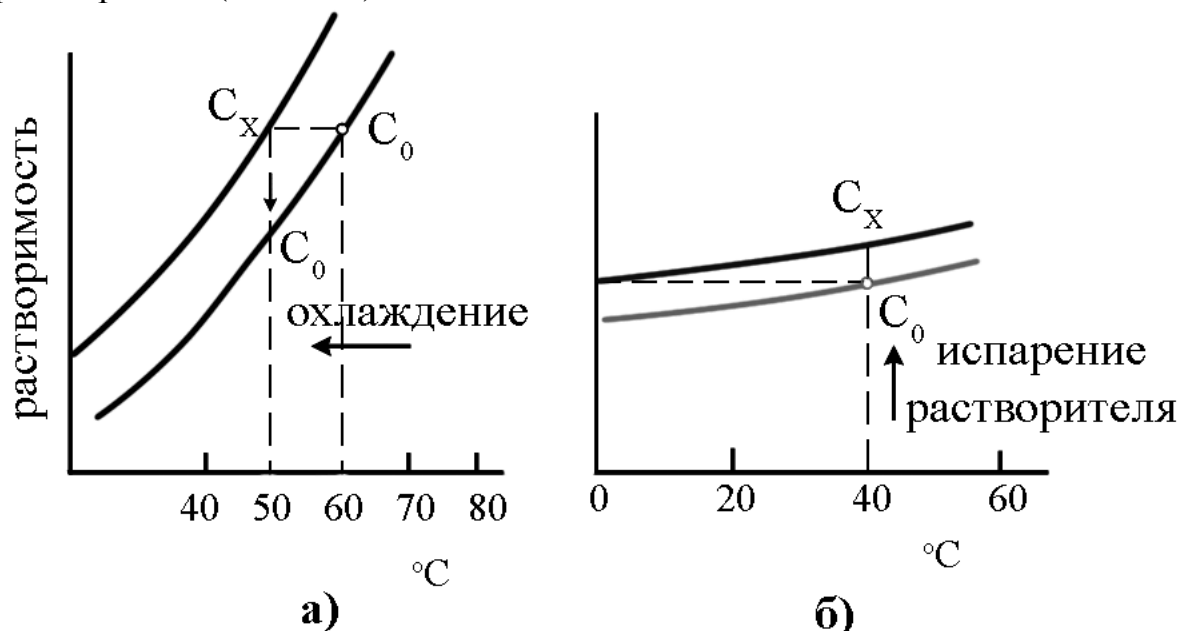


Рис. 71. Выбор метода выращивания кристаллов из раствора на основе диаграммы «температура-растворимость»;

а) предпочтителен метод охлаждения раствора;

б) предпочтителен метод испарения растворителя.

становится возможным выход дислокаций на поверхность кристалла, чему способствует наличие избыточных вакансий.

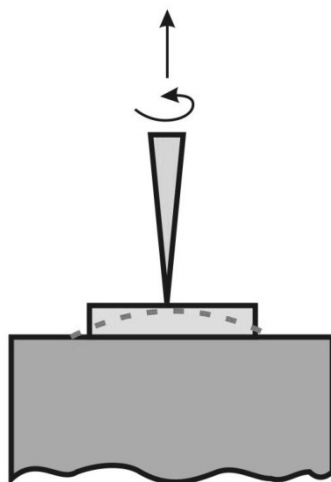


Рис.37. Выращивание бездислокационных кристаллов методом Дэша

3. Получение однородных кристаллов путем поддержания постоянного уровня расплава.

Непрерывное понижение уровня расплава, происходящее при вытягивании кристалла из расплава, находящегося в обычном тигле, меняет условия роста кристалла и, вообще говоря, отрицательно сказывается на его качестве. Чтобы уменьшить влияние этого обстоятельства, стремятся выращивать кристалл, используя достаточно емкие тигли, объем расплава в которых значительно превосходит объем выращенного кристалла. Другой, хотя и малораспространенный из-за конструктивных неудобств прием заключается в использовании двух тиглей, соединенных наподобие сообщающихся сосудов (Рис.38).

Из левого тигля вытягивают монокристалл, в правый тигель медленно опускается поликристаллический образец, который плавится и пополняет объем расплава, поддерживая зеркало расплава в левом тигле на постоянном уровне.

Следует заметить, однако, что при $k < 1$ концентрация примесей в расплаве (а стало быть, и в растущем кристалле) будет непрерывно возрастать. Для того чтобы этого не случилось, содержание примесей в поликристаллическом материале должно быть меньше, чем в расплаве.

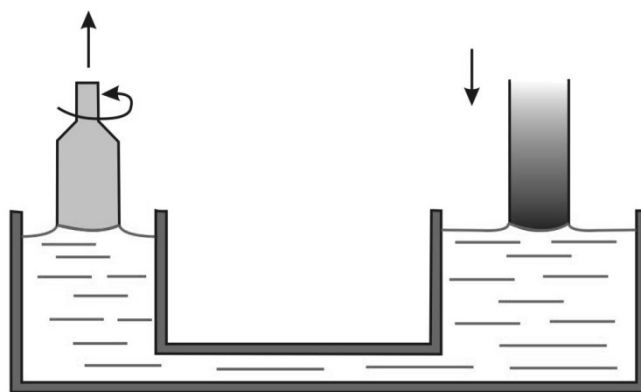


Рис. 38. Выращивание монокристалла методом Чохральского при поддержании постоянного уровня расплава

В сущности, указанный метод также представляет собой своеобразный вариант зонной плавки (см.ниже).

4. Выращивание монокристаллов соединений, диссоциирующих при нагревании.

Все неорганические соединения при плавлении становятся нестехиометричными. Это обусловливается различием энергии образования катионных и анионных вакансий. Так, например, хлористый натрий при нагревании теряет часть ионов хлора и становится нестехиометричным. Особые трудности в этом отношении возникают при выращивании соединений, разлагающихся при плавлении. К их числу относятся соединения типа $A^{II}B^{VI}$ (ZnS, ZnSe и т.п) и $A^{III}B^V$ (GaAs, GaP, InP и др.), кристаллы которых обладают полупроводниковыми свойствами. При температуре плавления упругость паров летучего компонента (мышьяка) над расплавами InAs и GaAs равна примерно 0,3 и 0,9 атм, соответственно, а давление паров фосфора над расплавом InP достигает 60 атм. Для подавления диссоциации кристаллизацию ведут в замкнутой системе, где стехиометрический расплав находится в равновесия с насыщенным паром летучего компонента. Температура внутренней поверхности рабочего пространства должна быть достаточно высокой для предотвращения конденсации летучего компонента. Среди возможных вариантов конструктивного решения следует отметить установки с магнитным приводом и галлиевым затвором (Рис.39). Графитовый тигель с находящимся в нем расплавом нагревается токами высокой частоты, а вся остальная часть установки (выполненной из кварцевого стекла) - нагревателями сопротивления. В первом случае подъем и вращение штока с затравкой осуществляется внешними магнитами; в верхнюю часть штока впаян магнитный сердечник из сплава с высокой температурой Кюри.

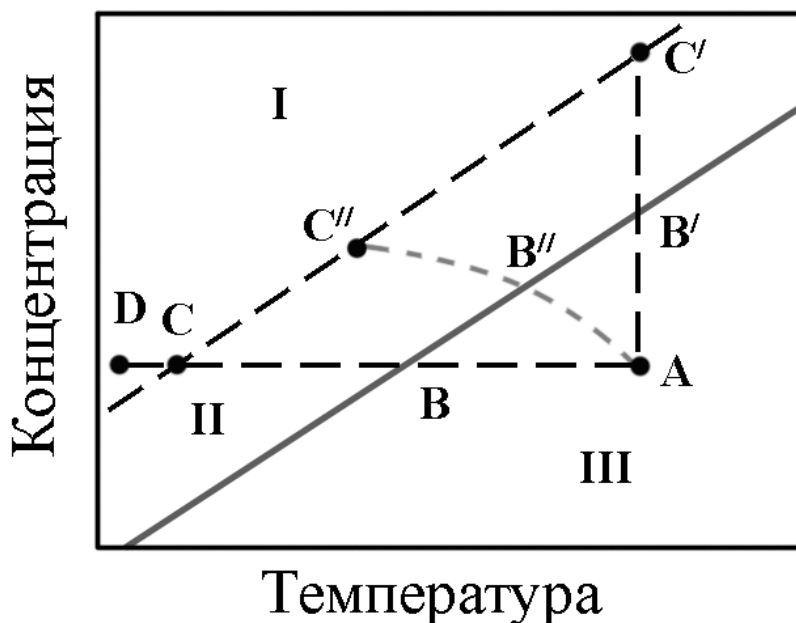


Рис. 69. Диаграмма «концентрация-температура»: I-лабильная; II-метастабильная; III-стабильная области.

В метастабильной области - между кривыми растворимости и пересыщения спонтанная кристаллизация невероятна. Однако, если в метастабильный раствор поместить затравку, рост кристаллов становится возможным. Чем шире метастабильная область, тем легче раствор переносит переохлаждение без образования «паразитов», тем более благоприятные условия создаются для выращивания монокристаллов. Поэтому те или иные факторы, расширяющие метастабильную область (например, определенное изменение химического состава раствора) оказывают положительное влияние на качество растущего кристалла.

В лабильной области спонтанная кристаллизация вероятна, но не является неизбежной.

Если раствор, представленный точкой А (Рис. 69), охлаждается без испарения растворителя (линия АВС), то спонтанная кристаллизация не произойдет до тех пор, пока не будут достигнуты условия, представленные точкой С. В этой точке кристаллизация может происходить спонтанно, либо ее можно вызвать затравкой, перемешивание) и т.п. воздействиями. Для начала кристаллизации может потребоваться дальнейшее переохлаждение до некоторой точки Д. Хотя в лабильной зоне склонность к кристаллизации увеличивается, раствор в результате охлаждения может стать настолько вязким, что произойдет переход в стеклообразное состояние.

Пересыщение может достигаться также при испарении из раствора некоторого количества растворителя. Линия А'В'-С' представляет этот процесс, осуществляемый при постоянной температуре.

Процесс одновременного охлаждения и испарения представлен линией АВ''С''.

6 ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

Выращивая кристаллы из растворов, в качестве растворителя чаще всего применяют воду - при нормальном или повышенном давлении. В последнем случае процесс ведут в автоклаве при достаточно высокой температуре, а растворителем служит разбавленный щелочной, хлоридно-щелочной или какой-либо другой раствор. Этот метод приходится применять для выращивания кристаллов веществ, растворимость которых в воде при температуре ниже 100° невелика, но быстро возрастает при повышении температуры и добавлении в воду определенных реактивов.

Для выращивания нерастворимых в воде кристаллов органических соединений применяют органические растворители (ацетон, толуол, бензин и т.п.). К сожалению, все эти растворители обычно летучи, токсичны, горючи и даже взрывоопасны, что вынуждает принимать серьезные предосторожности при работе с ними. Кроме того, они оказывают разрушающее воздействие на резиновые и пластмассовые детали кристаллизационных аппаратов.

Наконец, кристаллы веществ, нерастворимых в воде и органических жидкостях, можно выращивать, используя в качестве растворителя расплавленные соли или металлы. В этом случае процесс идет обычно при сравнительно высокой (примерно 500-1300°С) температуре.

Необходимым условием роста кристалла из раствора является создание пересыщения. Если исключить из рассмотрения такие сравнительно редкие способы выращивания кристаллов, как использование медленно протекающих химических реакций, электролиз и кристаллизацию в результате изменения рН раствора, то основные способы создания пересыщения сводятся к трем наиболее распространенным методам кристаллизации из растворов:

1. Кристаллизация за счет испарения растворителя.
2. Кристаллизация в результате понижения температуры раствора.
3. Кристаллизация при наличии в системе температурного градиента.

Выбор метода кристаллизации определяется диаграммой С - Т (концентрация - температура) - Рис. 69.

