

А.А. Жигальский

**ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Томск – 2006

Федеральное агентство по образованию

**ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ**

КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

А.А. Жигальский

**ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**

Учебное пособие

2006

Жигальский А.А.

Технология материалов электронной техники: Учебное пособие. — Томск: ТУСУР
— 143 с.

Изложены основные вопросы технологии полупроводниковых и диэлектрических материалов, используемых в электронной технике.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 210104 и других специальностей, связанных с технологией и проектированием приборов и устройств твердотельной электроники.

© Жигальский А.А., 2006
© Томский государственный
университет систем управления
и радиоэлектроники, 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| Введение..... | 8 |
| 1 ОСНОВЫ ТЕПЛОМАССОПЕРЕДАЧИ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОЛОГИИ МЭТ..... | 9 |
| 1.1 Тепловые процессы..... | 9 |
| 1.2 Процессы массопередачи..... | 13 |
| 1.2.1 Гидродинамические основы процессов массопередачи | 11 |
| 1.2.2 Коэффициенты динамической, кинематической вязкости взаимодиффузии | 12 |
| 1.2.3 Газодинамика в трубчатом реакторе | 15 |
| 1.2.4 Динамический, диффузионный и тепловой пограничные слои | 19 |
| 1.2.5 Диффузия в твердых телах | 24 |
| 1.3 Химические процессы | 31 |
| 2 ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ, РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ..... | 39 |
| 2.1 Процессы измельчения и рассеивания твердых тел..... | 39 |
| 2.2 Общая характеристика чистоты вещества..... | 42 |
| 2.3 Общая характеристика процессов разделения и очистки..... | 44 |
| 2.4 Сорбционные процессы..... | 46 |
| 2.4.1 Адсорбция..... | 46 |
| 2.4.2 Ионный обмен..... | 52 |
| 2.4.3 Хроматография..... | 56 |
| 2.5 Процессы жидкостной экстракции..... | 58 |
| 2.6 Кристаллизационные процессы..... | 65 |
| 2.7 Процессы перегонки через газовую фазу..... | 72 |
| 2.8 Очистка веществ с помощью химических транспортных реакций..... | 78 |
| 2.9 Другие процессы разделения и очистки веществ | 84 |
| 3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ | 87 |

| | |
|---|------------|
| 3.1 Образование кристаллических зародышей и стеклование | 87 |
| 3.2 Механизм и кинетика роста кристаллов..... | 95 |
| 3.3 Получение кристаллов из твердой фазы..... | 99 |
| 3.4 Получение кристаллов из расплавов | 101 |
| 3.4.1 Метод нормальной направленной кристаллизации..... | 102 |
| 3.4.2 Метод вытягивания кристаллов из расплавов | 103 |
| 3.4.3 Выращивание кристаллов методом зонной плавки..... | 106 |
| 3.5 Получение кристаллов из газовой фазы..... | 107 |
| 3.6 Эпитаксиальные процессы..... | 109 |
| 3.6.1 Виды эпитаксиальных процессов | 106 |
| 3.6.2 Эпитаксия кремния в диффузионном режиме | 109 |
| 3.7 Получение профильных монокристаллов..... | 115 |
| 4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛЕГИРОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ | 118 |
| 4.1 Распределение примесей в выращиваемых кристаллах..... | 118 |
| 4.1.1 Распределение примесей при нормальной направленной кристаллизации..... | 119 |
| 4.1.2 Распределение примесей при зонной плавке..... | 121 |
| 4.2 Методы получения однородно легированных кристаллов..... | 123 |
| 4.2.1 Сегрегационные методы выравнивания состава кристаллов..... | 124 |
| 4.2.2 Технологические неоднородности состава кристаллов и методы их уменьшения..... | 127 |
| 5 ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛА И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ..... | 130 |
| 5.1 Строение и свойства стекол..... | 130 |
| 5.1.1 Получение стекол..... | 131 |
| 5.2 Получение ситаллов..... | 136 |
| 5.3 Основы технологии керамических материалов..... | 138 |

| | |
|--|-----|
| 5.3.1 Получение керамических материалов..... | 139 |
| 5.3.2 Методы формования заготовок керамических изделий | 141 |
| Литература..... | 146 |

ВВЕДЕНИЕ

Разработка любого электронного изделия, от дискретного прибора до самой современной сверхбольшой интегральной схемы, невозможна без технологических операций получения исходных материалов, к которым, прежде всего, следует отнести полупроводники и полупроводниковые соединения, диэлектрические материалы. От способа получения исходных материалов (монокристаллов кремния и германия, полупроводниковых и диэлектрических подложек и т.д.) в конечном итоге зависят качество и функциональные возможности разрабатываемого электронного изделия.

Данное учебное пособие предназначено для самостоятельного изучения курса «Технология материалов электронной техники» студентами специальностей, связанных с технологией и проектированием приборов и устройств твердотельной электроники. Учебное пособие разработано на основе учебника для студентов вузов Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. «Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов». — М.: Высшая школа, 1983 г. и содержит основные разделы изучаемого курса. Методики расчетов важнейших технологических процессов, использованные в пособии основаны на «Расчетах процессов полупроводниковой технологии. Соколов И.А.: Учебное пособие для вузов. — М.: Металлургия, 1994.-176 с.». При разработке учебного пособия ставилась задача доступного изложения, предназначенного для самостоятельного изучения курса. Для успешного освоения материала рекомендуется также повторение ряда разделов из курсов химии и физической химии, таких, как «химическая кинетика», «химическое равновесие», «кристаллохимия», «фазовые равновесия».

1 ОСНОВЫ ТЕПЛОМАССОПЕРЕДАЧИ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОЛОГИИ МЭТ

1.1 Тепловые процессы

Тепловые процессы являются одними из основных в технологии материалов электронной техники. Движущей силой процессов переноса теплоты между телами является разность температур более нагретого и менее нагретого тел. Выделяют три способа распространения теплоты: за счет теплопроводности, теплового излучения и конвекции.

Основным законом передачи теплоты за счет теплопроводности является закон Фурье, согласно которому элементарное количество теплоты dQ , передаваемое через элемент поверхности ds , перпендикулярный тепловому потоку, за время dt , прямопропорционально температурному градиенту dT/dn , площади элемента поверхности ds и времени dt :

$$dQ = -\lambda \frac{dT}{dn} ds dt, \quad (1.1)$$

где λ - коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К).

Распределение температур в неподвижной среде в самом общем случае описывается дифференциальным уравнением теплопроводности:

$$\frac{dT}{dt} = a \nabla^2 T, \quad (1.2)$$

где a - коэффициент температуропроводности, м²/с.

При установившемся процессе передачи теплоты уравнение (1.2) принимает вид:

$$a \nabla^2 T = 0.$$

Поскольку коэффициент температуропроводности a не равен нулю, то

$$\nabla^2 T = 0. \quad (1.3)$$

Уравнение (1.3) является дифференциальным уравнением теплопроводности в неподвижной среде при установившемся тепловом режиме.

Распределение температуры в технологической системе при передаче теплоты путем теплопроводности находят, решая дифференциальное уравнение теплопроводности при заданных граничных и начальных условиях.

Тепловое излучение.

Все тела обладают способностью излучать тепловую энергию. Конденсированные тела обладают сплошным спектром излучения, интенсивность которого увеличивается с повышением температуры тела. Поток лучей, испускаемых нагретым телом, попадая на поверхность другого тела, частично отражается, частично поглощается и частично проходит сквозь него. Таким образом полный поток излучения Q можно записать как:

$$Q = Q_{\text{погл}} + Q_{\text{отр}} + Q_{\text{пр}}.$$

В технологии материалов электронной техники этот метод передачи тепла реализуется в специальных печах, работающих в инфракрасном диапазоне излучения.

Конвекция.

Перенос теплоты в движущихся средах (жидкости, газы) связан с перемешиванием частиц в самом движущемся веществе. Чем сильнее перемешиваются частицы, тем интенсивнее идет передача теплоты. В основной массе жидкости передача тепла осуществляется одновременно теплопроводностью и конвекцией. Такой процесс называется конвективным теплообменом. Конвективный теплообмен приводит к выравниванию температуры в основной массе жидкости до некоторой температуры $T_{\text{ж}}$. По мере приближения к стенке твердого тела интенсивность хаотичного (турбулентного) движения уменьшается и все большее значение приобретает теплопроводность, в результате чего интенсивность теплоотдачи падает. Пристенный слой, в котором влияние турбулентного движения на передачу теплоты становится пренебрежимо малым, а основную роль играет теплопроводность, называют тепловым пограничным слоем (рис. 1.1).

Скорость конвективного теплообмена в системах с твердым телом определяется скоростью переноса теплоты в пределах теплового пограничного слоя,

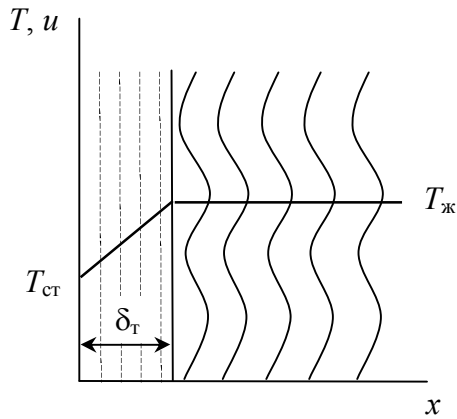


Рис. 1.1. Структура теплового пограничного слоя.

поэтому для усиления конвективного теплообмена уменьшают толщину этого слоя путем увеличения турбулентности потока.

Вследствие сложности точного расчета конвективную теплоотдачу определяют по упрощенному закону – закону охлаждения Ньютона. Согласно этому закону количество теплоты dQ , отдаваемое стенкой твердого тела с температурой $T_{ст}$, жидкости с температурой $T_{ж}$ определяется как

$$dQ = \alpha \cdot (T_{ст} - T_{ж}) \cdot dS \cdot dt . \quad (1.4)$$

Коэффициент пропорциональности α , определяемый опытным путем, называют коэффициентом теплоотдачи.

Распределение температур в системах с движущейся жидкостью определяется дифференциальным уравнением конвективного теплообмена

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial x} u_x + \frac{\partial T}{\partial y} u_y + \frac{\partial T}{\partial z} u_z = a \nabla^2 T . \quad (1.5)$$

При $u_x = u_y = u_z = 0$ (твердые тела) уравнение (1.5) превращается в дифференциальное уравнение теплопроводности.

На процесс конвективного теплообмена влияют также скорость и плотность жидкости. В связи с этим для полного описания процесса необходимо рассматривать также уравнения движения жидкости и уравнения неразрывности потока.

Следует отметить, что разделение теплопередачи на элементарные процессы производится в основном по методологическим причинам. В большинстве случаев теплопередача осуществляется путем одновременного действия нескольких процессов.

Расчет процесса нагрева выполняют для определения времени, необходимого для достижения нагреваемым телом требуемой температуры.

Различают процессы нагрева «массивных» и «тонких» тел. В первом случае в процессе нагрева температура внешней тепловоспринимающей поверхности

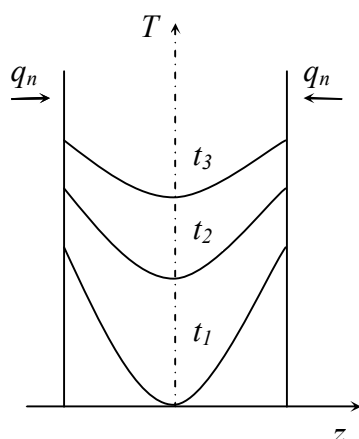


Рис. 1.2 — Распределение температуры в различные моменты времени ($t_1 > t_2 > t_3$) в процессе двухстороннего нагрева плоского массивного тела

тела T_n опережает температуру в центре тела $T_{ц}$ (рис. 1.2), во втором — относительная разность температур $(T_n - T_{ц})/T_n$ меньше 0,05. Поэтому их можно считать одинаковыми, что значительно упрощает расчеты.

Для определения типа процесса нагрева в каждом конкретном случае используют безразмерный комплекс — критерий Био:

$$Bi = \alpha l / \lambda, \quad (1.6)$$

где α — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); l — характерный размер, который обычно берется в направлении теплового потока, м.

По физическому смыслу критерий Био представляет собой отношение внутреннего теплового сопротивления (l/λ) к внешнему ($1/\alpha$). При $Bi > 0,25$ имеет место процесс нагрева массивного тела, при $Bi \leq 0,25$ — тонкого тела.

Нагрев «массивного» тела в технологических процессах часто описывается граничными условиями III рода:

$$q_n = \alpha(T_\infty - T_n), \quad (1.7)$$

где q_n — плотность теплового потока к поверхности тела, Дж/(м²·с); T_∞ — температура рабочего пространства нагревательной установки (температура теплоотдающей поверхности); T_n — температура поверхности тела (тепловоспринимающей поверхности). В этом случае пользуются критериальным уравнением

$$\theta = \frac{T_\infty - T}{T_\infty - T_0} = f(Bi, Fo, z/l), \quad (1.8)$$

в котором θ — относительная температура; T_0 — начальная температура тела, обычно одинаковая для любой его точки; T — температура в рассматриваемой точке тела в любой момент времени t ; z — расстояние от центра тела (при двух-

стороннем его нагреве) до рассматриваемой точки; l — расстояние от центра тела до поверхности.