Стабильная область четко определена, нестабильная и лабильная меняются в зависимости от ряда факторов.

В стабильной области (ненасыщенные растворы) кристаллизация невозможна.

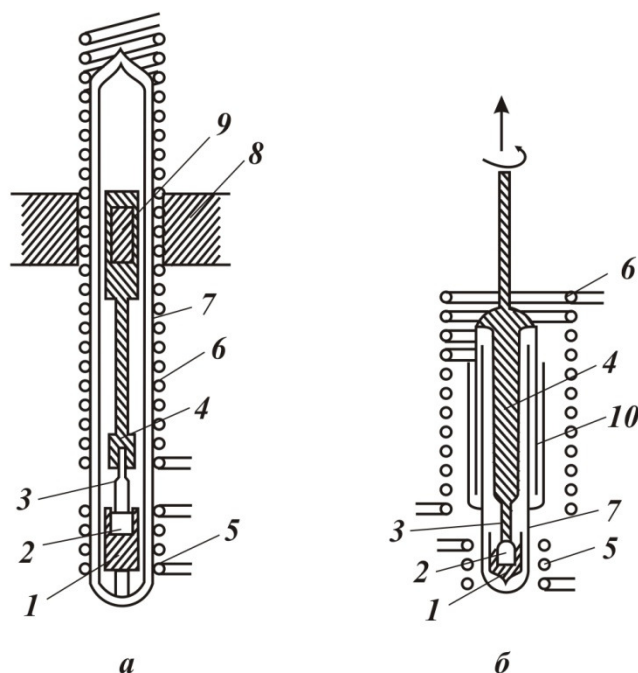


Рис.39. Принципиальные схемы установок для вытягивания кристаллов GaAs из расплава:

а) с магнитным приводом,

б) с галлиевым затвором;

1 - графитовый тигель;

2 - расплав;

3 - затравка;

4 - шток;

5 - высокочастотный нагреватель;

6 - нагреватель сопротивления;

7 - кварцевая ампула;

8 - магнит;

9 - магнитный сердечник;

10 - галлиевый затвор

Второй вариант предусматривает изоляцию рабочего пространства от внешней среды (инертный газ или вакуум) галлиевым гидравлическим затвором (Рис.39-б). В обоих случаях не должно быть каких-либо металлических деталей, находящихся в контакте с агрессивным паром летучего компонента.

4-а. Выращивание кристаллов соединений, диссоциирующих при нагревании методом Чохральского из-под флюса.

При температуре плавления упругость паров мышьяка над расплавами InAs и GaAs равна 0.3 и 1.0 атм, соответственно. Применение инертного флюса (B_2O_3 , $BaCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2 + KCl$) покрывающего поверхность расплава (Рис.40), позволяет выращивать кристаллы арсенидов индия и галлия в обычных установках Чохральского,

используемых для выращивания германия. Для предотвращения разложения соединения над слоем флюса создают давление инертного газа, превышающее равновесное давление паров мышьяка.

Оксид бора, растворяя следы окислов и возможные примеси, способствует очистке полупроводникового соединения.

Указанный метод можно применять и для выращивания кристаллов веществ, окисляющихся на воздухе особенно при высокой температуре. Так, например монокристаллы алюминия можно выращивать методом Чохральского, используя в качестве флюса смесь $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (50% мол.), температура плавления которой составляет 640°C .

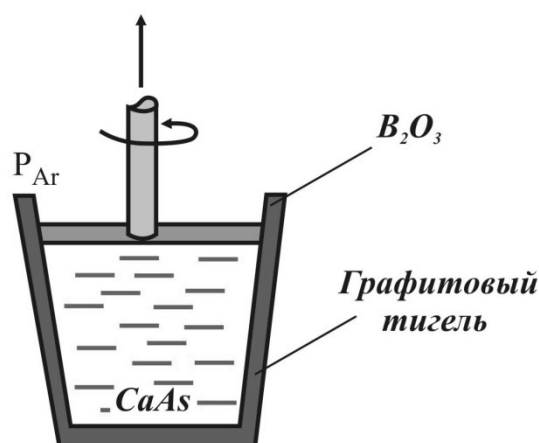


Рис.40. Выращивание монокристаллов GaAs из-под флюса.

Совершенно очевидно, что флюс должен быть более легкоплавким и более легким, чем кристаллизующее вещество, и вместе с тем не реагировать с ним и не оказывать на него заметного растворяющего действия.

5. Вытягивание кристаллов в вакууме.

Этот метод устраняет вредное влияние газов, которые могут находиться в растворенном состоянии в расплаве и оттуда переходить в растущий кристалл. Так, например, в кристаллах кремния и германия могут присутствовать водород или кислород. Последний вызывает сильное изменение электрических свойств кремния и германия.

Выращивание полупроводниковых кристаллов часто проводят в атмосфере инертного газа, например, гелия, аргона и т.п. Однако инертные газы могут содержать следы примесей, вредных для полупроводниковых кристаллов. Вакуумная техника практически полностью устраняет этот возможный источник загрязнения расплава.

6. Применение стартового подогрева для выращивания кристаллов с высокочастотным нагревом из керамических тиглей.

Замена платиновых тиглей менее дефицитными и к тому же более

При отсутствии дислокаций вакансии могут образовывать мельчайшие гроздья. Атомы примесей оседают на гроздьях вакансий.

5.14 Условия, необходимые для выращивания высококачественных монокристаллов

Хороший монокристалл обладает совершенной макро- и микро-структурой.

Совершенство в макромасштабе предполагает отсутствие случайных зерен, двойниковых границ и вообще любых границ с большой угловой разориентацией.

Совершенство в микромасштабе означает отсутствие дислокаций и таких точечных дефектов, как вакансии и чужеродные атомы.

Образование макро- и микродефектов - явления взаимно связанные. Поэтому многие условия, необходимые для достижения совершенства в макро- и микромасштабе - совпадают.

Комплекс мероприятий для подавления случайных, паразитных зародышей.

1. Исходный материал должен быть чистым, насколько это возможно. Например, высококачественные кристаллы аценафтена (обладающие пьезоэлектрическими свойствами) удастся вырастить методом Стокбаргера только после дополнительной очистки исходного реактива марки «ч». При использовании неочищенного реактива марки «ч» кристаллы обладают грязно-желтой окраской и рост их сильно затруднен. Аналогичное явление наблюдается при выращивании корунда, флюорита, шеелита, кварца и т.д. Кроме того, возникающее при наличии примеси концентрационное переохлаждение ведет к возникновению дефектов.
2. Необходимо свести к минимуму объем переохлажденного расплава близ фронта кристаллизации. Для этого в расплаве должен существовать резкий перепад температуры,
3. Скорость роста должна быть достаточно малой.
4. Создание заданной атмосферы (вакуум, восстановительная или инертная атмосфера, фторирующая атмосфера при выращивании кристаллов типа флюорита и т.д.).
5. Правильный выбор материала тигля, не разъедаемого и не смачиваемого расплавом. Попадание посторонних частиц (окислов, кусочков огнеупорного тигля и пр.) и возникновение напряжений на поверхности раздела или вблизи нее ведет к возникновению зародышей и других дефектов.
6. Фронт кристаллизации должен быть плоским или слегка выпуклым.

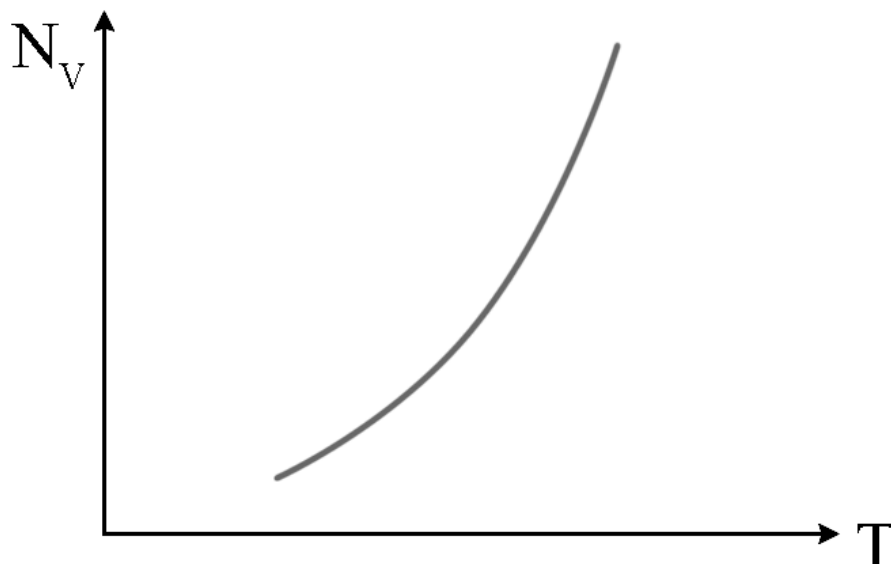


Рис.68. Зависимость равновесной концентрации вакансий от температуры

Существует предположение (Франк, Звитц, Круссард и др.), что избыточные вакансии собираются в скопления, имеющие форму плоских дисков. После того как такой диск образовался, он служит оттоком для других вакансий. Следовательно, при понижении температуры размеры диска увеличиваются. По достижении некоторых критических размеров диск распадается с образованием кольца дислокаций (пары дислокаций противоположного знака), которое может расти дальше посредством механизма переползания дислокаций.

К сожалению, эта остроумная гипотеза, по-видимому, не выдерживает количественной проверки, предпринятой Шуком и Тиллером. Рассчитав концентрацию избыточных вакансий, необходимую для образования и роста петель, и зависимость скорости переползания дислокаций от степени пересыщения вакансиями, они пришли к заключению, что если избыточные вакансии полностью удаляются путем расширения дислокационных петель, то скорость переползания петель по направлению к поверхности раздела при равновесной температуре будет меньше скорости перемещения самой поверхности раздела (10^{-2} - 10^{-3} см/сек). Следовательно, петли никогда не смогут догнать продвигающийся вперед фронт кристаллизации.

Каким же образом удаляется избыточное количество вакансий во время охлаждения кристалла?

Некоторое количество вакансий (зависящее от градиента температуры в кристалле и скорости роста) будет исчезать на поверхности, кристалла и на фронте кристаллизации (вакансии диффундируют обратно к поверхности раздела кристалл-расплав и там участвуют в равновесной концентрации).

Часть вакансий поглощается переползающими дислокациями.

тугоплавкими керамическими тиглями из окислов алюминия, циркония и т.д. в принципе весьма желательна. Однако, если в этом случае применять внешний обогрев нагревателями сопротивления, тигель оказывается нагретым сильнее расплава, и это усиливает и без того имеющий место процесс растворения тигля в расплаве; загрязнение расплава отрицательно сказывается на качестве выращиваемого кристалла. Этот нежелательный эффект резко уменьшается, если использовать нагреватель сопротивления только для стартового нагрева; электропроводность разогретого материала возрастает и, выключив или убрав нагреватель сопротивления, дальнейший нагрев, плавку и выращивание кристалла проводят с использованием обычного высокочастотного нагрева. Тигель в этом случае имеет более низкую температуру, чем расплав, и его коррозия резко уменьшается. Поскольку растворение керамики идёт в первую очередь по границам зёрен, следует использовать плотные, крупнокристаллические огнеупорные тигли.

7. Плавка в гарниссаже.

При выращивании кристаллов тугоплавких окислов методом Чохральского проблема контейнера становится особенно острой. Однако её можно обойти довольно остроумным способом, предложенным в Физическом институте АН СССР. В контейнер наряду с подлежащим плавке окислом помещают порошок соответствующего металла. Это позволяет разогреть загрузку до плавления высокочастотным индуктором, а металл в процессе этого нагрева превращается в окисел. Рис.41.

Благодаря наружному охлаждению у стенок контейнера образуется плотно спёкшийся слой окисла гарниссаж, который защищает контейнер от воздействия расплава.

Если применяется керамический контейнер, он должен быть в идеале изготовлен из того же самого окисла, кристалл которого выращивается.

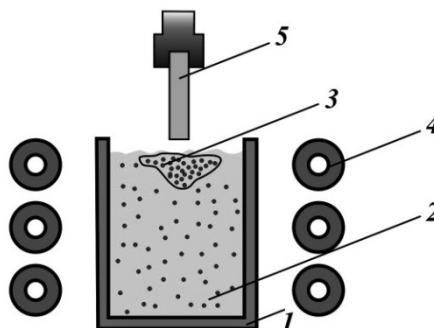


Рис.41. Плавка в гарниссаже.

1. Тигель; 2. Окисел; 3. Металлический порошок; 4. Индуктор; 5. Затравочный кристалл, укрепленный в штоке вытягивающего механизма.

4.7 Достоинства метода Чохральского:

1. Возможность наблюдать за растущим кристаллом и поверхностью расплава, позволяющая в любой момент прекратить выращивание кристалла или повторить вытягивание снова, если началась побочная кристаллизация. Процесс хорошо поддается регулировке: изменяя скорость вытягивания, можно непосредственно управлять линейной скоростью роста кристалла.

2. Доступность поверхности расплава, позволяющая в нужный момент вводить легирующие добавки и размешивать их в расплаве во время выращивания (Рис.42).

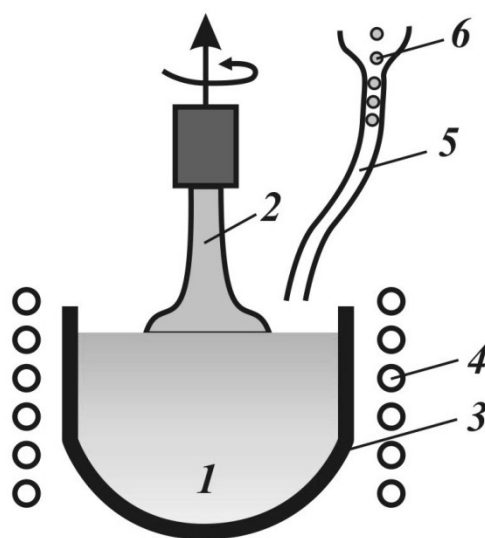


Рис.42. Введение легирующих добавок во время роста кристалла.

1 - Расплав; 2 - Растущий кристалл; 3 - Тигель; 4 -

Нагреватель; 5 - Лигатурница; 6 - Таблетки легирующих добавок.

3. Отсутствие контакта кристалла и фронта кристаллизации с контейнером резко уменьшает возможность загрязнения растущего кристалла и его механическую деформацию, возникающую при охлаждении в тигле. Например, кристаллы кремния получают вытягиванием из расплава, находящегося в тигле из плавленного кварца, хотя расплавленный кремний очень хорошо смачивает стенки тигля и даже реагирует с ним.
4. Фронт кристаллизации не соприкасается со стенкой; это позволяет избежать образования побочных зародышей, которые могут возникнуть у стенок тигля. Тепловой поток направлен от стенок тигля в расплав, в расплаве - к фронту кристаллизации и оттуда - в растущую часть кристалла; скорость роста монокристалла

защемление тонких прослоек расплава, кристаллизация которого происходит, как правило, с изменением объема. Это также вызывает образование дислокаций. К тому же прослойки незатвердевшего еще расплава между ветвями дендрита обязательно обогащены примесями (при $k < 1$), которые, как уже сказано, служат причиной образования дислокаций.

Имеются и другие причины аналогичного характера, вызывающие образование дислокаций. Рост реального кристалла происходит посредством присоединения не только отдельных атомов (молекул), но и целых комплексов - дозародышей. Такие комплексы могут присоединяться даже тогда, когда между ними и поверхностью растущего кристалла нет точного соответствия, что приводит к возникновению дислокаций. Возможно, что дислокации образуются также при срастании двух зародышей.

Резкое изменение условий роста всегда сопровождается образованием дислокаций. Поверхность растущего кристалла не всегда бывает плоской. Вследствие местного переохлаждения и неравномерной скорости роста на поверхности могут образоваться выступы, которые при слиянии захватывают дефекты.

5. Образование дислокаций в результате распада скоплений вакансий.

При выращивании из расплава в кристалле существует температурный градиент. На контакте с расплавом кристалл имеет температуру, близкую к температуре плавления. По мере удаления от фронта кристаллизации температура кристалла понижается; температурный градиент обычно параллелен направлению роста.

Равновесная концентрация вакансий в кристалле экспоненциально зависит от температуры и поэтому достигает максимума близ фронта кристаллизации (Рис.68). По мере охлаждения количество вакансий в кристалле все больше отклоняется от равновесного значения.

результате возникают напряжения, которые, достигнув достаточной величины, снимаются благодаря образованию дислокаций.

Наличие примеси может вызвать концентрационное переохлаждение, в результате которого образуется ячеистая субструктура (см. выше). Границы ячеек представляют собой ряды дислокаций (Рис.67).

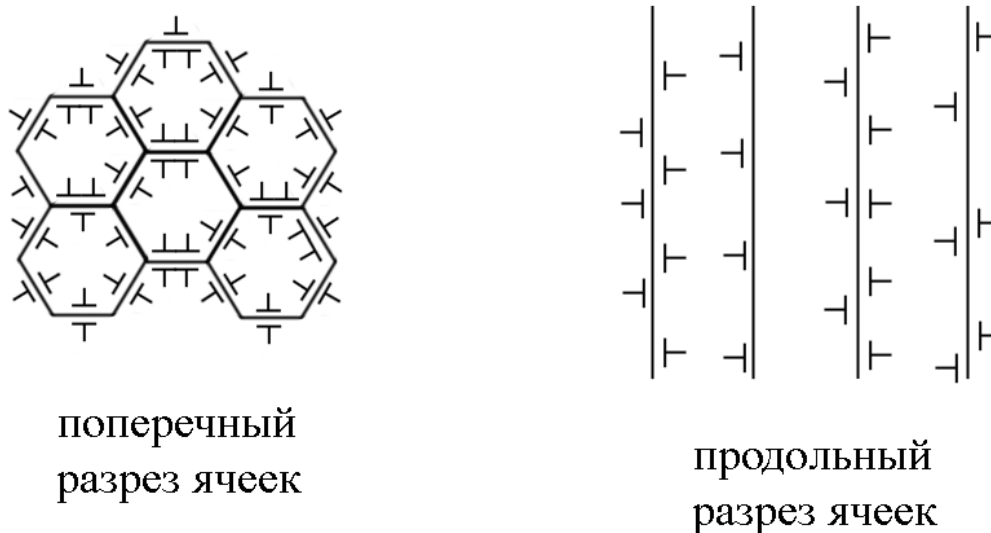


Рис.67. Образование дислокаций при концентрационном переохлаждении

Постепенное обогащение растущего кристалла примесями сопровождается постепенным увеличением плотности дислокаций. Образование ячеистой субструктуры сопровождается резким повышением плотности дислокаций. Так, например, в нижней части кристаллов кремния, легированных висмутом, плотность дислокаций возрастает скачкообразно от 10^3 до 10^6 - 10^7 см⁻².

Эта причина появления дислокаций является настолько «веской», что вызывает появление дислокаций при самых, казалось бы, благоприятных условиях роста. Так, Дэш установил, что в окрестности нитей, образующихся на острых концах монокристаллов кремния (затвердевшая последняя порция расплава), где концентрация примесей максимальна, все-таки происходит генерация дислокаций.

Наконец, вращение в кристалл микровключений посторонних фаз вызывает образование множества дислокаций.

4. Образование дислокаций при дендритном росте.

Дендритный рост кристаллов неизбежно сопровождается образованием значительного количества дислокаций. Растущие ветви дендрита обычно слегка разориентированы по отношению друг к другу. Поэтому их постепенное срастание неизбежно сопровождается образованием дислокаций. Между ветвями дендрита возможно

определяется скоростью отвода тепла через растущий кристалл. Так как стенки тигля горячее центральной части, где расположена зона кристаллизации, вероятность образования "паразитов" у стенок сведена к минимуму.

4.8 Недостатки метода Чохральского;

1. Оптимальные условия, необходимые для выращивания, во время вытягивания непрерывно меняются» По мере того как расплав истощается, а кристалл становится все крупнее, меняется соотношение тепловых потоков. Отсюда - неравномерность диаметра растущего кристалла. Необходимо тщательно следить за формой кристалла.
2. Асимметрия теплового поля вызывает неравномерное распределение примесей по сечению кристалла.
3. Выпуклый фронт кристаллизации вызывает неравномерное распределение примесей по сечению кристалла, а вогнутый, кроме того, еще и пластическую деформацию (более холодная наружная часть кристалла действует подобно трубке, стремящейся сжать более теплую внутреннюю часть), возникают дислокации, образующие плоскости скольжения.
4. Концентрация примеси по длине слитка непрерывно изменяется.
5. Довольно сложная аппаратура, особенно для герметических систем.
6. Чтобы избежать засорения примесями, необходимо иметь инертный тигель.

Некоторые из этих недостатков в равной мере присущи и другим методам выращивания кристаллов из расплава. Вместе с тем ряд мероприятий, о которых говорилось выше (бестигельный метод, поддержание расплава на постоянном уровне, изменение скорости вытягивания и вращения кристалла и т.д.), позволяет устранить или уменьшить отмеченные отрицательные явления.

4.9 Метод Киропулоса

Этот метод отличается от метода Чохральского тем, что фронт кристаллизации расположен под зеркалом расплава (Рис.43). Аппаратурное оформление метода примерно такое же; усилив охлаждение растущего кристалла и замедлив его подъем, можно перевести фронт кристаллизации под поверхность расплава и таким образом перейти от метода Чохральского к методу Киропулоса.

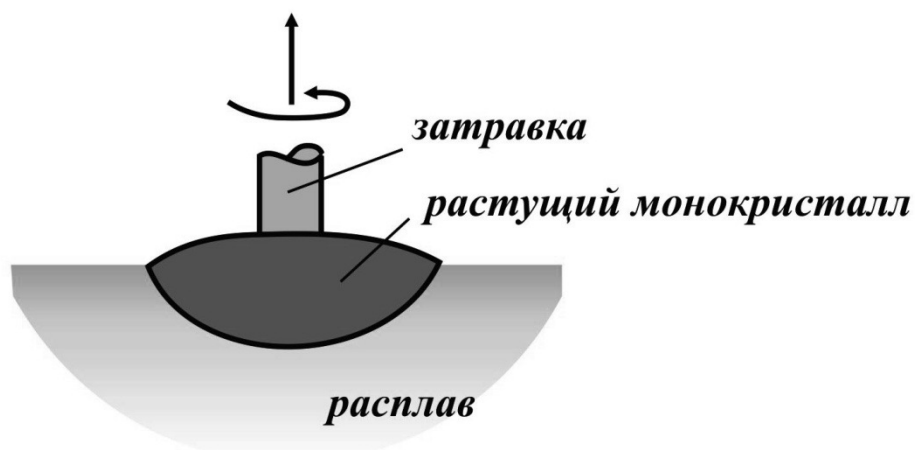


Рис.43. Выращивание монокристаллов методом Киропулоса (схема)

В вертикальной цилиндрической электропечи устанавливают тигель, наполненный мелкокристаллической солью, из которой требуется вырастить монокристалл. Подбрав нужную мощность нагрева, плавят соль. Последующими добавками соли доводят уровень расплава до 3/4 высоты тигля. Температуру расплава устанавливают на 100-120° выше точки плавления. На поверхность перегретого расплава опускают затравочный кристалл, укрепленный в охлаждаемом изнутри водой стержне - кристаллоносце.