Входящий в уравнение (1.3) критерий Фурье Fo , называемый также относительным временем, рассчитывается по уравнению:

$$Fo = at/l^2 = t/(l^2/a), \quad (1.9)$$

где t — время с начала нагрева, с; a — коэффициент температуропроводности, m^2/c , определяемый по формуле

$$a = \lambda/(c\rho), \quad (1.10)$$

в которой c — теплоемкость единицы массы при постоянном объеме, Дж/(кг·К); ρ — плотность, кг/м³.

Для удобства расчетов функциональная зависимость (1.8) θ от критерия Fo при различных значениях критерия Bi представляется в виде графиков — номограмм отдельно для поверхности θ_n и центра θ_c , тел различных форм. Такие номограммы позволяют проводить технические расчеты с достаточной степенью точности.

Для расчета процесса нагрева «тонкого» тела ($Bi \leq 0,25$) используют уравнение

$$t = \frac{c\rho V}{\alpha F} \ln \frac{T_\infty - T_0}{T_\infty - T}, \quad (1.11)$$

где t — время процесса, с; V — объем тела, м³; F — площадь тепловоспринимающей поверхности, м².

1.2 Процессы массопередачи

Массопередача представляет собой сложный процесс, включающий перенос вещества в пределах одной фазы через поверхность раздела фаз и в пределах другой фазы.

Перенос вещества из фазы к границе раздела фаз или в обратном направлении, т.е. в пределах одной из фаз, называют *массоотдачей*.

Движущей силой процессов массопередачи является разность химических потенциалов распределяемого вещества, характеризующая степень отклонения системы от состояния равновесия. В простейших случаях диффундирующее в пределах фазы вещество перемещается от точки с большей к точке с меньшей концентрацией, и в расчетах движущую силу процессов массопереноса выражают приближенно через разность концентраций. В часто встречающихся реальных условиях проведения технологических процессов для определения направления массопереноса необходим учет не только разности концентраций переносимого вещества, но и градиента температур и градиента давлений, вызванных внешними силами. Предельным состоянием процесса массопередачи является достижение состояния равновесия системы.

Перенос вещества может происходить в газах, жидкостях и твердых телах. Скорость массопередачи связана с механизмом переноса распределяемого вещества в фазах, между которыми происходит массообмен.

Перенос вещества внутри фазы может происходить путем молекулярной диффузии либо путем конвекции и молекулярной диффузии одновременно. Посредством одной молекулярной диффузии вещество перемещается лишь в неподвижной среде. В движущейся среде перенос вещества осуществляется как молекулярной диффузией, так и самой средой в направлении ее движения или отдельными ее частицами в разнообразных направлениях.

1.2.1 Гидродинамические основы процессов массопередачи

Гидродинамикой, называют отдел гидроаэромеханики, в котором изучаются законы движения; жидкостей и газов под действием приложенных к ним сил.

В гидродинамике, жидкости, газы и пары для сокращения принято объединять, единым наименованием - жидкости.

При выводе, основных закономерностей в гидродинамике вводят понятие о гипотетической идеальной жидкости, которая в отличие от реальной жидко-

сти абсолютно несжимаема под действием давления, не изменяет плотности при изменении температуры и не обладает вязкостью.

Реальные жидкости делятся на капельные и упругие (газы или пары). Капельные жидкости практически несжимаемы и обладают очень малым коэффициентом объемного расширения. Объем упругих жидкостей сильно изменяется при изменении температуры или давления.

1.2.2 Коэффициенты динамической, кинематической вязкости и взаимодиффузии.

Для большинства расчетов процессов технологии МЭТ необходимо знание ряда параметров, характеризующих вещества, участвующие в том или ином технологическом процессе. К таким параметрам, прежде всего, относятся коэффициенты динамической и кинематической вязкости и коэффициент взаимодиффузии. Часто табличные данные по этим величинам отсутствуют, и возникает необходимость в проведении расчетов.

Коэффициент динамической вязкости η , Па·с, неполярного газа, состоящего из атомов или неполярных молекул, рассчитывают по уравнению

$$\eta = 2,669 \cdot 10^{-8} \frac{(M \cdot T)^{0,5}}{\sigma^2 \cdot \omega_1}, \quad (1.12)$$

где M – молекулярная масса газа, г/моль; σ – диаметр сферы молекулы (атома), нм; ω_1 – интеграл столкновений; T – температура, К.

Коэффициент динамической вязкости газов при средней длине свободного пробега молекул, меньшей размеров реактора, не зависит от давления.

Интеграл столкновений рассчитывают по уравнению

$$\omega_1 = \frac{1,16145}{(T^*)^{0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp(0,7732 \cdot T^*)}, \quad (1.13)$$

где $T^* = T/(\varepsilon/k)$.

В последнем уравнении ε – параметр потенциала Ленарда – Джона; k – постоянная Больцмана.

Величина ε/k , К, определяется из справочных данных. При отсутствии данных можно воспользоваться одной из зависимостей:

$$\varepsilon/k = 0,77T_{кр}; \quad \varepsilon/k = 1,15T_{кип}; \quad \varepsilon/k = 1,92T_{пл},$$

где $T_{кр}$, $T_{кип}$, $T_{пл}$ – критическая температура, температуры кипения и плавления при давлении $1,01325 \cdot 10^5$ Па (1 атм) соответственно.

Коэффициент динамической вязкости η , Па·с, газовых смесей приближенно рассчитывают по уравнению

$$\eta_{см} = \frac{\sum M_i \cdot x_i}{\sum (M_i \cdot x_i / \eta_i)}, \quad (1.14)$$

где η_i – коэффициент динамической вязкости компонента i ; M_i – молекулярная масса компонента i ; x_i – молярная доля компонента i .

Коэффициент кинематической вязкости ν , м²/с, рассчитывают по уравнению

$$\nu = \eta / \rho \quad (1.15)$$

где ρ – плотность газа или смеси газов, кг/м³;

$$\rho = \rho_0 \cdot T_0 \cdot P / T \cdot P_0; \quad (1.16)$$

$$\rho_{см} = \sum M_i \cdot x_i / V_0. \quad (1.17)$$

В уравнении (1.16) $T_0 = 273,16$ К, $P_0 = 1,01325 \cdot 10^5$ Па – нормальные температуры и давление, $V_0 = 22,4$ м³/кмоль; ρ_0 – плотность газа при нормальных условиях.

В отличие от коэффициента динамической вязкости газов коэффициент кинематической вязкости зависит от давления.

Если известен коэффициент динамической вязкости при T_0 , то коэффициент динамической вязкости газа при температуре T может быть рассчитан по уравнению

$$\eta = \eta_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad (1.18)$$

где C – величина, зависящая от рода газа.

Тогда с учетом уравнений (1.15 и 1.16) для коэффициента кинематической вязкости имеем:

$$v = v_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \frac{P_0}{P}. \quad (1.19)$$

Для расчета коэффициента динамической вязкости полярного газа также можно использовать уравнение (1.12) с заменой ω_1 на ω_2 :

$$\omega_2 = \omega_1 + \frac{0,2\delta_1^2}{T^*}, \quad (1.20)$$

где δ_1 – безразмерная величина.

Величины σ , δ_1 , и ε/k для ряда полярных газов приводятся в справочниках.

Коэффициент взаимодиффузии двухкомпонентной газовой смеси D , $\text{см}^2/\text{с}$, практически не зависящий от концентрации компонентов, рассчитывают по уравнению

$$D = 1,883 \cdot T^{3/2} \cdot \frac{[(M_A + M_B)/(M_A \cdot M_B)]^{1/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \omega_3}, \quad (1.21)$$

где M – молекулярная масса, г/моль; P – давление, Па; σ_{AB} – характеристическое расстояние, нм; ω_3 – интеграл столкновений.

Величину σ_{AB} рассчитывают по табличным данным через диаметры сфер молекул (атомов) компонентов A и B :

$$\sigma_{AB} = 0,5(\sigma_A + \sigma_B). \quad (1.22)$$

Интеграл столкновений ω_3 рассчитывают по уравнению

$$\omega_3 = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,1561}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635 \cdot T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 \cdot T^*)}. \quad (1.23)$$

$$\varepsilon/k = \left(\frac{\varepsilon_A}{\kappa} \cdot \frac{\varepsilon_B}{\kappa} \right)^{1/2}. \quad (1.24)$$

Коэффициент взаимодиффузии двухкомпонентной газовой смеси при заданных температуре и давлении может быть рассчитан через его значение D_0 при $T_0 = 273\text{K}$ и $P_0 = 1,01325 \cdot 10^5$ Па по уравнению

$$D = D_0 \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,75} \cdot \frac{P_0}{P}. \quad (1.25)$$

1.2.3 Газодинамика в трубчатом реакторе

Проточные реакторы трубчатого типа широко используются в технологии эпитаксиальных слоев элементарных полупроводников, полупроводниковых соединений. Для расчета многих технологических процессов необходимо иметь данные по скорости движения парогазовой смеси, распределению скорости по сечению реактора, влиянию естественной конвекции, т.е. уметь рассчитывать газодинамику в трубчатом реакторе.

При средней линейной скорости движения парогазовой смеси (газа) менее 100 м/с (в полупроводниковой технологии используются значительно меньшие средние скорости) относительное изменение плотности среды вследствие перепада давления по длине реактора (движение среды происходит из области более высокого давления в область более низкого давления) не превышает 5%. Такая среда относится к несжимаемой.

В случае несжимаемой среды уравнение для потока при стационарном течении имеет следующий вид:

$$Q = \bar{u} \cdot F, \quad (1.26)$$

где Q — объемный расход парогазовой смеси, м³/с; F — площадь, м², поперечного сечения реактора, имеющего диаметр d , м; \bar{u} — средняя по сечению скорость движения газа, м/с.

Обычно задают расход газа (парогазовой смеси) Q_0 , м³/с, при нормальных условиях ($T_0=273\text{K}$, $P_0=1,01325$ Па). Для расчета расхода Q , м³/с, при температуре T и давлении P используют уравнение

$$Q = \frac{Q_0 \cdot T \cdot P_0}{T_0 \cdot P}. \quad (1.27)$$

При достаточно медленном движении жидкости в прямолинейном направлении пути отдельных ее частиц представляют собой параллельные прямые. Такое движение, когда частицы жидкости движутся прямолинейно и параллельно друг другу, в гидродинамике называют *струйчатым*, или *ламинарным*.

Наоборот, при больших скоростях отдельные частицы жидкости, даже в случае общего прямолинейно направленного движения всей массы жидкости, будут двигаться беспорядочно, по сложным траекториям в различных направлениях, причем эти пути будут постоянно изменяться. Такое движение называют *вихревым* или *турбулентным*.

В турбулентном потоке происходят пульсации скоростей, носящие хаотический характер во времени. Частицы жидкости, движущиеся в главном (осевом) направлении, получают также поперечные перемещения, приводящие к интенсивному перемешиванию потока по сечению и требующие соответственно больших затрат энергии на движение жидкости, чем при ламинарном потоке.

Опыт показывает, что переход от ламинарного течения к турбулентному (например, в трубе) происходит тем легче, чем больше средняя скорость жидкости, ее плотность ρ и диаметр трубы d и чем меньше вязкость жидкости η . Было установлено, что указанные величины можно объединить в безразмерный комплекс, численное значение которого позволяет судить о режиме движения жидкости. Этот комплекс носит название критерия Рейнольдса — Re :

$$Re = \frac{u \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad (1.28)$$

Переход от ламинарного к турбулентному движению характеризуется критическим значением $Re_{кр}$. Опытным путем установлено, что при движении жидкостей по прямым гладким трубам $Re_{кр} \approx 2300$. При $Re < 2100$ течение обычно является ламинарным, поэтому данную область значений Re называют обла-

стью устойчивого ламинарного режима течения. При $Re > 2300$ чаще всего наблюдается турбулентный характер движения. Однако при $2300 < Re < 10000$ режим течения *неустойчиво турбулентный*, или *переходный* (смешанный).

В реальных технологических процессах температура парогазовой смеси по мере ее движения по реактору обычно неодинакова (например, парогазовая смесь постепенно нагревается). Это значительно усложняет расчеты газодинамики, так как меняются физические свойства движущейся среды. В качестве упрощающего приема при расчетах можно использовать среднее значение температуры $T_{cp} = 0,5 \cdot (T_1 + T_2)$.

Наличие сил вязкости приводит к неодинаковой скорости газа в поперечном сечении реактора: на стенках реактора она равна нулю, а на оси достигает максимального значения u_{max} . Эпюры распределения скорости при ламинарном и турбулентном режимах течения представлены на рис. 1.3.