После оплавления наружного, поврежденного слоя затравки, начинают осторожно понижать температуру расплава, уменьшая силу тока. В некоторый момент, обычно при температуре расплава на 15-20 выше точки кристаллизации, между слабо перегретым расплавом и интенсивно охлаждаемым затравочным кристаллом устанавливается тепловое равновесие и оплавление затравки прекращается. При дальнейшем незначительном понижении температуры на границе раздела кристалл - расплав возникает переохлаждение и на затравочном кристалле начинает расти монокристалл (Рис.44-а).

Вначале монокристалл растет в радиальных направлениях от затравки к стенкам тигля и лишь немного вглубь расплава (Рис.44-б). После того как диаметр растущего кристалла достигнет величины, несколько меньшей внутреннего диаметра тигля, шток вместе с растущим кристаллом начинают медленно поднимать. Скорость подъема должна быть несколько меньше скорости роста монокристалла, с тем чтобы фронт кристаллизации находился под поверхностью расплава. В результате вырастает монокристалл в форме более или менее правильного цилиндра (Рис.44-в). При этом у стенок тигля обычно образуются наросты «паразитных кристаллов»

Поскольку пластическая деформация происходит из-за неоднородности теплового расширения кристалла, обратный процесс будет иметь место, когда кристалл окажется в области с однородным распределением температуры, например, при комнатной температуре. При этом вновь произойдет пластическая деформация и число дислокаций увеличится. Однако увеличение числа дислокаций при комнатной температуре будет меньшим, чем при повышенных температурах, так как напряжение, необходимое для генерации дислокаций, увеличивался с уменьшением температуры (особенно это относится к кристаллам кремния и германия, которые не деформируются пластически при температурах ниже 900° и 400° С, соответственно). Поэтому в кристаллах германия и кремния, выращенных методом Чохральского, плотность дислокаций увеличивается при увеличении температурного градиента в кристалле. Быстрое охлаждение кристалла, когда кристалл выводится из контакта с расплавом и помещается в более холодную часть установки, может привести к увеличению плотности дислокаций примерно на 2 порядка.

Природа и прочность связей сильно сказываются на образовании дислокации. Так, в металлах размножение дислокаций под действием термических напряжений происходит значительно легче, чем в кристаллах полупроводников - германия и кремния, у которых энергия образования дислокаций намного больше, а подвижность дислокаций меньше. В металлах напряжения, вызывающие пластическое течение, обычно много ниже, чем в таких хрупких материалах, как германий и кремний. Поэтому в металлах плотность дислокаций выше, чем в германии и кремнии.

Вырастить бездислокационные металлические и ионные кристаллы, по-видимому, до сих пор не удалось, очевидно, за исключением кремния и, возможно, других ковалентных кристаллов со структурой алмаза, в настоящее время невозможно исключить образование новых дислокаций во время и (или) после роста.

В таких хрупких материалах, как корунд, напряжения обычно разрешаются путем создания блочной структуры.

Когда кристаллизация происходит в контейнере, различие в коэффициентах теплового расширения кристалла и контейнера может вызвать очень сильные напряжения при охлаждении (особенно если к.т.р. кристалла меньше, чем к.т.р. контейнера), увеличивающие плотность дислокаций, особенно если расплав смачивает тигель и прилипает к нему.

3. Образование дислокаций в результате захвата примесей.

Локальный захват растущим кристаллом повышенного количества примесей вызывает изменение параметров решетки, тем большее, чем больше различие атомных радиусов примеси и растворителя. В

Обычно в кристаллах, выращенных методом Чохральского, плотность дислокаций выше в осевой части кристалла, куда они переходят из затравки, и у краев, где сказывается влияние искривленной поверхности (Рис.66).

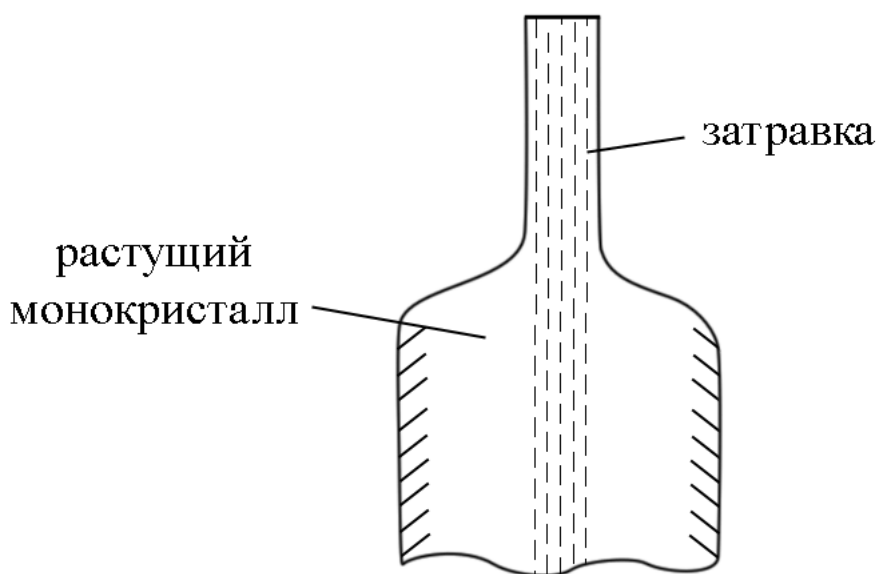


Рис. 66. Схема расположения дислокаций в кристалле, выращенном методом Чохральского

К числу дефектов, переходящих из затравки в кристалл, можно отнести также генерацию дислокаций на поврежденных участках поверхности затравки.

2. Образование дислокаций под воздействием термических или внешних механических напряжений.

Поскольку при неоднородном распределении температуры соседние участки кристалла расширяются неодинаково, в решетке должны возникнуть нарушения однородности. Для сохранения непрерывности кристалла необходима дополнительная деформация, в результате которой достигается совмещение соседних, претерпевших различное расширение участков кристалла. Эта дополнительная (сверх обычного теплового расширения) деформация называется «тепловой деформацией».

Если тепловая деформация очень мала, она может быть целиком упругой, т.е. не вызовет остаточных смещений атомов. За пределами некоторой критической величины, которая зависит от природы кристалла и температуры, тепловая деформация уже не является упругой и приводит к пластическому течению с образованием новых дислокаций. Появление дислокаций в результате термических напряжений вызывается как осевым, так и радиальным градиентами температуры в зависимости от конкретной ситуации.

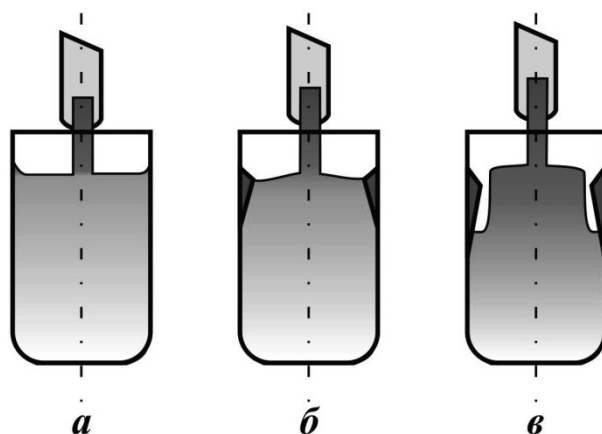


Рис.44. Три последовательные стадии роста монокристалла по методу Кирпулоса

При выращивании крупных монокристаллов диаметром более 150 мм, необходимость в подъеме кристалла отпадает, так как по мере роста кристалла уровень расплава опускается за счет сокращения его объема при кристаллизации (для NaCl, KCl на 15-17%) (Рис.45).

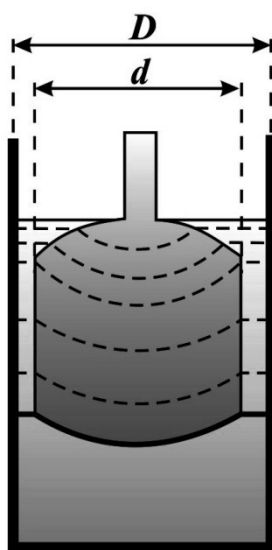


Рис.45. Рост крупного кристалла по методу Кирпулоса благодаря уменьшению объема расплава при кристаллизации

Процесс можно вести и при отсутствии готовой затравки. В тигель с расплавом опускают охлаждаемый изнутри водой шток, нижний конец которого обычно имеет округленную форму. Через несколько минут на конце штока образуется сферолит (Рис.46-а). Осторожно поднимают шток таким образом, чтобы центральный участок сферолита касался расплава. При этом в глубь расплава продолжают расти лишь несколько кристаллов, находившихся в центральном участке сферолита (Рис.46-б). Повторяя эту операцию, можно благодаря явлению геометрического

отбора довольно быстро добиться такого положения, при котором растет лишь один кристалл.

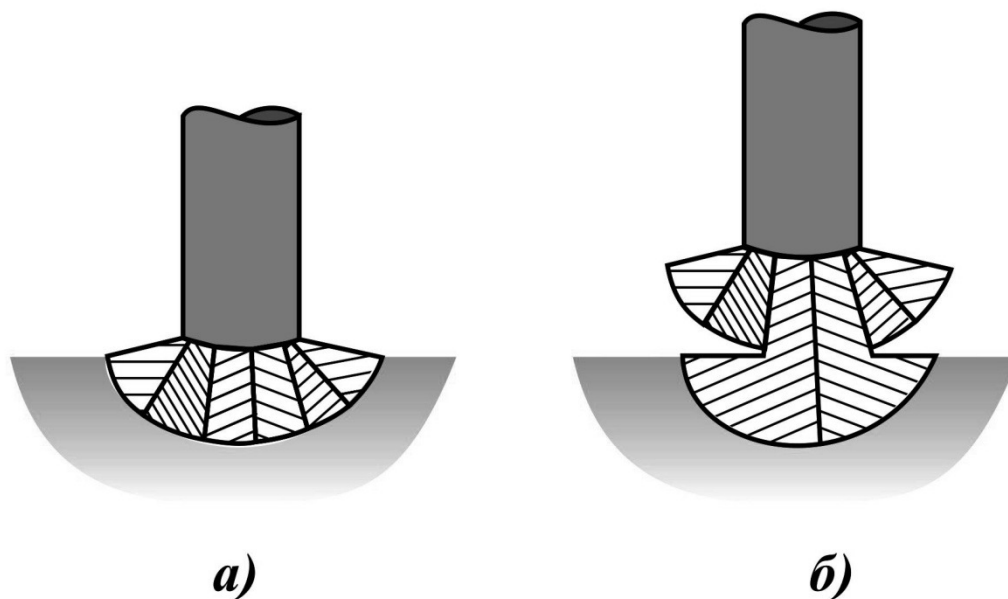


Рис.46. Выращивание монокристалла по Кирпулосу при отсутствии готовой затравки

Ускоряя время от времени подъем растущего кристалла, можно сужать сечение кристалла, создавая так называемые перетяжки, уменьшающие плотность дислокаций и блочность в нарастающих за ними частях кристалла.

Аппаратура ж методика выращивания по методу Кирпулоса проще, чем по методу Чохральского. Этот метод успешно применяется для выращивания крупных оптических совершенных кристаллов щелочно-галогидных солей, активированных таллием (NaCl, NaBr, KCl, KBr, KJ, RbCl, LiF и т.д. В течении 24 часов вырастает кристалл KCl с массой 2 кг.

Следует отметить интересную особенность метода Кирпулоса. Значительная часть растущего кристалла находится под поверхностью расплава и поэтому оказывается, так сказать, в "состоянии невесомости". Это благоприятствует выращиванию крупных кристаллов, уменьшая вероятность отрыва крупного кристалла, растущего на сравнительно тонкой затравке.

Несмотря на очевидную простоту метода, при выращивании кристаллов по методу Кирпулоса возникают некоторые специфические трудности. К ним относится прежде всего образование наростов паразитных кристаллов, которое обычно происходит на стенках тигля близ поверхности расплава и реже - у дна тигля, и в той или иной мере подавляет рост основного кристалла. Чем крупнее тигель, тем сильнее сказывается это явление. Меняя соотношение мощностей обогрева отдельных участков тигля, необходимо свести к минимуму соотношение скоростей роста паразитных и основного монокристаллов.

определяется температурой. Следует заметить, что вопрос о том, реализуются равновесные условия или нет, определяется скоростью, с которой устанавливается термодинамическое равновесие (периодом релаксации).

Как уже сказано, к неравновесным относятся дефекты с более крупными областями нерегулярности (дислокации, межзеренные границы, поверхность кристалла). Все они характеризуются высокой энергией образования и поэтому не могут находиться в равновесии с решеткой. Например, энергия образования дислокаций составляет величину от 10 до 100 эв. Это означает, что не только при комнатной температуре, но и при нагреве почти до температуры плавления их равновесная концентрация должна быть исчезающе малой. Иными словами, если бы дислокации относились к числу дефектов, находящихся в тепловом равновесии с решеткой, - реальные кристаллы были бы практически полностью лишены дислокаций. Между тем в реальных кристаллах плотность дислокаций редко составляет менее 10^4 см^{-2} (в металлических кристаллах - 10^6 - 10^8 см^{-2} , в ионных - 10^4 - 10^8 см^{-2} , в кристаллах соединений с ковалентной связью - несколько меньше).

Важнейшим видом дефектов являются дислокации. Все остальные типы неравновесных дефектов можно так или иначе представить в виде дислокаций (например, границы под малыми углами - как ряды «краевых дислокаций» и т.д.).

Ниже перечислены основные причины, вызывающие появление дислокаций в растущем кристалле.

1. Прораствание дислокаций из затравки в растущий кристалл

Те дислокации затравочного кристалла, которые пересекают границу раздела кристалл-расплав, будут проникать в растущий кристалл. Это объясняется тем, что дислокации могут оканчиваться только на свободной поверхности кристалла или на дислокациях с другой ориентацией.

Если бы не образовывались новые дислокации, плотность дислокаций уменьшалась бы по мере увеличения длины кристалла, так как дислокации, не параллельные направлению роста, в конце концов оканчиваются на поверхности кристалла. Кроме того, часть дислокаций, распространяющихся в направлении роста, также исчезнет благодаря взаимной аннигиляции дислокаций противоположных знаков.

Таким образом, из расплава в принципе можно вырастить бездислокационные кристаллы, если помешать образованию новых дислокаций во время и после роста. Действительно, Дэшу удалось получить бездислокационные кристаллы кремния (см. выше). Используя весьма совершенную затравку, он удалил дислокации, перешедшие в растущий кристалл, заставив их «выползти» на поверхность.

классов твердых тел в равной степени. Лучше других изучено образование дефектов в галогенидах щелочных металлов и серебра, германии, кремнии, меди, олове.

Согласно существующей классификации, дефекты тонкой структуры подразделяются на:

- 1) нульмерные (точечные), в том числе: энергетические (фононы и возбужденные состояния), электронные (избыточные электроны, дырки и экситоны) и атомные (вакансии, дефекты по Шоттки и Френкелю, примесные атомы);
- 2) одномерные (линейные) - дислокации;
- 3) двумерные: поля дислокаций, границы тонкой структуры (границы под малыми углами), межзеренные границы, а также поверхность кристалла.

Кроме того, существуют и более грубые, трехмерные (объемные) дефекты - пустоты, включения второй фазы и т.д.

В зависимости от размеров и энергии образования, дефекты могут быть равновесными (существующими в тепловом равновесии с решеткой) и неравновесными. Равновесными являются точечные дефекты, неравновесными - все остальные.

К числу наиболее изученных точечных дефектов относятся дефекты по Френкелю и по Шоттки. Дефект по Френкелю - атом, передвинутый со своего "законного" места в междуузлие. Дефект по Шоттки - незанятый узел решетки. Поэтому образование дефектов по Шоттки понижает плотность кристалла, а дефект по Френкелю не оказывает на нее существенного влияния.

Дефекты по Шоттки - более общий случай нарушения решетки, так как с геометрической точки зрения условия для их существования являются менее жесткими, чем для дефектов по Френкелю. Для кристаллов с идентичными атомами или двумя сортами атомов или ионов приблизительно одинакового размера размещение атома или иона в междуузлии энергетически менее выгодно (сравните энергию образования дефектов по Шоттки и Френкелю). Поэтому в плотноупакованной решетке с приблизительно одинаковыми по величине анионами и катионами дефекты по Шоттки будут превалировать над дефектами по Френкелю. Дефекты по Френкелю чаще встречаются в решетке, характеризуемой значительным различием ионных радиусов катиона и аниона, например, в кристалле AgBr ($R_{\text{Ag}^+} = 1,13 \text{ \AA}$, $R_{\text{Br}^-} = 1,95 \text{ \AA}$).

Энергия образования точечных дефектов сравнительно невелика. В кристаллах лития, натрия, калия, меди, серебра, золота, теллура, германия энергия образования дефекта по Френкелю составляет примерно 2 эв, по Шоттки – 0.4 - 1 эв. Благодаря столь незначительному энергетическому барьеру равновесие обычно успевает установиться и концентрация дефектов в кристалле данного вещества однозначно

Изогнутая форма фронта кристаллизации и большие размеры кристалла вызывают образование дефектов благодаря термическим напряжениям и высокой пластичности щелочно-галогидных кристаллов при температурах роста. При расколе такого кристалла можно наблюдать изгиб плоскостей спайности.

5. ЗОННАЯ ПЛАВКА

5.1 Принцип и области применения зонной плавки

Перед началом кристаллизации по методу зонной плавки расплавляют не весь слиток, а только отдельную узкую его область - так называемую "зону" (Рис.47). Эта расплавленная зона перемещается вдоль слитка, например, слева направо. Перед надвигающейся зоной (на фронте плавления) твердая фаза плавится и питает зону новым материалом. Позади зоны (на фронте кристаллизации) затвердевает более чистое вещество (если $k < 1$), чем в зоне.

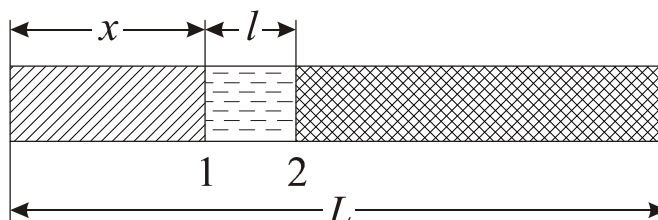


Рис.47. Принцип зонной плавки:

- 1 - фронт кристаллизации;
- 2 - фронт плавления

Наличие узкой перемещающейся расплавленной зоны создает известную специфику в распределении примесей, причем ширина (длина) зоны имеет в этом отношении весьма важное значение.

Возможность одновременного прохождения вдоль слитка нескольких зон открывает большие возможности для повышения производительности метода, а то обстоятельство, что расплавлено не все вещество, а только его часть, уменьшает загрязнение вещества материалом контейнера. К тому же специальные методы так называемой "бестигельной" зонной плавки позволяют практически полностью избежать загрязнения материала.

5.2 Области применения зонной плавки:

- 1) Зонная очистка вещества (периодическая или непрерывная).
- 2) Зонное выравнивание. Практически невозможно получить одинаковую концентрацию примеси по всей длине кристалла, выращенного из расплава. Зонное выравнивание почти полностью устраняет сегрегацию примеси.
- 3) Выращивание монокристаллов.

4) Создание p-n переходов в полупроводниковых материалах.

5.3 Зонная очистка

В расплавленной зоне у фронта кристаллизации происходит накопление примесей; эти примеси должны быть оттеснены слева направо в глубину зоны. В противном случае они будут захватываться растущим кристаллом. Вместе с тем вещество, переходящее в зону на фронте плавления, должно беспрепятственно транспортироваться справа налево к фронту кристаллизации. Если в расплавленной зоне нет искусственного перемешивания, то перенос вещества в зоне происходит за счет медленно идущих процессов конвекции и диффузии. В этом случае скорость движения зоны должна быть соизмерима со скоростью процессов естественного перемешивания.

5.4 Методы нагрева при зонной плавке

1. Использование нагревателей сопротивления

- простой и недорогой метод в том случае, когда речь идет о зонной очистке сравнительно легкоплавких неорганических и органических диэлектриков.

Довольно остроумный вариант этого метода заключается в перемещении блока, вырезанного из теплоизоляционного материала, вдоль трубы, обмотанной нагревательной спиралью. На изолированном блоке участок слитка из-за меньшего теплоотвода происходит плавление материала (Рис.48).

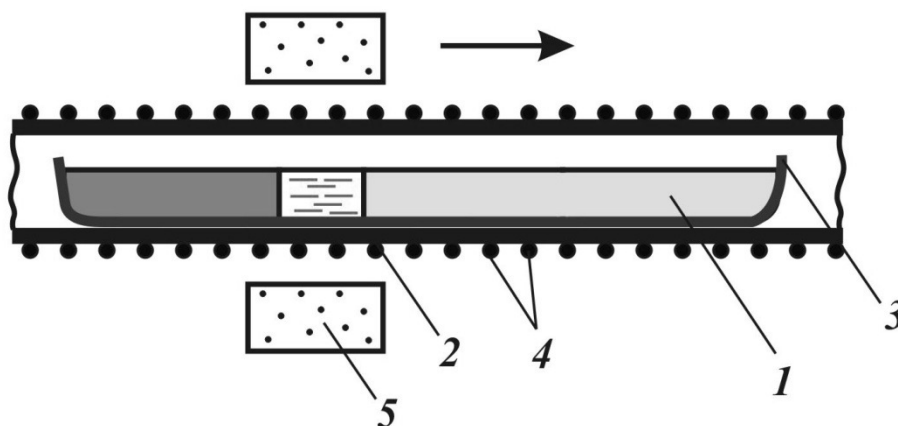


Рис.48. Создание расплавленной зоны благодаря перемещению блока из теплоизоляционного материала. 1 - слиток; 2 - зона; 3 - контейнер; 4 - нагреватель сопротивления; 5 - блок из теплоизоляционного материала

К сожалению, при использовании нагревателей сопротивления контейнер и жаровая труба установки должны быть нагреты значительно сильнее, чем подвергаемый очистке материал. Это создает опасность его загрязнения.

Однако даже соблюдение всех указанных выше условий не позволяет устранить самый серьезный недостаток, присущий кристаллам, выращенным методом Вернейля - наличие термических напряжений, которые обычно настолько сильны, что вызывают продольный раскол выращенной булы на две половинки. Чтобы уменьшить термические напряжения, подачу газа, после того, как кристалл выращен, не прекращают сразу и таким образом кристалл некоторое время остывает. Кристаллы, выращенные методом Варнейля, приходится обязательно подвергать отжигу перед механической обработкой для снятия термических напряжений. Наличие напряжений вызывает образование дислокаций и блочности кристаллов рубина. Это вынуждает искать новые, более перспективные пути получения кристаллов рубина резкое повышение качества рубина достигнуто при выращивании его методом Чохральского и методом горизонтальной направленной кристаллизации. Последний способ позволяет получать плоские кристаллы весьма значительного размера. Помимо описанных выше методов получения крупных кристаллов, следует указать на успешные работы по переводу аппарата Вернейля на работу с плазменной горелкой, позволяющей значительно повысить температуру пламени, применение новых конструкций свечей, охлаждаемых изнутри, и т.д.

5.12 Образование дефектов в кристаллах, растущих из расплава

Многие оптические, электрические, механические и другие свойства кристаллов зависят не только и не столько от структуры идеальной кристаллической решетки, сколько от ее дефектов, под которыми в настоящее время подразумеваются любые отклонения от идеально правильной кристаллической решетки. Так, проводимость полупроводников целиком определяется ничтожными количествами химически инородных примесей и нарушениями стехиометрии вещества. Окраска многих кристаллов вызвана имеющимися в них дефектами. Люминесценция кристаллов почти всегда связана с наличием примесей. Диффузия в твердых телах значительно ускоряется при наличии дефектов. Прочность и пластические свойства твердых тел определяются наличием дислокаций, и т.д.