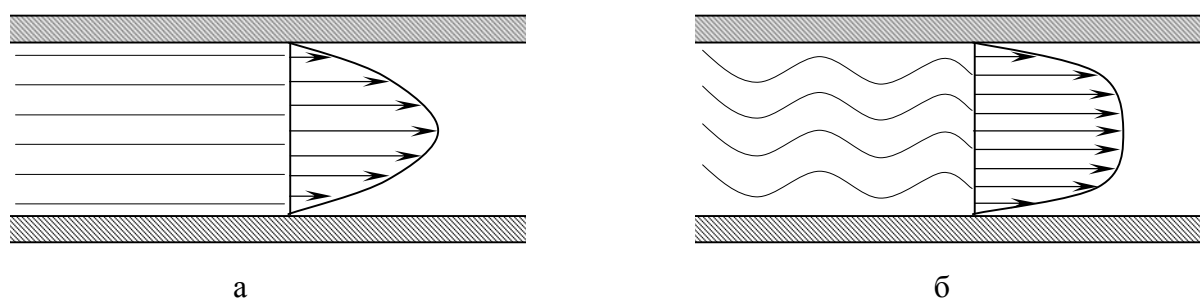


Рис. 1.3. Распределение скорости по сечению реактора при ламинарном (а) и турбулентном (б) режимах течения

Для установившегося ламинарного течения наблюдается следующее соотношение между средней и максимальной скоростями в сечении:

$$u_{\max} = 2\bar{u}; \quad (1.29)$$

для установившегося турбулентного течения

$$u_{\max} = 1,22\bar{u}. \quad (1.30)$$

Для установившегося ламинарного течения величина максимальной скорости, м/с, зависит от ряда величин:

$$u_{\max} = \frac{\Delta P}{4\eta l} \cdot R^2 = A \cdot R^2, \quad (1.31)$$

где ΔP – перепад (потери) давления на длине l реактор Па; R – радиус реактора, м; η – коэффициент динамической вязкости, Па·с; а распределение скорости по сечению реактора подчиняется параболическому закону:

$$u = \frac{\Delta P}{4\eta l} (R^2 - r^2) = A(R^2 - r^2), \quad (1.32)$$

где r – расстояние от оси реактора, м.

При установившемся турбулентном течении распределение скорости по сечению реактора с достаточной для технических расчетов степенью точности рассчитывают по уравнению

$$u = u_{\max} \left(1 - r/R\right)^{1/7}. \quad (1.33)$$

Наличие сил вязкости приводит к потерям давления ΔP . Величину потерь давления на трение, Па, независимо от режима течения газа рассчитывают по уравнению

$$\Delta P = \lambda_{\text{тр}} \frac{\rho \cdot \bar{u}^2}{2} \cdot \frac{l}{d}, \quad (1.34)$$

где $\lambda_{\text{тр}}$ – коэффициент потерь давления на трение (безразмерная величина), зависящий от режима течения.

$$\lambda_{\text{ТР}} = 64/Re; \quad (1.35)$$

для турбулентного течения:

$$\lambda_{\text{ТР}} = 0,32/Re^{0,25}. \quad (1.36)$$

Если в реакторе в вертикальном направлении существует разность температуры ΔT , причем внизу температура больше, чем наверху, то на искусственно создаваемое движение газа накладывается дополнительно движение за счет естественной конвекции.

Условие, при котором возникает естественная конвекция, записывается в виде:

$$Gr \geq 0,3Re^2, \quad (1.37)$$

где Gr — критерий Грасгоффа:

$$Gr = \frac{g \cdot l^3}{\nu^2} \beta_0 \Delta T, \quad (1.38)$$

где g — ускорение свободного падения, равное $9,81 \text{ м/с}^2$; l — расстояние (высота или длина реактора), м, на котором температура изменяется на величину ΔT ; β_0 — температурный коэффициент объемного расширения газа, К^{-1} ($\beta = 1/273 \text{ К}^{-1}$).

Если в реакторе возникает естественная конвекция, то профиль распределения скорости, описываемый уравнением (1.32) для ламинарного и уравнением (1.33) для турбулентного течений, нарушается.

Размещение внутри трубчатого реактора различной технологической оснастки приводит к более сложному профилю распределения скорости вследствие обтекания этой оснастки парогазовой смесью. Газодинамические расчеты при этом существенно усложняются и не всегда выполнимы.

1.2.4 Динамический, диффузионный и тепловой пограничные слои

Динамический, диффузионный и тепловой пограничные слои наблюдаются в большинстве процессов полупроводниковой технологии. Учет этих слоев необходим для проведения расчетов конкретных процессов — скорости роста эпитаксиальных слоев и кристаллов, распределения примеси по длине монокристаллов и т.д.

При движении среды внутри цилиндрического реактора у его стенок возникает *динамический пограничный слой* $\delta_0(x)$, где x — расстояние от начала реактора. В пределах этого слоя из-за наличия сил вязкости в движущейся среде скорость возрастает от нулевого значения для частиц, контактирующих со стенками реактора, до значения u_∞ на внешней границе пограничного слоя.

В системе координат $x-r$ (ось x совмещена с осью реактора) имеем $u_{r=R} = 0$, где R — радиус реактора, и $u = u_\infty$ при $r < R - \delta_0(x)$, т.е. за пределами динамического пограничного слоя скорость постоянна и равна u_∞ (рис. 1.4).

В первом приближении можно считать, что в пределах динамического пограничного слоя скорость изменяется по линейному закону:

$$u = u_{\infty} (R - r) / \delta_0(x); R \geq r \geq R - \delta_0(x). \quad (1.39)$$

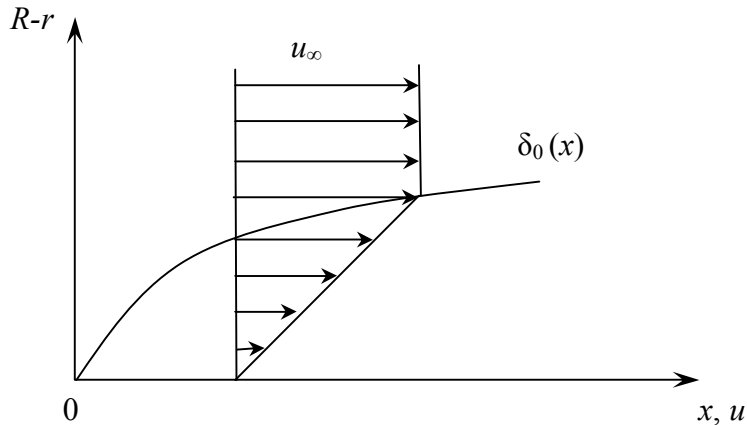


Рис.1.4 - Схема развития динамического пограничного слоя при ламинарном течении среды

При увеличении x толщина динамического пограничного слоя возрастает при ламинарном характере течения при параболическому закону:

$$\delta_0(x) = 2,44(\nu / u_{\infty})^{0,5} x^{0,5}, \quad (1.40)$$

где ν — коэффициент кинематической вязкости, $\text{м}^2/\text{с}$; u_{∞} — скорость за пределами динамического пограничного слоя, $\text{м}/\text{с}$.

При расчетах величина u_{∞} может быть принята равной средней скорости и, определяемой из уравнения (1.26).

При достижении величиной $\delta_0(x)$ значения, равного радиусу реактора, формируется стабилизированный профиль распределения скорости по сечению реактора (установившееся течение) (рис. 1.5), описываемый уравнением (1.32) для ламинарного и уравнением (1.33) для турбулентного режимов течения. При этом приближение динамического пограничного слоя становится неприменимым. Расстояние от начала реактора, на котором профиль скорости не стабилизирован, называется *гидродинамическим начальным участком*. При этом имеет место так называемая внешняя гидродинамическая задача.

При обтекании плоской пластины (внешняя гидродинамическая задача) для расчета толщины динамического пограничного слоя используется уравнение

$$\delta_0 = 5,6(\nu / u_{\infty})^{0,5} x^{0,5}. \quad (1.41)$$

Это уравнение можно использовать и для цилиндрического реактора, если радиус реактора на порядок превышает величину δ_0 , рассчитанную по уравнению (1.41) для конца реактора.

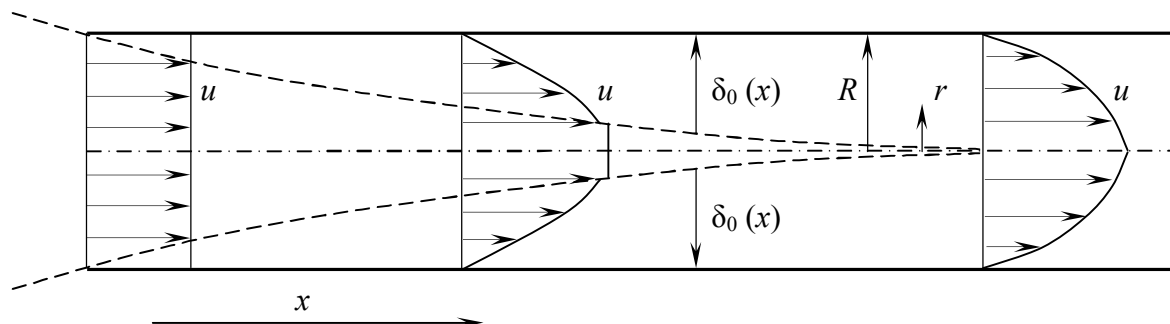


Рис. 1.5 - Схема образования стабилизированного профиля распределения скорости по сечению реактора

У поверхности плоского диска, вращающегося с угловой скоростью ω_K , с^{-1} , в жидкости, находящейся в сосуде (тигле), также возникает динамический пограничный слой, δ_0 , рассчитываемый по уравнению:

$$\delta_0 = A(\nu / \omega_K)^{0,5}. \quad (1.42)$$

При неподвижном (невращающемся) сосуде величина A в уравнении (1.42) равна 3,6.

Если сосуд (тигель), в котором находится жидкость (расплав), вращается с угловой скоростью ω_T , то толщину динамического пограничного слоя у поверхности плоского диска также рассчитывают по уравнению (1.42), а величину A определяют по графику на рис. 1.6. На этом графике $\chi = \omega_T / \omega_K$. При одинаковом направлении вращения тигля и диска $\chi > 0$, при различном $\chi < 0$, при $\chi = 0$ имеем $A = 3,6$. Для процесса Чохральского ($\chi < 0$) величина A может быть принята равной 5.

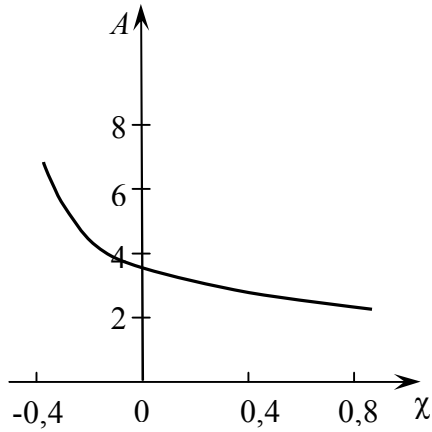


Рис.1.6 – Схема к определению величины коэффициента А

При прохождении парогазовой смеси вдоль поверхности подложки, на которой протекает химическая реакция и расходуется компонент j , формируется диффузионный пограничный слой $\delta_j(x)$ (рис.1.7). Если $C_j(0)$ – концентрация компонента на поверхности подложки, моль/м³, то по мере удаления от нее (увеличения z) концентрация C_j возрастает, достигая величины $C_{j\infty}$ на внешней границе диффузионного слоя ($z = \delta$). При $z \geq \delta_j(x)$ концентрация остается постоянной и равной $C_{j\infty}$.

С достаточной степенью точности можно считать, что в пределах диффузионного слоя величина C_j изменяется по линейному закону:

$$C_j = C_j(0) + [C_{j\infty} - C_j(0)] \frac{z}{\delta_j(x)}; 0 \leq z \leq \delta_j, \quad (1.43)$$

где z – расстояние по нормали от поверхности подложки.

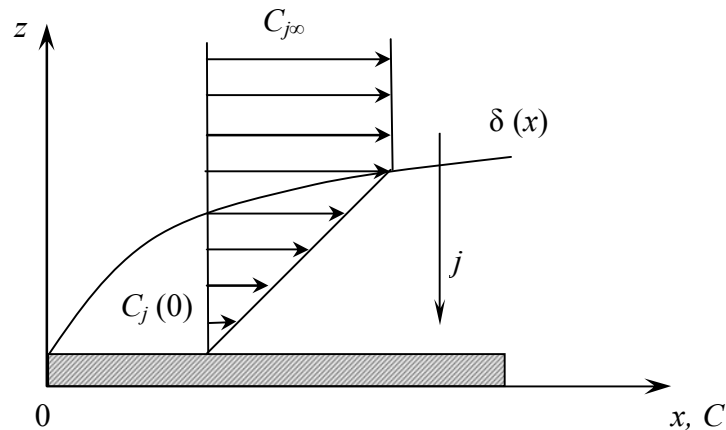


Рис.1.7 – Схема развития диффузионного слоя у поверхности подложки

Толщина диффузионного слоя, м, при внешней гидродинамической задаче (на гидродинамическом начальном участке) зависит от расстояния x начала набегания парогазовой смеси:

$$\delta_j(x) = 3(v/u_\infty)^{0,5} x^{0,5} Sc_j^{-0,33}. \quad (1.44)$$

Уравнение (1.44) справедливо при ламинарном течении парогазовой смеси. В последнем уравнении Sc_j – критерий Шмидта:

$$Sc_j = \nu / D_j, \quad (1.45)$$

где D_j – коэффициент взаимодиффузии компонента j , m^2/c ; ν – коэффициент кинематической вязкости среды, m^2/c .

При стабилизированном профиле скорости и ламинарном течении среды в цилиндрическом реакторе толщина диффузионного слоя, m , рассчитывается по уравнению

$$\delta = 0,94(\nu hx / u_\infty)^{0,33} Sc^{-0,33}, \quad (1.46)$$

где h – расстояние по нормали до противоположной стенки, m .

Приближение диффузионного пограничного слоя широко используется при расчете скорости протекания гетерогенного процесса в диффузионном режиме. При этом $C_j(0) = C_j^0$ – равновесной концентрации, величину которой можно рассчитать через константу равновесия. Приближение диффузионного слоя справедливо только в том случае, если $\delta_j(x)$ меньше расстояния до поверхности (стенки реактора), противоположной поверхности подложки, т. е. диффузионная задача – внешняя.

У плоского вращающегося диска толщина, m , диффузионного пограничного слоя для компонента j определяется уравнением

$$\delta_j = 0,44 A \cdot (\nu / \omega_K)^{0,5} Sc_j^{-0,33}. \quad (1.47)$$

Входящая в уравнение (1.47) величина A определяется по графику на рис. 1.6. При $\omega_T = 0$ ($\chi = 0$) $A = 3,6$ и имеем следующее уравнение для расчета толщины диффузионного пограничного слоя, m :

$$\delta_j = 1,6 \left(\frac{\nu}{\omega_K} \right)^{0,5} Sc_j^{-0,33} = 1,6 \nu^{0,17} D_j^{0,33} \omega_K^{-0,5}. \quad (1.48)$$

Толщину теплового пограничного слоя δ_T , m , при обтекании парогазовой смесью пластины рассчитывают по уравнению, аналогичному (1.44):

$$\delta_T(x) = 3(\nu / u_\infty)^{0,5} x^{0,5} Pr^{-0,33}, \quad (1.49)$$

где Pr – критерий Прандтля:

$$Pr = \nu / a. \quad (1.50)$$

где a коэффициент температуропроводности.

Еще раз необходимо отметить, что приближение динамического пограничного слоя применимо только тогда, когда его рассчитанная толщина меньше половины расстояния по нормали до противоположной стенки аппарата (для трубчатого реактора δ_0 должна быть меньше радиуса реактора). Приближение диффузионного и теплового пограничных слоев можно использовать, если рассчитанная их толщина меньше расстояния по нормали от поверхности подложки (кристалла) до противоположной стенки аппарата (для трубчатого реактора δ должна быть меньше диаметра реактора). В этих приближениях с достаточной для расчетов степенью точности принимают линейное распределение скорости концентрации компонента и температуры по толщине пограничного слоя.

1.2.5 Диффузия в твердых телах

Диффузия в твердых телах является одним из наиболее распространенных процессов в технологии материалов электронной техники. Процесс переноса вещества в твердом теле подчиняется законам Фика для молекулярной диффузии и описывается дифференциальными уравнениями:

$$j = -D\nabla C; \quad (1.51)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (1.52)$$

где j — плотность потока вещества, D — коэффициент диффузии вещества в твердом теле, C — концентрация вещества, t — время.

Следует различать ряд особенностей, касающихся диффузии вещества в твердом теле. Различают диффузию в неограниченный (бесконечный) или полугораниченный (полубесконечный) образец и ограниченный образец. В первом случае путь, который проходит диффундирующее вещество (диффузант) за время диффузии много меньше размеров образца. Неограниченный и полугорани-

ченный образцы различаются только тем, что в первом диффузия идет в обе стороны, а во втором — в одну. В случае ограниченного образца путь диффузии сопоставим с размерами образца, и за время процесса диффузанта может пройти ее насквозь.

Следующие две ситуации касаются источника диффундирующего вещества. Он может быть исчерпаемым (мгновенным) и неисчерпаемым (постоянным). В первом случае за время опыта весь диффузанта (или значительная его часть) уходит внутрь образца. Практически это может быть реализовано путем нанесения на поверхность образца очень тонкого слоя вещества. Во втором случае на поверхности образца в течение всего процесса сохраняется постоянной концентрация диффузанта.

В технологии полупроводниковых материалов в основном проводят диффузию вещества (примеси) в полупроводниковые пластины. В этом случае реализуется ситуация с полуограниченным образцом.

Тогда для расчета режима диффузии с исчерпываемым источником диффузанта используется выражение

$$N_x = N_0 e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad (1.53)$$

где N_x — концентрация примеси в заданной точке на глубине x ; N_0 — исходная концентрация источника примеси; D — коэффициент диффузии; t — время диффузии.

В случае постоянного источника примеси имеем:

$$N_x = N_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (1.54)$$

где erfc — функция дополнения до единицы интеграла ошибок.

Влияние температуры T в выражениях (1.53) и (1.54) учитывается в значении коэффициента диффузии:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (1.55)$$

где D_0 — кажущийся коэффициент диффузии; E_a — энергия активации диффузии; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Температуру, при которой проводят диффузионные процессы, выбирают из следующих соображений: во-первых, она должна обеспечивать достаточно высокие значения коэффициентов диффузии примесей, во-вторых, при температуре диффузии не должно происходить нарушения поверхности кристаллических пластин полупроводника.

Исходя из этого, диффузионные процессы для каждого полупроводникового материала проводят в определенном интервале температур. Так, диффузию примесей в кремний проводят в диапазоне температур от 1000 до 1300 °С, в германий — от 700 до 900 °С и т.д.

В технологии используют методы диффузии в замкнутом объеме, в открытой трубе в потоке газа-носителя; в составном (полугерметичном) контейнере из планарных источников.

Диффузию примесей в замкнутом объеме проводят, как правило, в отпаянной кварцевой ампуле, которую предварительно откачивают до давления 10^{-2} — 10^{-3} Па или заполняют инертным газом. Затем ампула с размещенными в разных ее концах пластинами полупроводника и источником примесей вводится в двухзонную печь (рис. 1.8,а). В ампуле устанавливается парциальное давление паров примеси, определяемое минимальной температурой T_{\min} . Молекулы пара примеси адсорбируются всеми поверхностями замкнутой ампулы, в том числе и поверхностями полупроводниковых пластин. Атомы примеси, адсорбированные поверхностью пластины, диффундируют вглубь нее.

При проведении диффузионных процессов в отпаянной ампуле следует учитывать давление пара примеси при температурах диффузии. Для таких примесей, как фосфор, мышьяк, сурьма, давление пара, возникающее внутри ампулы, может привести к ее разрушению.

К недостаткам данного метода относятся сложность дозировки малых ко-

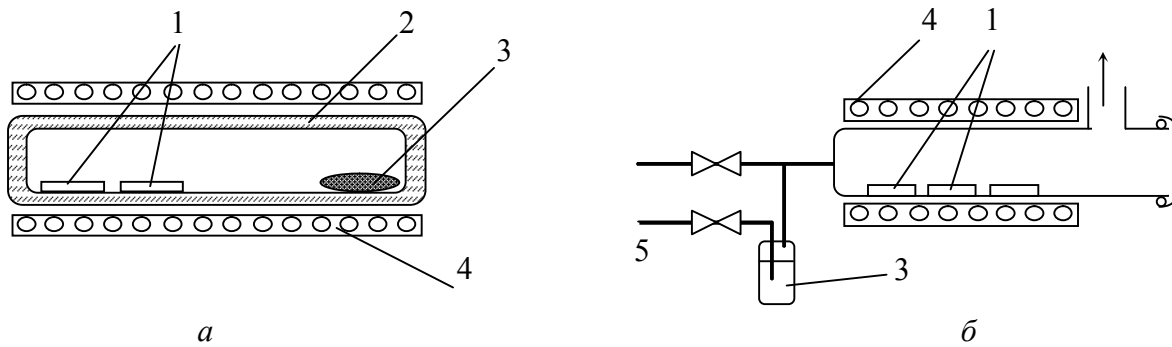


Рис. 1.8 — Схема процесса диффузии в замкнутом объеме (а) и в открытой трубе (б):

1 — полупроводниковые пластины; 2 — ампула;

3 — диффузант; 4 — печь; 5 — газ-носитель

личеств вводимых примесей и непроизводительный расход дорогостоящего кварца. Кроме того, сложно обеспечить требуемую чистоту ампул, а также чистоту наполняющей их атмосферы.

Диффузию примесей в открытой трубе в потоке газов-носителей проводят из газообразных, жидких и твердых источников (рис. 1.8, б). Кристаллические пластины загружают в кварцевую трубу через ее открытый выходной конец, сообщающийся с атмосферой. Входной конец трубы снабжен шлифом, через который в систему подается газ-носитель. Диффузант вводят вместе с газом-носителем в диффузионную зону, если применяется газообразный или жидкий источник примесей. При проведении диффузии из твердого источника примесей используют двухзонные печи. В ряде случаев диффузионные процессы проводят в однозонных или двухзонных печах из источников, нанесенных на поверхность кристаллических пластин.

В качестве газа-носителя используют предварительно очищенные аргон или азот. При диффузии примесей в кремний в газ-носитель добавляют в небольших количествах кислород для предотвращения эрозии поверхности полупроводниковых пластин.

Процесс диффузии в потоке газа-носителя позволяет легко управлять такими технологическими параметрами, как состав парогазовой смеси, вводимой

в рабочую зону, скорость потока газа и др. Это, в свою очередь, обеспечивает нужное распределение примеси в диффузионном слое.

Метод диффузии примесей в составном (полугерметическом) контейнере (бюкс-метод) является промежуточным между рассмотренными методами. Для проведения диффузии кварцевую кассету с полупроводниковыми пластинами размещают вместе с диффузантом в кварцевой ампуле с пришлифованной крышкой (составном контейнере), которую вводят в открытую кварцевую трубу, находящуюся в однозонной печи. Так же как и в методе открытой трубы, через кварцевую трубу продувают инертный газ и диффузия идет при атмосферном давлении.

Метод диффузии примесей в составном контейнере обладает рядом преимуществ по сравнению с методами диффузии в замкнутом объеме и в открытой трубе. Так, по сравнению с диффузией в замкнутом объеме упрощается технология, так как отпадает необходимость в откачке и отпайке ампул, уменьшается расход дорогостоящего кварца, поскольку составной кварцевый контейнер можно использовать многократно.

1.3 Химические процессы

Наряду с тепло- и массопередачей химические процессы являются наиболее важной стадией технологии получения материалов электронной техники. Закономерности протекания химических процессов определяются законами химической кинетики.

Химические реакции можно классифицировать по ряду признаков. Реакции подразделяют на *простые* и *сложные*, *обратимые* и *необратимые*. Необратимые реакции протекают лишь в одном направлении. Большинство реакций, как правило, обратимы, так как при соответствующих условиях любая реакция может протекать и в прямом и в обратном направлении. На производстве обычно создают такие условия, чтобы основные химические реакции протекали необратимо.

Исходя из кинетики процесса, химические реакции классифицируют по *молекулярности* и по *порядку* реакции.

Молекулярность реакции определяется числом молекул, при одновременном взаимодействии которых происходит элементарный акт химического взаимодействия. По этому признаку химические реакции можно разделить на моно-, би-, тримолекулярные и т.д. Реакции с молекулярностью, равной трем и выше, редки, так как одновременное столкновение трех молекул маловероятно. *Молекулярность реакции* определяется по сумме стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции. Например, для реакции



ее молекулярность равна $m = (a + b)$. Здесь A , B и R , S — исходные вещества и продукты реакции; a , b , r , s — стехиометрические коэффициенты.

Однако молекулярность реакции, определенная по уравнению, связывающему исходные вещества и продукты реакции, не всегда соответствует опытным данным, так как процесс практически всегда протекает сложнее и идет через две и большее число стадий. В каждой из этих реакций взаимодействие осуществляется при столкновении двух и реже трех молекул.

Порядок реакции n равен сумме показателей степеней у концентраций в уравнении, выражающем зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ. Например, для реакции (1.56) скорость прямой реакции v выражается уравнением

$$v = K C_A^a C_B^b, \quad (1.57)$$

из которого порядок реакции, согласно определению, равен $n = a + b$.