Высокие требования к однородности и стабильности свойств, которые предъявляют к кристаллам квантовая электроника, полупроводниковая техника, радиопромышленность и целый ряд других областей техники, делают проблему образования дефектов в кристаллах весьма актуальной.

Все реальные кристаллы в какой-то мере несовершенны, однако природа этих отклонений от идеальной структуры выяснена не для всех

выращивания кристаллов рутила TiO_2 , титанатов бария и стронция, окислов хрома, кобальта, никеля, железа, феррита, никеля и т.д.

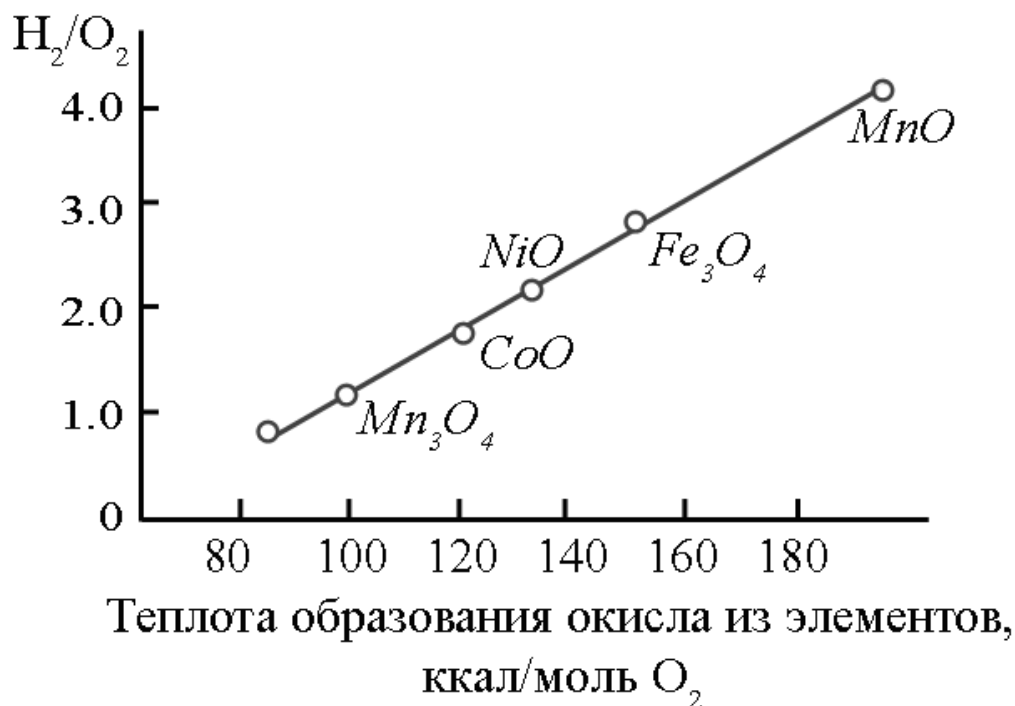


Рис.64. Зависимость состава пламени от теплоты образования окисла

Необходимые условия получения хороших кристаллов - равномерная, без колебаний, подача газов и пудры, плавное, без толчков, опускание растущего кристалла. Нарушение этих условий сопровождается возникновением дефектов, среди которых чаще других встречаются: непролавы, оплавления, пузыри, слои роста и резкие изменения сечения кристалла (Рис.65, а, б, в, г и д, соответственно).

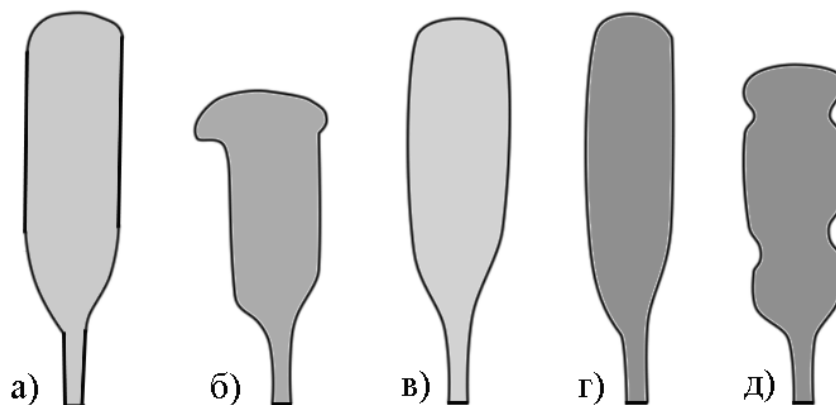


Рис.65. Дефекты в кристаллах рубина, выращенных методом Вернейля

2. Индукционный нагрев

идеален при зонной плавке металлов и полупроводников. В этом случае, особенно при использовании так называемого метода "плавающей" зоны (см.ниже), возможность загрязнения во время очистки практически полностью устраняется. Весьма важно, что при этом происходит перемешивание расплава возникающими за счет индукции вихревыми потоками.

3. Нагрев излучением лампы накаливания и электроннолучевой нагрев (Рис.49) не только позволяют вести процесс в любой заданной атмосфере, -в вакууме или под давлением, -в условиях, практически исключающих загрязнение материала, но дают возможность получать монокристаллы тугоплавких соединений, имеющих температуру плавления до 3000°C.

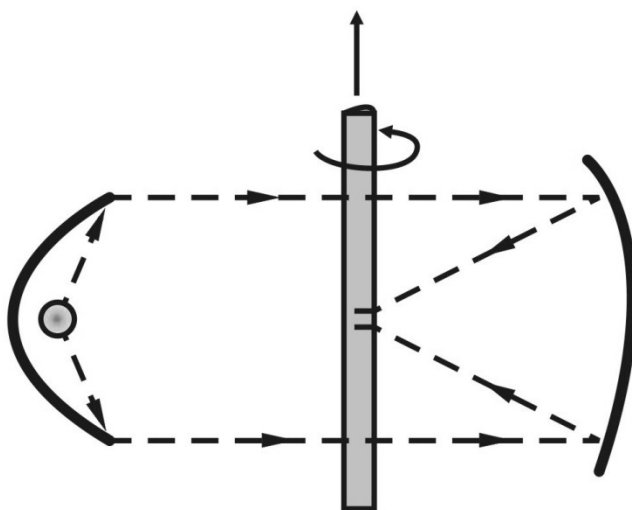


Рис.49. Схема зонной плавки с использованием нагрева излучением

Кристаллы, полученные методом оптической зонной плавки, отличаются высокой степенью совершенства. Так, в монокристаллах рубина плотность дислокаций примерно на порядок меньше, чем в кристаллах, выращенных методом Вернейля.

Метод оптической зонной плавки - один из наиболее перспективных; в частности, выясняется возможность создания расплавленной зоны при помощи лазерного луча.

4. Нагрев за счет эффекта Пельтье

используется при выращивании кристаллов сравнительно редко. При пропускании сквозь слиток постоянного тока в расплавленной зоне, существующей благодаря выделению Джоулева тепла, тепло Пельтье поглощается на одной границе раздела и выделяется на другой - в зависимости от направления тока. Если тепловой эффект достаточно велик, зона может перемещаться. Этот метод используется для создания p-n пере-

ХОВОВ.

5.5 Зонная плавка при наличии летучего компонента

Многие полупроводниковые соединения, в частности арсениды, сульфиды, селениды и теллуриды, обладают при температуре плавления высокой упругостью паров. Так как энергия образования катионных и анионных вакансий различна, один из компонентов всегда оказывается более летучим, что приводит к нарушению стехиометрии вещества. Для предотвращения этого над материалом поддерживают надлежащее давление паров летучего компонента.

Слиток нагревают до температуры несколько ниже точки плавления данного материала. Необходимая упругость паров летучего компонента создается за счет возгонки данного элемента (например, мышьяка), помещенного в суженный конец ампулы (Рис.50), регулируя температуру этой части установки, получают нужное давление паров. Конденсация в остальных частях ампулы не происходит, так как $T_b > T_p$.

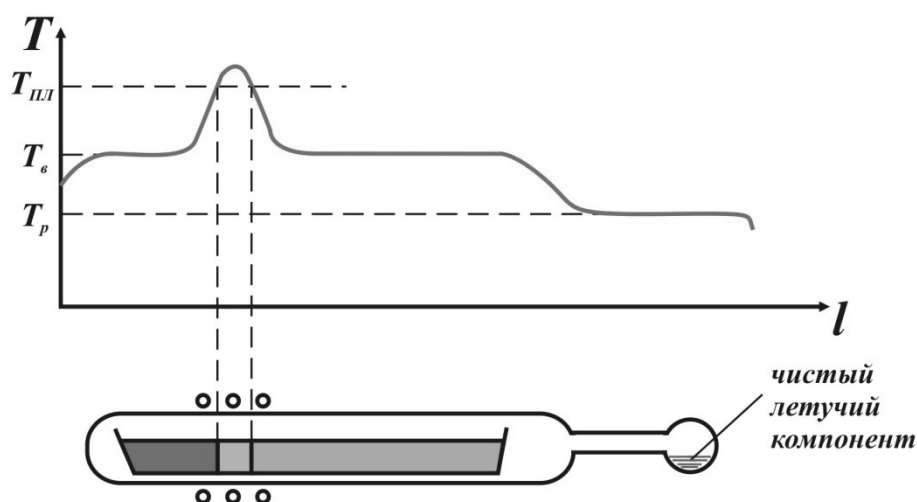


Рис.50. Зонная плавка при наличии летучего компонента

Метод позволяет регулировать стехиометрию и создавать p-n переходы в монокристаллах соединений типа $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ (PbS, PbSe, PbTe, BiTe, CdTe, GaAs и т.д.)

Следует иметь в виду, что при горизонтальной очистке над слитком имеется свободное пространство и невозможно исключить обратный перенос примесей через паровую фазу. Этот недостаток можно устранить, проводя зонную плавку, под расплавленным флюсом (например, борным ангидридом).

5.6 Метод плавающей зоны

Среди методов бестигельной зонной плавки, позволяющих избежать загрязнения вещества материалом тигля, метод плавающей зоны - наиболее распространенный. Образующаяся в вертикальном

образуют два и более высокотемпературных соединений с кислородом. Решающую роль в этом случае играет состав пламени. Чем выше степень сродства элемента к кислороду, тем выше должно быть отношение $H_2:O_2$ в пламени (Рис.64). Регулируя соотношение кислорода и водорода, можно получать кристаллы различных окислов данного элемента.

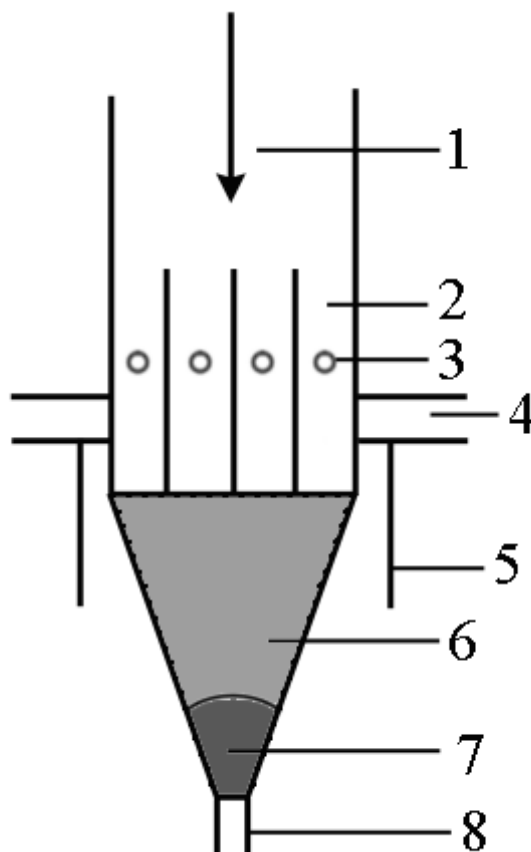


Рис.63. Регулирование подачи кислорода и пудры при выращивании крупных кристаллов чехословацким способом: 1 - подача пудры; 2 - каналы горелки; 3 - основная, регулируемая подача кислорода; 4 - дополнительная подача кислорода; 5 - щелевая горелка; 6 - поток частиц; 7 - растущий кристалл; 8 - затравка.