Порядок реакции может выражаться целым, дробным числом и нулем и может отличаться от ее молекулярности. Так, для реакций, протекающих в присутствии катализатора, порядок реакций ниже их молекулярности. Кроме того, если один из реагентов присутствует в большом избытке, то его концентрация в течение процесса изменяется незначительно и может быть принята постоянной. В этом случае уравнение скорости реакции упрощается и порядок реакции снижается.

Опытное определение порядка химической реакции помогает вскрывать истинный механизм процесса химического взаимодействия.

При изучении общих закономерностей химической технологии распространена классификация реакций по фазовому признаку. В соответствии с ней различают *гомогенные реакции*, когда реагирующие вещества находятся в одной какой-либо фазе, и *гетерогенные реакции*, когда реагирующие вещества находятся в разных фазах.

Большинство химико-технологических процессов технологии получения полупроводниковых и диэлектрических материалов протекают с участием гетерогенных химических реакций.

Вероятность протекания той или иной реакции в ходе рассматриваемого технологического процесса устанавливается по изменению свободной энергии Гиббса реакции ΔG , которое может быть рассчитано с помощью стандартных таблиц, имеющих в справочниках и руководствах по физической химии, либо определено на основе экспериментальных данных.

В состоянии равновесия, к которому стремятся все химические реакции, скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, а соотношение концентраций компонентов в рассматриваемой системе остается неизменным. Например, условия равновесия реакции (1.56) можно записать так:

$$K_1 C_A^a C_B^b = K_{-1} C_R^r C_S^s,$$

где K_1 и K_{-1} — константы скоростей прямой и обратной реакций. Отсюда следует

$$K_1/K_{-1} = K = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b}, \quad (1.58)$$

где K — константа равновесия; C_A , C_B , C_R и C_S — концентрации (парциальные давления) реагирующих компонентов в состоянии равновесия.

Значения констант равновесия для различных реакций, определенные опытным путем или рассчитанные аналитически в зависимости от температуры и давления, приводятся в виде таблиц и номограмм в соответствующих специальных руководствах и справочниках. Если же эти сведения отсутствуют, зна-

чения констант равновесия находят экспериментально. Для этого опытным путем для каждой рассматриваемой реакции в состоянии равновесия определяют концентрации исходных реагентов и полученных продуктов при нескольких температурах. Подстановкой этих данных в уравнение типа (1.58) находят константы равновесия и их зависимость от температуры.

Знание констант равновесия для химических реакций позволяет рассчитывать такие важнейшие характеристики химической технологии, как равновесную степень превращения реагента и равновесный выход продукта.

Степень превращения — это отношение количества израсходованного основного реагента к общему его количеству в начале процесса.

Например, для простой необратимой реакции типа $A \rightarrow R$ степень превращения выражается уравнением

$$X_A = \frac{(N_{A0} - N_A)}{N_{A0}}, \quad (1.59)$$

где X_A — степень превращения реагента A ; N_{A0} , N_A — количество реагента A в начале и в конце процесса соответственно.

Выход продукта — это отношение количества полученного целевого продукта к его количеству, которое должно быть получено по стехиометрическому уравнению. Для необратимой реакции типа $A \rightarrow R$ имеем

$$\Phi_R = \frac{N_R}{N_{Rmax}}, \quad (1.60)$$

где Φ_R — выход целевого продукта; N_R — количество продукта в конце процесса; N_{Rmax} — максимально возможное количество продукта R .

Основными параметрами, влияющими на равновесие химических реакций, являются температура, давление и концентрации реагирующих веществ. Эти параметры обычно используют на практике для сдвига равновесия в желаемую сторону, т.е. для регулирования равновесной степени превращения в соответствии с законом действующих масс. Так, *при повышении температуры* равновесие смещается в сторону получения целевых продуктов, если химическая реакция протекает с поглощением тепла (эндотермическая реакция), а для

реакции, протекающей с выделением тепла (экзотермической), повышение температуры смещает равновесие в сторону исходных веществ.

При *повышении давления* равновесие смещается в сторону получения целевых продуктов, если реакция идет с уменьшением числа молекул в газовой фазе (т.е. с уменьшением объема газовой фазы). Если же реакция идет с увеличением числа молекул в газовой фазе (с увеличением объема), то увеличение давления смещает равновесие в сторону исходных продуктов. Изменение давления не сказывается на равновесии реакций, протекающих без изменения числа молекул в газовой фазе.

При *повышении концентраций* исходных реагентов равновесие реакции смещается в сторону образования целевых продуктов.

Скорость химической реакции в общем виде выражается уравнением

$$v = K \cdot C^n = K_0 e^{-E_a/kT} \cdot C^n, \quad (1.61)$$

где K — константа скорости реакции; K_0 — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации; n — порядок реакции.

Как следует из уравнения (1.61), скорость реакции зависит от температуры и концентрации компонентов. В общем случае на скорость реакции могут оказывать влияние также давление и катализаторы.

Температура оказывает сильное влияние на скорость химической реакции, так как в выражении для скорости она входит в показатель степени экспоненты, но это влияние неодинаково для различных типов реакций.

В случае обратимой *экзотермической реакции* в начале с увеличением температуры скорость возрастает и, достигнув максимального значения, начинает снижаться, т.е. зависимость $v=f(T)$ проходит через максимум (рис. 1.9,а).

В случае обратимой *эндотермической реакции* повышение температуры приводит к увеличению скорости реакции за счет увеличения как множителя $e^{-E_a/kT}$, так и значения K (рис. 1.9,б).

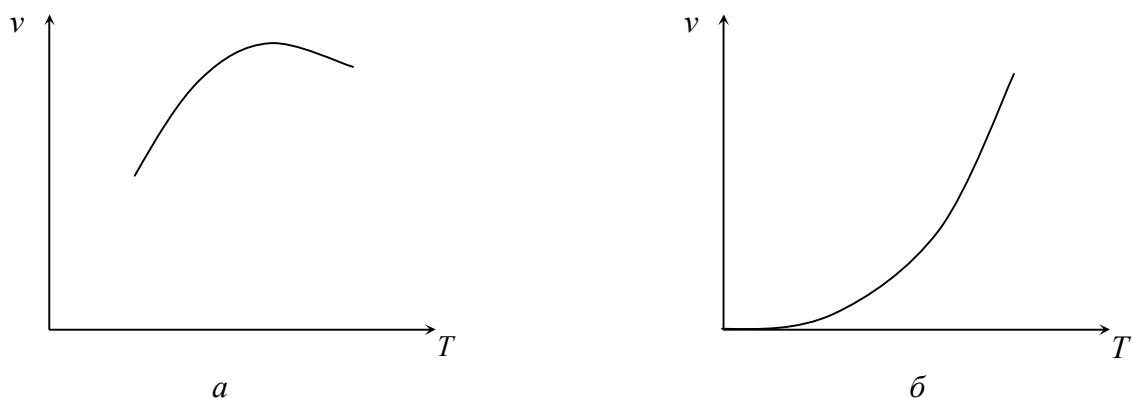


Рис. 1.9 — Схематическая зависимость скорости простой обратимой химической реакции $A \rightarrow R$ от температуры: *a* — экзотермической реакции; *б* — эндотермической реакции

Катализаторы оказывают очень большое влияние на скорость химических реакций. Механизм такого влияния связан со снижением энергии активации процесса, входящей в показатель степени уравнения для константы скорости химической реакции. Скорость реакции в присутствии катализатора иногда увеличивается в миллионы раз.

В общем случае скорость гетерогенного химико-технологического процесса меньше скорости химической реакции, так как взаимодействию реагентов, находящихся в разных фазах, предшествует их доставка к поверхности раздела фаз и массообмен между фазами. Как отмечалось, гетерогенный химико-технологический процесс представляет собой совокупность физических (тепло- и массопередача) и химических процессов. Для количественной характеристики сложного технологического процесса допустимо расчленение его на отдельные стадии и анализ каждой из них. Так, любой гетерогенный химико-технологический процесс можно представить состоящим из трех основных одновременно протекающих стадий: 1) переноса реагирующих веществ к поверхности раздела фаз — зоне реакции; 2) химического взаимодействия в зоне реакции; 3) отвода продуктов реакции из зоны реакции. Характер химико-технологического процесса во многих случаях может значительно усложняться условиями теплопередачи в зоне реакции. Так, при высоких скоростях выращи-

вания кристаллов диэлектриков и полупроводников скорость процесса главным образом зависит от скорости отвода скрытой теплоты кристаллизации.

Кроме того, так как скорость процесса пропорциональна площади поверхности взаимодействия, то скорость гетерогенного процесса должна зависеть от соотношения между площадями поверхности раздела фаз и объемом.

Следовательно, только с учетом всех факторов, влияющих на технологический процесс, можно установить условия, обеспечивающие его высокую скорость, и управлять этим процессом.

Общая скорость процесса определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии. Поэтому для интенсификации процесса и его количественного описания необходимо определить, какая из стадий является лимитирующей, и принять меры к ее ускорению.

Если самым медленным звеном процесса является подвод реагирующих веществ к зоне реакции или отвод из нее продуктов реакции, то кинетика суммарного процесса будет лимитироваться диффузионным массопереносом. О таких процессах говорят как об идущих в *«диффузионной области»*. В случае если самой медленной стадией процесса является химическое взаимодействие, то скорость всего процесса определяется скоростью химической реакции, и тогда говорят, что процесс протекает в *«кинетической области»*. Если скорости отдельных стадий соизмеримы, то процесс протекает в *«переходной (смешанной) области»*.

Лимитирующую стадию гетерогенного процесса можно определить опытным путем, изучая влияние различных факторов технологического режима на общую скорость процесса. Например, если в системе газ — твердое вещество суммарная скорость возрастает с повышением температуры в соответствии с экспоненциальным законом, характерным для константы скорости химической реакции [см. формулу (1.61)], то определяющей стадией является химическая реакция и процесс протекает в кинетической области. Если же повышение температуры практически не сказывается на общей скорости процесса, то процесс протекает в диффузионной области, так как температурная зависимость скоро-

сти диффузии в газах определяется коэффициентом диффузии, зависимость которого от температуры намного меньше аналогичной зависимости константы скорости химической реакции. Как показывает опыт, во многих случаях при повышении температуры гетерогенный процесс может перейти из кинетической области в диффузионную. Один из таких случаев иллюстрируется рис. 1.10, где для одного и того же процесса представлены температурные зависимости скорости диффузии 1, скорости химической реакции 2, и общей скорости процесса, установленной экспериментально, 3. Из рисунка видно, что в области *I* самой медленной стадией процесса является химическая реакция, скорость которой резко возрастает с температурой. В области *II* скорости химической реакции и диффузии становятся сопоставимы, и процесс переходит в смешанную область. В области *III* лимитирующей стадией процесса становится уже диффузионный массоперенос, так как скорость диффузии становится меньше скорости химической реакции.

Гетерогенные химико-технологические процессы чаще всего протекают в диффузионной области, однако применение интенсивных приемов перемешивания потоков и увеличение площади поверхности соприкосновения фаз может привести к переводу процесса из диффузионной области в кинетическую. Это также используется для определения лимитирующей стадии процесса.

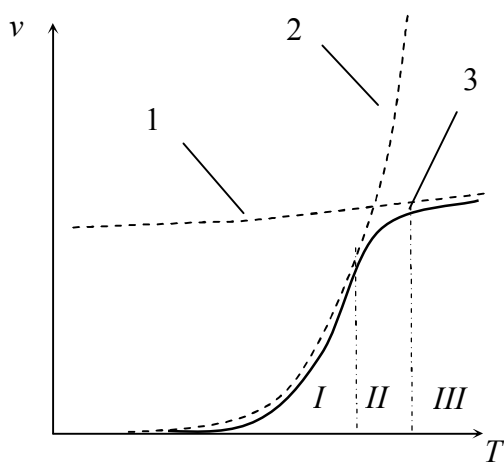


Рис. 1.10 — График зависимости скорости диффузии 1, химической реакции 2 и общей скорости процесса, установленной экспериментально, 3 от температуры:

I — кинетическая область; *II* — переходная область; *III* — диффузионная область

2 ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ, РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1 Процессы измельчения и рассеивания твердых тел

Скорость технологического процесса прямо пропорциональна площади поверхности контакта реагентов и избытку их свободной энергии. Поэтому для увеличения интенсивности многих технологических процессов получения полупроводников и диэлектриков из твердых сырьевых веществ уменьшают размер кусков исходных материалов. Эта операция позволяет увеличивать как реакционную поверхность, так и избыток свободной энергии твердых реагентов за счет увеличения свободной поверхностной энергии и создания нарушений в кристаллической структуре в процессе получения зерен. Процесс уменьшения размеров кусков твердых материалов называют *дроблением* или *измельчением*. Часто под дроблением понимают уменьшение только крупных кусков. Процесс измельчения мелких называют *размолом*. Измельчение бывает *сухое* и *мокрое*; в последнем случае к исходному материалу добавляют определенное количество воды или других жидких поверхностно-активных веществ. Отношение поперечного размера d_1 наиболее крупных кусков до измельчения к поперечному размеру d_2 наиболее крупных кусков после измельчения называют *степенью измельчения*: $n=d_1/d_2$. Степень измельчения за один прием обработки составляет: для крупных кусков (значения d_1 свыше 250 мм) — 2–6; для средних (50–250 мм) — 5–10; для мелких (20–50 мм) — 10–50; для самых мелких (тонких $d_1 < 3$ мм) — 50 и выше. Необходимую степень измельчения обычно получают в несколько приемов.