По чехословацкому способу получены монокристаллы площадью до 240 см^2 и весом до 500 г.

В течение долгого времени метод Вернейля использовался для получения только двух видов кристаллов – корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и благородной шпинели - MgAl_2O_4 . В настоящее время этим методом выращивают кристаллы более чем 50 соединений, обычно - тугоплавких, с температурой плавления $1500\text{-}2500^\circ$, которые по тем или иным причинам нельзя или затруднительно плавить в тигле. Помимо того, что этот метод по-прежнему является основным при получении синтетических, в том числе и лазерных, рубинов, он используется для

5.11 Чешский метод.

Принцип его состоит в получении монокристалла пластинчатой формы в пламени специальной щелевой горелки на затравке, из стержня корунда, помещенной в плоскости пламени параллельно направлению подачи пудры (Рис.62).

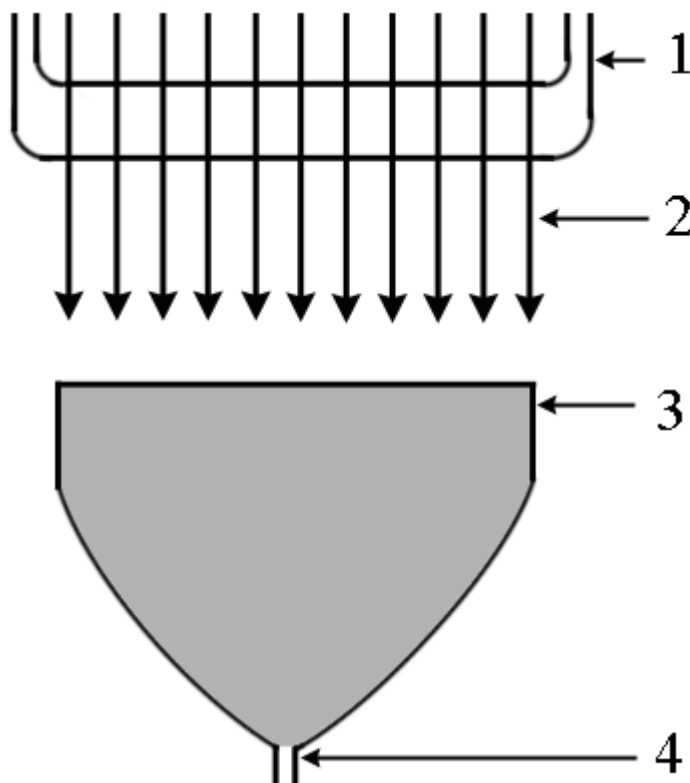


Рис.62. Схема чешского способа получения кристаллов корунда большой площади:

- 1 - пламя; 2 - направление подачи пудры по всей длине пламени;
- 3 - растущий монокристалл; 4 - затравочный кристалл.

По мере роста монокристалл плавно опускают, с тем чтобы фронт кристаллизации находился на одном и том же уровне.

Так как сечение кристалла во время роста должно немного увеличиться, важно иметь возможность регулировать и постепенно расширять так называемый промежуток подачи пудры. Для этого в горелке имеются каналы с самостоятельной (независимой) подачей кислорода. Регулируя подачу кислорода в каналы горелки, можно управлять количеством шихты, подаваемой любыми секторами пламени (Рис.63).

Особенно трудно подобрать условия кристаллизации кислородных соединений элементов с переменной валентностью, многие из которых

 COMMON

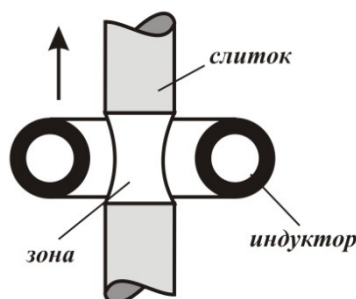


Рис.51. Принцип метода плавающей зоны

Поэтому метод плавающей зоны оказывается особенно эффективным для очистки материалов, обладающих в расплавленном состоянии малой плотностью и большим поверхностным натяжением.

Метод плавающей зоны широко используется при выращивании и очистке монокристаллов кремния. Нагрев обычно - индукционный. Значительно реже применяются графитовые или вольфрамовые нагреватели сопротивления и электроннолучевой нагрев.

Окружающая атмосфера - единственный возможный источник загрязнения кристалла. Проводя процесс в вакууме, можно исключить и эту последнюю причину загрязнения. Очистку кремния осуществляют в защитной, обычно - водородной атмосфере. При этом из него удаляются все электрически активные примеси (кроме бора, у которого коэффициент распределения близок к 1).

5.7 Выращивание монокристаллов методом зонной плавки

В конце горизонтального контейнера с поликристаллическим материалом помещают монокристаллическую затравку (Рис.52).

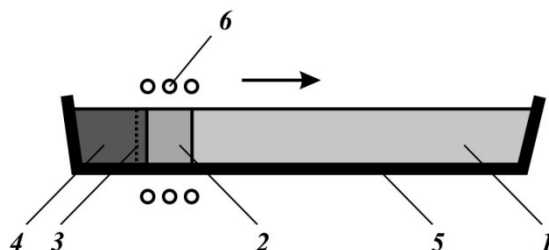


Рис.52. Выращивание методом горизонтальной зонной плавки:

1. полукристаллический материал; 2. зона; 3. монокристаллический слой, образовавшийся после прохождения зоны; 4. затравка; 5. контейнер; 6. нагреватель. (Стрелкой показано направление движения зоны.)

В поликристаллическом материале близ затравки создают расплавленную зону, которую медленно подводят к затравке, добиваясь оплавления и полного смачивания последней. Затем продвигают зону с заданной скоростью от затравки. Позади зоны на затравке растет монокристалл.

Подобным образом можно выращивать монокристаллы и при вертикальной зонной плавке, например, методом плавающей зоны.

Оптимальные условия при выращивании монокристалла сводятся к уменьшению механических и температурных колебаний (они должны быть меньше, чем при зонной очистке), достаточно малой скорости роста и созданию плоской (в крайнем случае - слегка выпуклой) формы фронта кристаллизации.

5.8 Зонное выравнивание

Так называемый метод зонного выравнивания позволяет практически полностью устранить сегрегацию, т.е. неравномерность распределения примесей по длине кристалла.

При однократном проходе зоны в средней части слитка образуется участок с равномерным распределением примеси. Чем больше коэффициент распределения отличается от единицы, тем длиннее начальный участок слитка с неравномерным распределением примеси (Рис.53), тем дальше приходится продвинуть зону для того, чтобы концентрация примеси в ней достигла значения C_0/k .

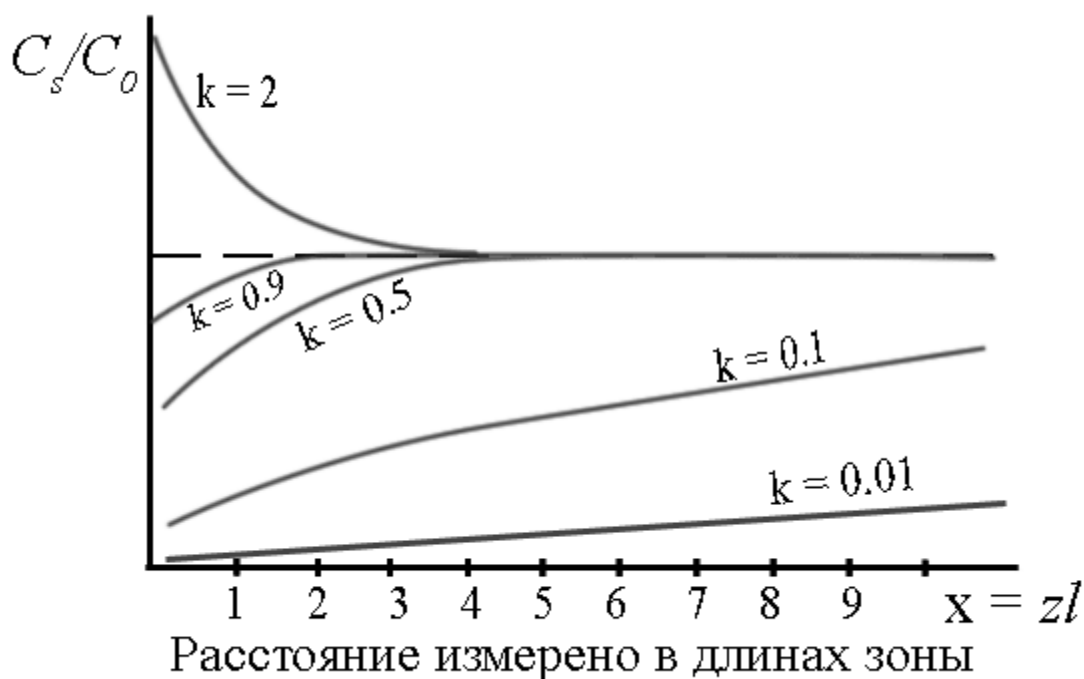


Рис.53. Концентрационный профиль после одного прохода зоны при различных коэффициентах распределения примеси

кислородно-водородной горелки аппарата Вернейля (Рис.60).

В результате на затравке растет монокристалл в форме диска, который по мере роста отдают от горелки так, чтобы его нарастающая часть все время находилась в одинаковой температурной области. Площадь монокристалла достигает 180 см.

5.10 Швейцарский способ (автор - Ваган Джеварджян)

состоит в возвратно-поступательном движении затравки, над которой расположен ряд горелок классического типа (Рис.61). В результате, вырастает пластинчатый монокристалл, который по мере роста медленно опускается так, чтобы фронт кристаллизации находился на неизменном расстоянии от горелок. Кристаллы, полученные этим способом, достигают 70 см².

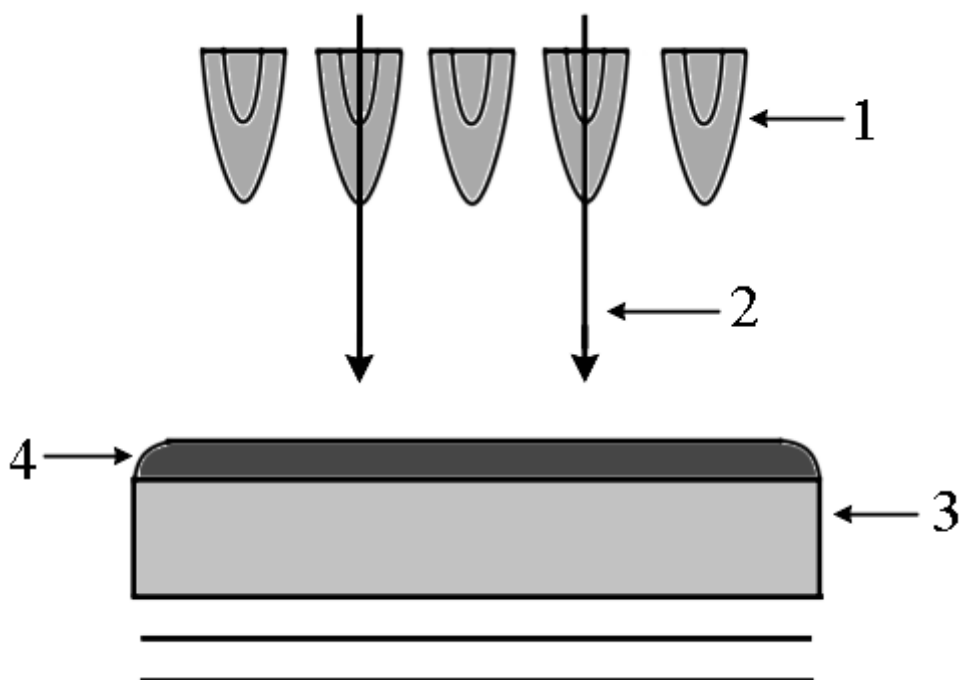


Рис.61. Схема швейцарского способа получения кристаллов корунда большой площади: 1 - ряд горелок; 2 - направление подачи -пудры; 3 - затравочный кристалл,двигающийся возвратно-поступательно в плоскости ряда горелок; 4 - растущий пластинчатый монокристалл.