Существует несколько способов измельчения: раздавливанием, ударом, истиранием и раскалыванием. В реальных процессах в большинстве случаев происходит комбинированное воздействие измельчающих усилий, например раздавливания с истиранием, удара с раздавливанием и истиранием. Иногда на-

ряду с главными усилиями действуют и побочные — изгибающие и разрывающие.

Тот или иной способ измельчения в технологическом процессе выбирают, главным образом, с учетом физических свойств измельчаемого материала: твердости, характера излома и др. Материалы с большой твердостью более эффективно измельчать ударом и раздавливанием, вязкие материалы — предпочтительнее истиранием, хрупкие — раскалыванием.

Измельчение исходного сырья до получения необходимого гранулометрического состава в соответствии с требованиями технологического процесса осуществляют в машинах грубого, среднего и тонкого измельчения.

Для *грубого* измельчения материала применяют щековые и конусные дробилки. В щековых дробильных машинах материал измельчается периодическим раздавливанием между подвижной и неподвижной массивными щеками. Измельчаемый материал выпадает из машины во время обратного хода подвижной щеки. В конусных дробилках куски материала раздавливаются в результате непрерывного нажатия внутреннего вертикального усеченного конуса, который эксцентрично вращается в другом, внешнем конусе. Для *среднего* и *мелкого* измельчения используют дробильные валки, бегуны и ударно-центробежные мельницы. Дробильные валки с гладкой поверхностью применяют для измельчения твердых материалов, а зубчатые валки используют для дробления пластических материалов. Бегуны состоят из чаши и жерновов, совершающих сложное движение вокруг вертикальной и горизонтальной осей. Жернова катятся по чаше и измельчают материал раздавливанием и истиранием. *Тонкое* измельчение материалов проводят в мельницах, в которых измельчение происходит путем истирания материала или одновременного воздействия ударных и истирающих усилий. Наибольшее распространение имеют шаровые, центробежные и кольцевые мельницы.

Для разделения (рассева) измельченных материалов на фракции с зернами приблизительно равной величины используют *грохочение*, или ситовую *классификацию*. Грохочение производят с помощью *сит*, или грохотов, — аппара-

тов, главной частью которых являются плоские, цилиндрические или конические сита. При грохочении мелкие куски, размеры которых меньше размеров отверстий сита, проходят через него, а крупные куски остаются на сите и, таким образом, отделяются от мелких.

Как правило, тонкое измельчение объединяют с операцией отсева в схеме измельчения, которая может осуществляться по открытому или закрытому циклу (рис. 2.1). При работе по открытому циклу верхний продукт отсева идет на переработку в шаровую мельницу, откуда полностью вместе с нижним продуктом отсева поступают в следующую стадию технологического процесса.

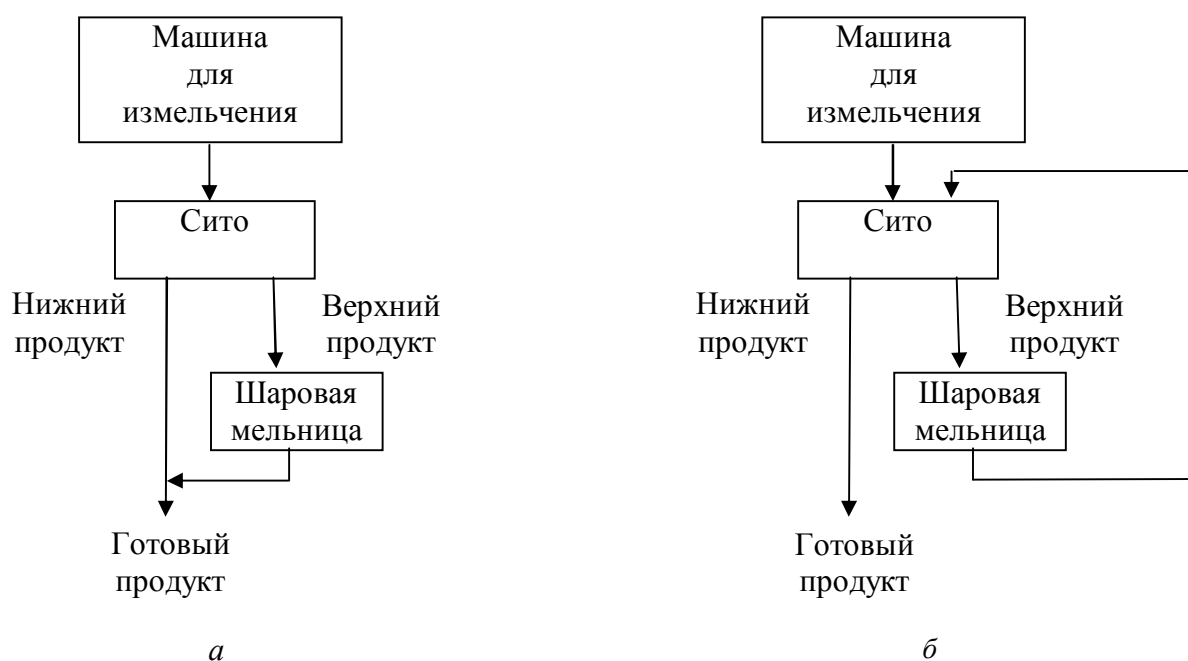


Рис. 2.1 — Схемы измельчения материалов:
 а — открытый цикл; б — закрытый цикл

По закрытому циклу в дальнейшую стадию переработки поступает материал только заданного гранулометрического состава, а более крупные зерна снова возвращаются в помольный агрегат для дальнейшего измельчения.

Для равномерной подачи определенных количеств измельченных материалов в различные технологические реакторы применяют специальные механизмы, называемые *питателями* или *дозаторами*, которые работают либо по принципу весового, либо объемного дозирования.

2.2 Общая характеристика чистоты вещества

Понятие химической чистоты материалов, а также способы ее выражения различны и зависят от области применения материалов. Вещество считается достаточно чистым, если содержание примесей в нем меньше того количества, которое мешает использовать это вещество для заданной цели.

Для чистых веществ, используемых в отечественной химической и металлургической практике, в зависимости от степени очистки установлены следующие классификации: «чистый» (марка Ч, содержание примесей от $2 \cdot 10^{-5}$ до 1,0%), «чистый для анализа» (марка ЧДА, содержание примесей от $1 \cdot 10^{-5}$ до 0,4%), «химически чистый» (марка ХЧ, содержание примесей от $5 \cdot 10^{-6}$ до 0,5%) и «особо чистый» (марка ОСЧ, содержание примесей не более 0,05%).

Высокочистым веществам в зависимости от количества и суммарной концентрации контролируемых примесей присваивают марки двух категорий: ВЭЧ («вещества эталонной чистоты») и ОСЧ («особо чистые вещества»).

В веществах марки ВЭЧ лимитируется как общее содержание примесей, так и на более низком уровне содержание некоторых нежелательных примесей. Перед обозначением ВЭЧ пишут число, соответствующее общему содержанию примесей, а после — два числа через тире: первое показывает количество лимитируемых нежелательных примесей; второе — отрицательный показатель степени суммы содержаний этих примесей. Например, маркировка 003 ВЭЧ 4–5 означает, что содержание основного вещества составляет $\geq 99,997\%$, лимитируется содержание четырех примесей и сумма их составляет $n \cdot 10^{-5} \%$.

В веществах марки ОСЧ на очень низком уровне лимитируется содержание большого числа нежелательных примесей. В обозначении марки после букв ОСЧ приводятся два числа через тире: первое показывает, сколько примесей лимитируется в данном особо чистом веществе, второе — отрицательный показатель степени суммы содержания этих примесей. Например, для особо чистого SiO_2 нормируется десять примесей (Al, B, Fe, Ca, Mg, Na, P, Ti, Sn, Pb), причем

общее содержание их не превышает $1 \cdot 10^{-5}\%$ (по массе). Марку такого вещества обозначают ОСЧ 10–5.

В зарубежной литературе принято квалифицировать вещества по чистоте числом (n) атомов (молекул) примесей, приходящихся на: 1) 1000 атомов (молекул) основного вещества, что обозначает n 0/00 (n *promille*); 2) 10^6 атомов (молекул) основного вещества, n *ppm* (n *parts per million*); 3) 10^9 атомов (молекул) основного вещества, n *ppb* (n *parts per billion*). Так, материал с концентрацией примеси 1 *ppm* содержит 1 атом примеси на 10^6 атомов основного компонента, что составляет концентрацию 10^{-6} атомной доли или 10^{-4} ат.%.

Кроме такой квалификации для обозначения веществ высокой степени чистоты используют символ N и различают вещества по качеству цифровыми индексами. Цифра, стоящая перед N , означает полное количество «девяток» в числе, выражающем концентрацию основного компонента в процентах (обычно по массе), а цифра, стоящая после N , является последней цифрой в данном числе. Обозначение степени чистоты знаком $5N8$ соответствует содержанию основного вещества 99,9998%; $2N5$ — 99,5%; $3N3$ — 99,93% и т.д. Если при получении особо чистого вещества использовался метод зонной плавки, то к обозначению степени чистоты этого вещества добавляют букву Z . Например, символ $6N(Z)$ соответствует чистоте продукта 99,9999%.

Более определенным и точным является указание содержания каждой контролируемой примеси. Так говорят о материалах, содержащих $1 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-5}\%$ (обычно по массе) и т.д. той или иной примеси, либо указывают число атомов примеси, содержащихся в одном кубическом метре (или сантиметре) материала, например 10^{17} , 10^{24} атомов/м³ и т.д.

В настоящее время понятие чистоты вещества стало значительно шире. В частности, в электронной технике при использовании полупроводников и диэлектриков в виде монокристаллов важна не только химическая, но и *физическая чистота*. Под физической чистотой понимают отсутствие структурных дефектов кристаллической решетки. Эти дефекты, так же как и химические

примеси, могут оказывать сильное влияние на свойства полупроводников и диэлектриков.

2.3 Общая характеристика процессов разделения и очистки

В основе всех способов глубокой очистки диэлектрических и полупроводниковых материалов и их компонентов лежит различие в химических, физических и физико-химических свойствах разделяемых компонентов. Отсюда следует, что при существенном различии в свойствах компонентов разделение может осуществляться относительно легко. И наоборот, проблема очистки становится сложной в том случае, если очищаемый материал и примесь очень близки по своим физико-химическим характеристикам.

К настоящему времени разработано значительное количество процессов разделения и очистки веществ, в том числе полупроводниковых и диэлектрических материалов и их компонентов, однако еще нет единой и четкой классификации этих процессов, что затрудняет выбор оптимального процесса в каждом конкретном случае.

Наибольшее распространение получила классификация процессов разделения и очистки, основанная на подразделении их по способам воздействия на очищаемое вещество. Принята следующая классификация основных процессов разделения и очистки материалов, полупроводниковых и диэлектрических фаз: 1) процессы, основанные на сорбции (включают в себя адсорбционные процессы, процессы ионного обмена и хроматографии); 2) процессы, связанные с экстракцией, в основном жидкостной; 3) кристаллизационные процессы; 4) процессы, связанные с перегонкой через газовую фазу (включают в себя процессы сублимации, дистилляции, ректификации, а также процессы химического транспорта); 5) процессы, основанные на электролизе; 6) процессы, основанные на различии коэффициентов диффузии; 7) процессы избирательного осаждения, окисления и восстановления.

Выбор наиболее эффективного метода (или сочетания методов) для очистки каждого индивидуального материала производят, исходя из конкретных физико-химических свойств этого материала и его соединений. Так, если очищаемый материал (например, кремний) при приемлемых температурах очистки имеет недостаточно высокое давление паров, чтобы можно было эффективно осуществить дистилляционный процесс, то материал переводят в его легколетучие соединения (например, SiCl_4), которые после осуществления дистилляционной очистки восстанавливают обратно до исходного материала (кремния).

В общем случае очистку полупроводниковых и диэлектрических материалов и их компонентов обычно проводят в две стадии. На первой стадии компоненты этих материалов переводят в промежуточные химические соединения и производят их очистку, используя практически все процессы, представленные в классификации. На второй стадии производят восстановление компонентов из промежуточных соединений с последующей их очисткой. Применяют способы, основанные на тех же процессах, эффективность которых в отдельных случаях резко возрастает при работе с более чистыми компонентами. Способ, естественно, выбирают, исходя из физико-химических свойств компонента, качества получаемого материала и производительности процесса. Часто, особенно при разделении и очистке компонентов с близкими физико-химическими свойствами (например, редкоземельные металлы), использование одного из методов как на первой, так и на второй стадиях оказывается недостаточным, и процесс разделения и очистки производят на основе сочетания различных методов.

Необходимо отметить, что процессы разделения и очистки веществ нельзя рассматривать в отрыве от экономических факторов. Повышение степени чистоты веществ требует значительных затрат энергии и средств на очистку, которые переносятся на стоимость конечного продукта. Эти факторы могут накладывать ограничения на выбор метода и предел очистки данного вещества.

2.4 Сорбционные процессы

Под сорбцией в общем случае понимают процессы поверхностного (адсорбция) и объемного (абсорбция) поглощения вещества на границе раздела двух фаз: твердой и жидкой, твердой и газообразной, жидкой и газообразной.

Сорбционные процессы играют важную роль в современной технологии полупроводников и диэлектриков, поскольку позволяют разделять вещества с очень близкими физико-химическими свойствами (редкоземельные элементы, такие металлы, как цирконий и гафний, и т.д.).

Наибольшее применение в технологии полупроводников и диэлектриков получили процессы разделения и очистки, основанные на поглощении твердыми сорбентами веществ, растворенных в жидких фазах. Это в основном процессы адсорбции, ионного обмена и хроматографии.

2.4.1 Адсорбция

Адсорбционная система состоит из *адсорбента* — вещества, на поверхности которого происходит поглощение, и *адсорбата* — вещества, молекулы которого поглощаются. По природе процессов различают физическую и химическую адсорбцию.

При *физической адсорбции* молекулы адсорбата не вступают в химическое взаимодействие с адсорбентом и, таким образом, сохраняют свою индивидуальность на поверхности поглотителя; адсорбция в этом случае обусловлена действием сил Ван-дер-Ваальса.

При *химической адсорбции*, или хемисорбции адсорбируемые молекулы вступают в химическую реакцию с адсорбентом с образованием на поверхности химических соединений.

Обратный процесс — процесс удаления молекул с поверхности адсорбента называют *десорбцией*. Физическая адсорбция в отличие от хемисорбции обратима. Процесс десорбции также можно использовать как метод очистки.

Адсорбция является избирательным процессом, т.е. на поверхности адсорбента адсорбируются только те вещества, которые понижают свободную энергию поверхностного слоя, или, другими словами, понижают поверхностное натяжение относительно окружающей среды. Таким образом, используя различную адсорбционную способность веществ, находящихся, например, в растворе, можно осуществить их разделение и очистку, поглотив одно из них адсорбентом и оставив другое в растворе.

Количественной характеристикой адсорбционной системы является *изотерма адсорбции*. Она выражает связь между концентрацией вещества C в растворе и его количеством C_s , адсорбированным единицей поверхности адсорбента при постоянной температуре в условиях адсорбционного равновесия. Типичный вид изотермы адсорбции представлен на рис. 2.2. Как следует из представленной зависимости, повышение концентрации вещества в растворе приводит к увеличению количества его в адсорбированном состоянии. На начальном участке изотермы (участок 1)

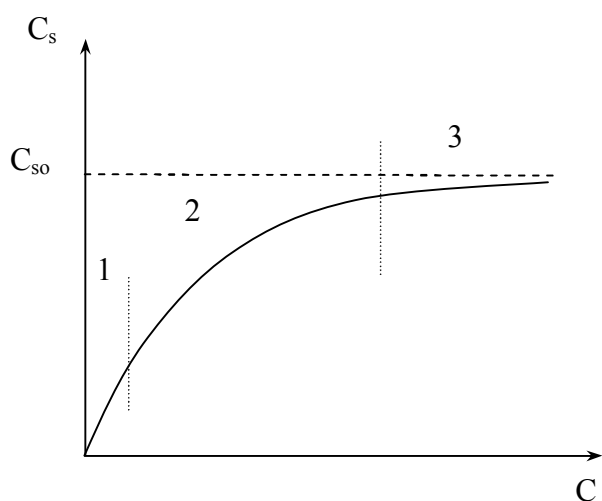


Рис. 2.2 — Изотерма адсорбции

эта связь прямо пропорциональная, но при дальнейшем увеличении концентрации вещества во внешней фазе зависимость становится более пологой (участок 2), и при больших концентрациях изотерма стремится к асимптоте C_{so} (участок 3). Наблюдаемый характер изотермы адсорбции обусловлен постепенным насыщением поверхности адсорбента адсорбируемым веществом.

При рассмотрении адсорбции примесей наибольший интерес представляет начальный участок изотермы (область малых концентраций адсорбата), а для адсорбции основного компонента — весь ход изотермы адсорбции вплоть до состояния насыщения.

Второй важнейшей количественной характеристикой адсорбционного процесса, характеризующей температурную зависимость и механизм адсорбционного равновесия, является теплота адсорбции $\Delta H_{\text{адс}}$. При физической адсорбции ее величина близка к теплоте конденсации и составляет для простых молекул 4–20 МДж/кмоль и 40–80 МДж/кмоль для сложных молекул; при химической адсорбции теплота хемисорбции сопоставима с теплотой химической реакции 40–400 МДж/кмоль. Тепловой эффект адсорбции определяется уравнением:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT^2} \quad (2.1)$$

Наиболее важные черты явления адсорбции в общем случае можно получить, используя подход Ленгмюра. Полученное им аналитическое выражение изотермы адсорбции для идеальных условий основано на следующих трех положениях:

1. Поверхность адсорбента имеет ограниченное число независимых адсорбционных мест, причем каждое место может адсорбировать только одну молекулу. В качестве мест адсорбции могут выступать, например, ненасыщенные валентности поверхностных атомов адсорбента (при химической адсорбции) либо отдельные площадки или углубления на поверхности адсорбента (при физической адсорбции). При этом предельное количество адсорбированных молекул отвечает покрытию поверхности адсорбента только мономолекулярным слоем молекул адсорбата.

Положение о независимости адсорбционных мест предполагает, что адсорбция в одном месте не изменяет условия адсорбции в другом.

2. Все адсорбционные места считают одинаковыми, т.е. полагают, что поверхность адсорбции является однородной.

3. Молекулы в адсорбированном состоянии не взаимодействуют между собой.

В условиях равновесия скорость адсорбции $j_{\text{ад}}$ молекул равна скорости их десорбции $j_{\text{дес}}$. Согласно исходным положениям молекула адсорбируется при

взаимодействии с поверхностью, если попадет в незанятое место. Поскольку частота взаимодействий молекул с поверхностью пропорциональна концентрации молекул во внешней фазе, то вероятность заполнения свободных мест и, соответственно, скорость адсорбции пропорциональны этому числу:

$$j_{ад} = k_1 C(1 - \theta),$$

где k — постоянная; θ — доля занятых адсорбционных мест; $(1 - \theta)$ — доля свободных адсорбционных мест.

С другой стороны, вследствие флуктуаций энергии некоторых адсорбированных молекул будет превышать энергетический барьер отрыва от поверхности, и количество таких молекул, способных к десорбции, будет пропорционально общему числу адсорбированных молекул. Отсюда $j_{дес} = k_2 \theta$, где k_2 — постоянная.

В состоянии равновесия $k_1 C(1 - \theta) = k_2 \theta$, откуда $\theta = bC / (1 + bC)$, где $b = k_1 / k_2$.

Если z — общее число мест на единице площади адсорбента, то количество адсорбированного вещества на площади

$$C_s = z\theta = zbC / (1 + bC). \quad (2.2)$$

Полученное уравнение является *изотермой адсорбции Ленгмюра* для одного компонента и хорошо отражает особенности изотермы адсорбции, представленной на рис. 2.2. В области малых концентраций $bC \ll 1$, и изотерма переходит в закон Генри

$$C_s = zbC, \quad (2.3)$$

который выражает прямо пропорциональную зависимость между количеством адсорбированного вещества с его концентрацией во внешней фазе. При больших концентрациях $bC \gg 1$, пренебрегая единицей в знаменателе, получаем равенство $C_s = z$, которое описывает участок изотермы в состоянии насыщения и характеризует адсорбционную емкость адсорбента. Эта величина обычно определяется экспериментально отношением количества вещества, которое может поглотить адсорбент в условиях насыщения, к единице площади адсор-

бента (часто это количество вещества относят к единице массы или объема адсорбента). Оно позволяет количественно судить об адсорбционной способности различных адсорбентов или об их эффективности.

Рассуждая аналогично, получим уравнение изотермы адсорбции для смеси компонентов:

$$\theta_i = \frac{b_i C_i}{1 + \sum b_i C_i}, \quad (2.4)$$

где C_i — концентрация i -го компонента; θ_i — доля адсорбционных мест, занятых молекулами этого компонента.

Из уравнения видно, что добавление новых компонентов смеси уменьшает адсорбцию других компонентов, что описывает явление адсорбционного вытеснения.

Поскольку приведенный вывод основан на ряде упрощающих положений, то и полученное уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра хотя и передает важные черты явления, но не отражает в полной мере картину адсорбции. В частности, в реальных условиях адсорбции неоднородности на поверхности взаимодействия между адсорбированными молекулами могут значительно усложнять вид изотермы адсорбции.

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра чаще всего применимо при анализе адсорбции газов на поверхности твердых адсорбентов. Адсорбция из жидких растворов по сравнению с газовой адсорбцией является значительно более сложным явлением, в частности, потому, что наряду с адсорбцией растворенного вещества на поверхности адсорбента может происходить и адсорбция самого растворителя. В данном случае чаще всего применимо эмпирическое уравнение изотермы адсорбции *Фрейндлиха*, которое хотя и не отражает особенности изотермы в областях низких и высоких концентраций (участки 1 и 3 на рис. 2.2. соответственно), но для обширной области промежуточных концентраций хорошо согласуется с опытными данными, в частности при адсорбции газов. Уравнение имеет вид

$$C_s = kC^{1/n}, \quad (2.5)$$

где k и n — эмпирические параметры, постоянные для данных адсорбента и адсорбата при данной температуре.

Температурные зависимости адсорбции для газов и растворов, как правило, существенно отличаются. Теплота адсорбции газа на твердом адсорбенте при физической адсорбции всегда положительна, поэтому равновесное количество адсорбированного вещества падает с ростом температуры при постоянном давлении газа.

Температурная зависимость адсорбции из растворов также не однозначна. Повышение температуры нередко повышает усиление адсорбции растворенного вещества, но температурный коэффициент адсорбции в этом случае не очень велик.

Рассмотрение зависимости адсорбции от вида газа показывает, что при сравнительно высоких концентрациях газа при прочих равных условиях, как правило, сильнее адсорбируются те газы, которые легче конденсируются в жидкость, т.е. имеющие большую температуру кипения в сжиженном состоянии. Аналогично этому, сопоставляя растворы различных веществ при равной концентрации, можно установить, что из раствора, как правило, сильнее адсорбируются те вещества, которые имеют меньшую растворимость в данном растворителе.

К наиболее распространенным на практике типам сорбентов можно отнести силикагели, активированные угли, а также различные виды сильно пористых или высокодисперсных алюмосиликатов.

Силикагель представляет собой высушенный гель кремниевой кислоты, имеет глобулярную структуру, сформированную из сросшихся между собой и контактирующих сферических частиц. Силикагели имеют развитую систему пор, формы и размеры которых зависят от размеров и плотности упаковок сферических частиц, поверхность которых составляет внутреннюю поверхность пор. Удельная поверхность этих пор в зависимости от технологии изготовления силикагелей может составлять $(3\div 7)\cdot 10^5$ м²/кг.

Силикагель — гетерополярный сорбент, поэтому он хорошо поглощает полярные и значительно менее неполярные вещества. Силикагель известен, прежде всего, как эффективный осушитель. Кроме того, он хорошо сорбирует пары многих полярных органических веществ, сероводород, аммиак, сернистый газ, вследствие чего его применяют для очистки и извлечения различных газов и паров. Силикагель проявляет высокую адсорбционную активность к веществам различной химической природы; в частности, наблюдается эффективная адсорбция полярных примесей и неполярных растворов. Примером является очистка неполярных SiCl_4 и GeCl_4 от микропримесей хлоридов металлов.

Активированные угли имеют кристаллическое строение, у них обнаружена структура графита с характерной слоистой решеткой из шестичленных углеродных колец. Активированные угли состоят из плотных кристаллических агрегатов, формирующих развитую систему пор. Характер пористости связан со структурой агрегатов, а их адсорбционная способность — с размерами ее элементов — кристаллитов. Удельная поверхность активированных углей достигает $(4\div 9)\cdot 10^5$ м²/кг и отличается крайне высокой энергетической неоднородностью. Особо активными центрами на поверхности являются ребра и углы кристаллитов. Активированные угли, так же как и силикагели, широко применяются на конечной стадии очистки от примесей, в частности хлоридов компонентов полупроводниковых и диэлектрических материалов.

2.4.2 Ионный обмен

Ионный обмен представляет собой обратимый взаимообмен ионов с одновременными зарядами, протекающий между жидким раствором и твердым нерастворимым веществом, находящимся в контакте с этим раствором.