Слой расплава на поверхности, растущего кристалла должен быть по возможности толстым, т.е. выпуклым (Рис.59-а). Это улучшает условия кристаллизации. Плоская (Рис.59-б) или вогнутая (Рис.59-в) поверхность расплава образуется при недостаточной количестве тепла. В этом случае кристалл обычно содержит всевозможные включения: непроплавленные частицы - порошка, пузыри и т.п. В то же время возможны местные перегревы, вызывающие частичное сплавление кристаллов.

Кристалл, выросший в оптимальных условиях, имеет бархатистый оттенок; это служит признаком высокого качества кристалла.

Частицы порошка, пролетающие мимо растущего кристалла, оседают на затравке, образуя на ней слабо спекшийся рыхлый ажурный нарост - так называемую "шубу",

Кристаллы лазерного рубина, выращенные методом Вернейля, достигают в длину нескольких десятков сантиметров при диаметре примерно 2 см.

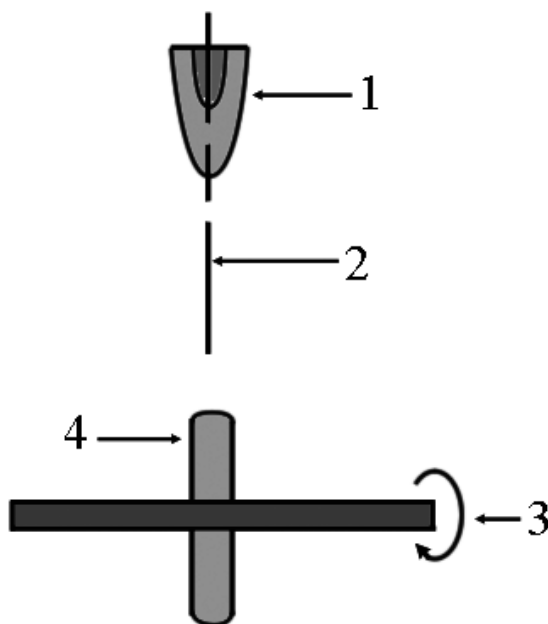


Рис.60. Схема российского и американского способов получения кристаллов корунда большой площади:

1 - пламя; 2 - направление подачи пудры; 3 - кристаллическая затравка из стержневого корунда; 4 - растущий дисковый монокристалл.

В связи с необходимостью получения для так называемых окон кристаллов корунда большой (более 20 см) площади разработаны четыре способа выращивания таких кристаллов методой Вернейля.

Российский и американский способы принципиально схожи и отличаются лишь конструктивными особенностями. Затравка вращается вокруг горизонтальной оси, перпендикулярно которой направлено пламя

Только после этого возможно получение постоянной концентрации вдоль кристалла (или слитка). При $k < 0,5$ это неудобно и невыгодно (Рис.53). Однако начального переходного периода можно избежать, если заранее создать в загрузке на начальном участке длиной l концентрацию примесей, равную C_0/k , сохранив в остальной части загрузки концентрацию C_0 (так называемая зонная плавка с целевой загрузкой, Рис.54).

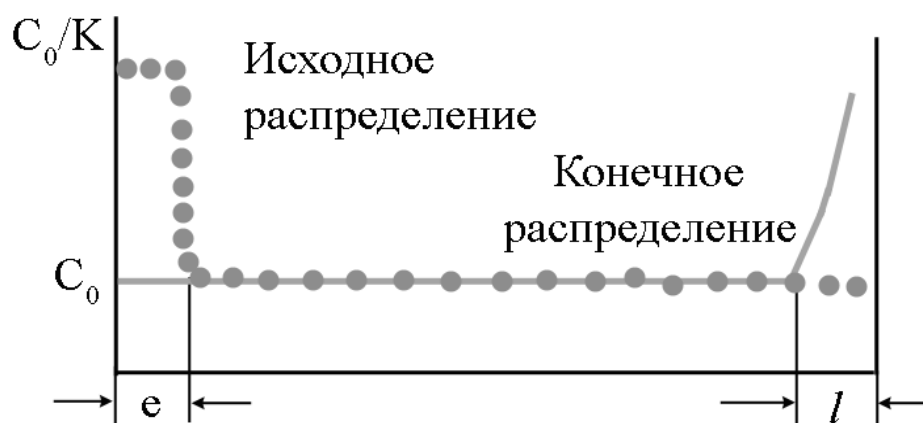


Рис.54. Исходное и конечное распределение примеси в случае зонной плавки с целевой загрузкой

Принцип зонного выравнивания ясен из Рис.55. Зона служит своеобразным "маховиком", сглаживающим небольшие колебания состава и ускоряющим состав вещества.

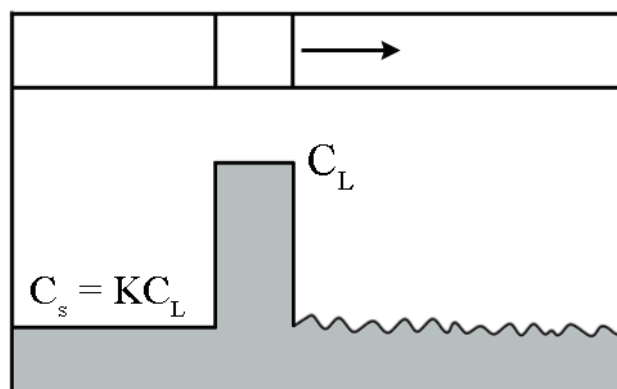


Рис.55. Принцип зонного выравнивания
При $k \ll 1$ $C_0 \ll C_L$. Поэтому $C_L \sim \text{const}$ и $C_s \sim \text{const}$.

5.9 Метод Вернейля

(Метод бестигельной порошковой кристаллизации)

Метод предложен Вернейлем в 1904 г. для выращивания искусственных рубинов. Химически чистая окись алюминия, полученная

обжигом алюмоаммонийных квасцов (при температуре $\sim 1000^{\circ}\text{C}$) с небольшой добавкой Cr_2O_3 , в виде тончайшего порошка сыплется непрерывной струйкой через водородно-кислородное пламя на затравочный кристалл, укрепленный в вертикальном корундовом огнеупорном стержне, так называемой "свече" (Рис.56).

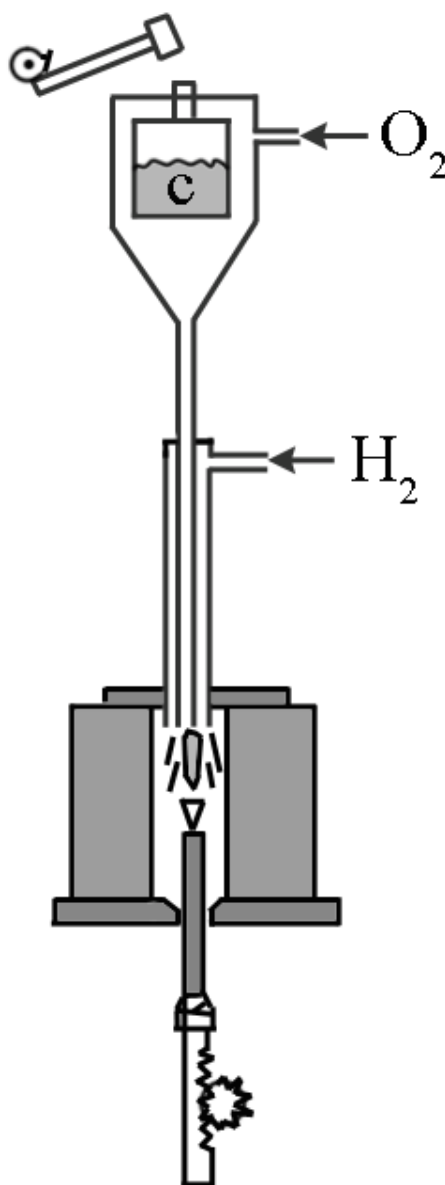


Рис.56. Схема аппарата Вернейля

Благодаря своим малым размерам, частицы успевают расплавиться на лету и расплавленным "дождем" падают на поверхность растущего кристалла, образуя на нем сверху расплавленный слой. Свеча, вращаясь, медленно опускается, и, по мере охлаждения расплава, происходит кристаллизация. При этом важно удерживать фронт кристаллизации на постоянном уровне. Иными словами, между скоростью подачи пудры, диаметром растущего кристалла, и скоростью его опускания должно

существовать определенное соотношение.

Как правило, рост ведут на затравках, ориентированных осью роста относительно главной кристаллографической оси под углом 60° , 90° или 0° .

Затравочный кристалл представляет собой тонкий (3-5 мм) стержень, укрепленный в вертикальном положении в "свече". Вначале оплавливают верхнюю часть затравки, а затем, постепенно увеличивая подачу пудры и газа, плавно увеличивают диаметр растущего кристалла до заданного значения (Рис.57).

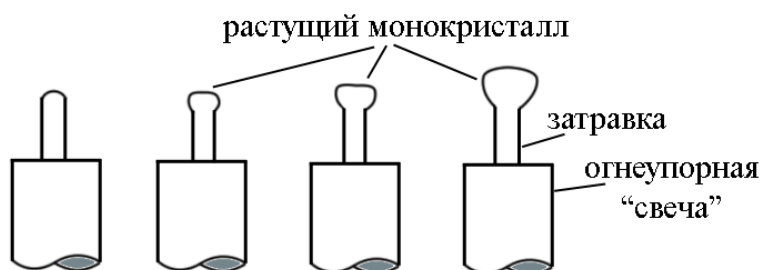


Рис.57. Рост монокристалла на затравке

При отсутствии готовой затравки поток расплавленных частиц направляют непосредственно на поверхность огнеупорной свечи; образуется конус из спекшихся частиц, вершина которого постепенно оплавливается. По мере опускания свечи начинается кристаллизация. В результате геометрического отбора вырастает монокристалл (Рис. 58).

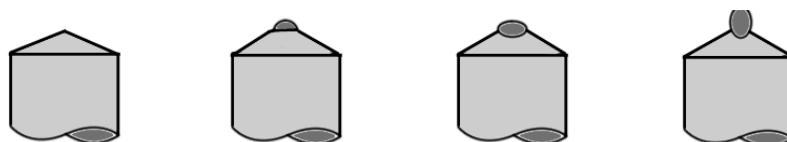


Рис. 58. Постепенное образование монокристалла при отсутствии готовой затравки

Температуру регулируют подачей газа; за ростом кристалла наблюдают сквозь окошечко в стенке печи.

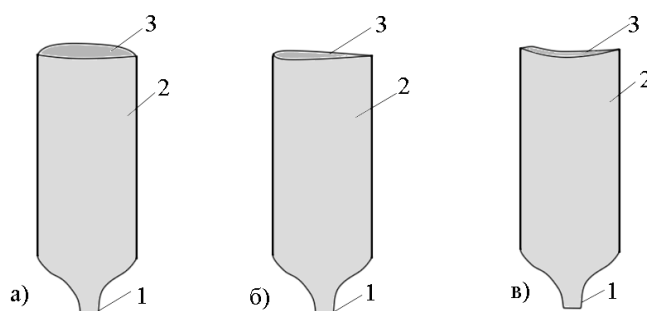


Рис. 59. Слой расплава на поверхности растущего кристалла:
1 - затравка; 2 - монокристалл; 3 - расплавленный слой