Твердое вещество, осуществляющее обмен ионов, называют *ионитом* или *ионообменником*, причем если обмен проходит только положительными ионами, то ионит является катионным ионообменником — *катионитом*, если же обмен осуществляется только отрицательными ионами, то это анионный ионообмен-

ник, т.е. *анионит*. *Амфотерные* иониты способны одновременно осуществлять и катионный, и анионный обмен.

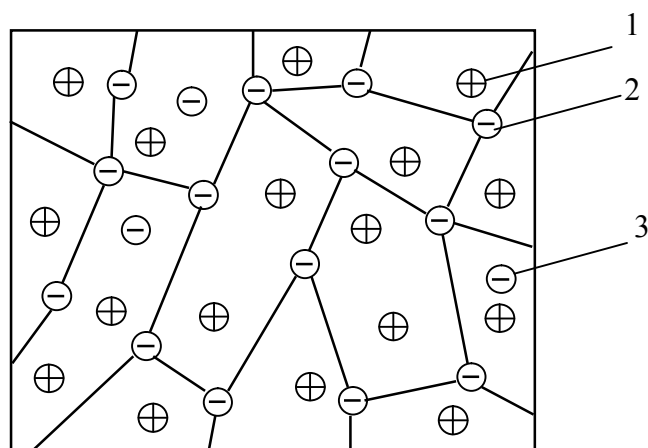


Рис. 2.3 — Схематическое изображение структуры ионита:

- 1 — противоионы; 2 — матрица с фиксированными ионами;
3 — коионы

Ионный обмен представляет собой стехиометрическое замещение: в обмен на каждый эквивалент одного иона, поглощенного из раствора, ионит отдает в раствор один эквивалент другого иона с зарядом того же знака. В этом заключается основное отличие ионного обмена от процесса адсорбции. При адсорбции, как было показано, адсорбент только поглощает растворенное вещество, не отдавая в раствор никакого другого вещества. На практике ионный обмен, как правило, всегда сопровождается адсорбцией, большая часть адсорбентов (например, оксид алюминия, активированный уголь и т.д.) могут проявлять себя как иониты.

Используя иониты, можно осуществлять почти полное извлечение определенного типа ионов из раствора, для этого очищаемый раствор пропускают через реакционную ионообменную колонку, заполненную зернами ионита.

Ионит состоит из матрицы (рис. 2.3), обладающей положительным или отрицательным зарядом, обусловленным расположенными в нем так называемыми фиксированными ионами. Заряд фиксированных ионов компенсируется зарядом подвижных ионов противоположного знака, расположенными внутри пор матрицы и называемых *противоионами*.

Поскольку противоионы подвижны внутри пор каркаса, то они могут быть заменены другими ионами того же знака, поступающими в поры из окружающего ионит раствора. При этом из раствора вместе с противоионами в поры ионита поступают и подвижные ионы того же знака, что и заряд каркаса, называемые *коионами*. В соответствии с этим содержание противоионов в ионите

определяется не только плотностью заряда каркаса, но и содержанием коионов согласно условию электронейтральности. Таким образом, ионный обмен по существу заключается в распределении противоионов между ионитом и раствором.

Вследствие того, что силы электростатического взаимодействия между заряженным каркасом и различными сортами противоионов неодинаковы и, кроме того, различаются размеры последних, то большие противоионы вообще не могут проникать в тонкопористые иониты. Это, в сущности, и определяет селективность разных типов ионитов, которая позволяет извлекать из раствора определенные типы ионов, оставляя концентрацию других ионов на неизменном уровне. Однако необходимо учитывать, что ионный обмен в указанных системах не единственно возможный процесс, ему может сопутствовать, как отмечалось, адсорбция растворителя и растворенного вещества, что может изменить общую концентрацию ионов в ионите и в растворе.

Для оценки эффективности работы ионита и характеристики его избирательности вводят *коэффициент разделения*, который количественно показывает способность ионита к разделению противоионов A и B .

Коэффициент разделения K_B^A представляет собой частное от деления отношений эквивалентных долей противоионов A и B в ионите и в растворе:

$$K_B^A = \frac{\bar{\gamma}_A \cdot \bar{\gamma}_B}{\gamma_A \gamma_B} = \frac{\bar{\gamma}_A \gamma_B}{\gamma_A \bar{\gamma}_B}, \quad (2.6)$$

где, $\bar{\gamma}_A, \bar{\gamma}_B, \gamma_A, \gamma_B$ — эквивалентные доли противоионов A и B в ионите и растворе соответственно.

Если ионит преимущественно поглощает ионы A , то коэффициент разделения больше единицы, если же преимущественно поглощаются ионы B , он меньше единицы. Чем дальше значение K_B^A отстоит от единицы, тем, очевидно, выше селективность.

Важнейшей физико-химической характеристикой сорбента является его емкость, под которой понимают количественную меру способности сорбента

поглощать извлекаемый компонент из раствора. От емкости зависит количество сорбента, необходимого для очистки данного объема раствора.

Емкость сорбента можно отнести к единице массы сорбента (массовая емкость) или к единице объема (объемная емкость). Часто ее выражают в миллиэквивалентах на килограмм сухого сорбента (мэкв/кг) или в килограммах адсорбированного вещества 1 м^3 или 1 кг сорбента.

Свойства ионитов обнаруживают многие природные и синтетические вещества. Важнейшие из них — иониты на основе синтетических смол и углей, а также некоторые минеральные иониты (к которым относятся различные алюмосиликаты, оксиды и т.д.).

Значительные различия в поведении ионитов (способность к тому или иному виду ионообмена) обуславливаются особенностями их структуры и природой.

Поскольку процесс ионного обмена является *обратимым*, то порцию ионита обычно используют многократно. Как только наступает насыщение ионита ионами B , операцию ионного обмена заканчивают, а ионит регенируют, промывая его раствором, который удаляет адсорбированные ионы B и обменивает их на ионы A , ранее перешедшие из ионита в очищаемый раствор. Насыщенный ионами A ионит вновь пригоден для использования.

При получении чистых полупроводниковых и диэлектрических материалов и их компонентов ионный обмен может быть применен в следующих случаях: 1) для глубокой очистки раствора соли очищаемого элемента от примесей (в этом случае раствор после промывки ионита отбрасывают); 2) для разделения двух элементов, из которых один остается в растворе, а второй адсорбируется ионитом (в этом случае и основной раствор и раствор после промывки ионита являются ценными); 3) для концентрирования ценного элемента в ионите, извлекаемом из большой массы слабого раствора (в этом случае ценным является раствор после промывки ионита, а исходный раствор отбрасывают); 4) для глубокой очистки воды, широко используемой в технологии полупроводниковых материалов и приборов.

2.4.3 Хроматография

Хроматография получила свое название от греческих слов «хрома» (цвет) и «графо» (пишу), что буквально означает «цветопись». Хроматография в настоящее время широко применяется для глубокого разделения и очистки веществ.

Все хроматографические методы основаны на различии в сорбируемости компонентов разделяемой смеси на сорбенте. Это приводит к различной скорости перемещения компонентов разделяемой смеси при движении ее через пористую сорбционную среду. Таким образом, обязательным условием разделения является избирательность и обратимость процесса сорбции компонентов смеси. Скорость передвижения каждого компонента смеси обратно пропорциональна степени сорбции. В результате различной скорости перемещения компонентов смесь делится на ряд полос и зон, образуя *хроматограмму*. Разделенные компоненты затем механически отделяют друг от друга.

Таким образом, хроматографическим методом можно назвать такой метод разделения, при котором разделяемые компоненты распределяются между двумя фазами — неподвижным слоем твердого поглотителя, обладающего сильно развитой поверхностью, и потоком жидкого раствора или газовой смеси, как бы фильтрующимся через неподвижный слой.

По агрегатным состояниям разделяемой смеси и поглотителя различные хроматографические методы можно разделить на четыре вида (табл. 2.1).

Процессы хроматографического разделения существенно различаются по *форме* осуществления. Основными методами жидкостно-адсорбционной хроматографии являются проявительный, вытеснительный и фронтальный. Рассмотрим их на примере разделения смеси, состоящей из двух компонентов A и B , причем вещество B адсорбируется сильнее, чем вещество A .

Проявительный метод (метод промыванием) состоит в том, что в верхнюю часть колонки с адсорбентом вводят разделяемую смесь $A+B$, которая тут

же адсорбируется. Затем через колонку пропускают жидкость (проявитель E),

Таблица 2.1

Виды хроматографических методов

| Вид хроматографического метода | Жидкостно-адсорбционная | Газоадсорбционная | Жидкостная распределительная | Газожидкостная |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------|--|----------------|
| Неподвижный слой | Твердое тело | Твердое тело | Жидкий поглотитель на твердом носителе | |
| Подвижный слой | Жидкость | Газовая смесь | Жидкость | Газовая смесь |

адсорбирующуюся слабее обоих компонентов смеси B . Проходя через слой, содержащий адсорбированные компоненты A и B , проявитель будет вымывать постепенно из него оба компонента, но преимущественно компонент A , поскольку он адсорбируется слабее. В результате через некоторое время будет наблюдаться разделение компонентов A и B по различным зонам адсорбции (рис. 2.4,а). В конце концов компоненты A и B выводятся из колонки промывающей жидкостью порциями, отделенными одна от другой чистым проявителем.

Вытеснительный метод (или вытеснительное проявление) отличается от предыдущего тем, что в качестве промывающей применяется жидкость (вытеснитель D), которая адсорбируется сильнее, чем компоненты A и B . Вследствие этого происходит вытеснение жидкостью D обоих компонентов A и B с адсорбента, причем компонент A вытесняется быстрее. Это приводит к разделению компонентов (рис. 2.4,б), причем наряду с зонами, содержащими компоненты A и B в отдельности, будет существовать и промежуточная зона, где они содержатся оба. При дальнейшем проведении процесса вытеснения некоторую часть компонентов на выходе из колонки можно получить в чистом виде, но некоторая часть так и останется в смеси.

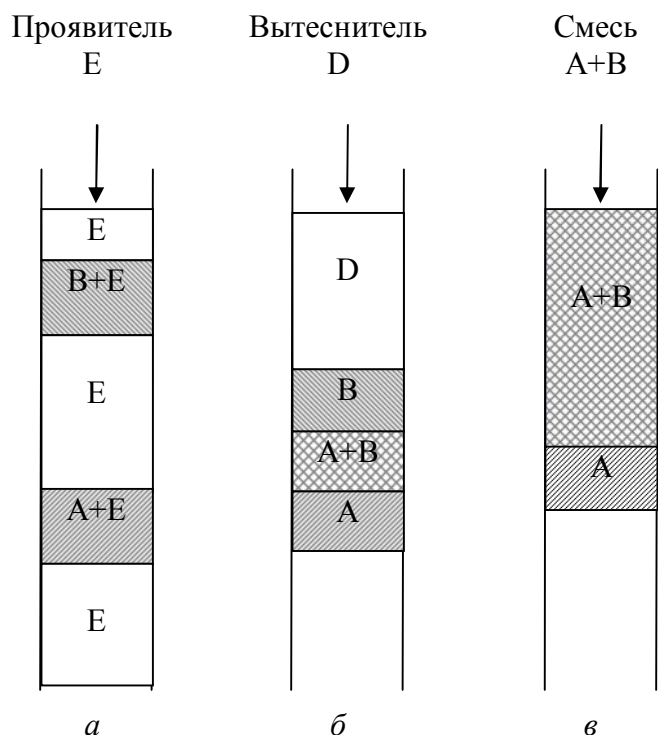


Рис. 2.4 — Схематическое распределение компонентов разделяемой смеси A+B в колонках трех методов хроматографии:

a — проявительный;
б — вытеснительный;
в — фронтальный.

Фронтальный метод заключается в пропускании через колонку только разделяемой смеси. Вследствие меньшей адсорбции компонента *A* в колонке достигается распределение компонентов, показанное на рис. 2.4,в. Такой метод дает возможность получить в чистом виде некоторое количество только слабо адсорбируемого компонента *A*.

Хроматографический метод разделения нашел широкое применение для разделения сложных смесей на компоненты, для выделения нужных веществ из весьма разбавленных растворов, для разделения близких по свойствам ионов (например, редкоземельных, металлов) и т.д.

2.5 Процессы жидкостной экстракции

Экстракция в общем случае является процессом избирательного извлечения вещества в жидкую фазу. Извлечение при этом может производиться из смесей в газообразной, жидкой или твердой фазе.

Для каждого из видов экстракции существует свое название. Экстракцию газа жидкостью называют *абсорбцией*, твердых веществ жидкими — *выщелачи-*

ванием и, наконец, экстракцию растворенного вещества из одной жидкой фазы в другую — *жидкостной экстракцией* или просто *экстракцией*.

Таким образом, при жидкостной экстракции происходит процесс извлечения растворенного вещества из одного жидкого растворителя с помощью другого жидкого растворителя, при этом необходимо, чтобы растворители практически не смешивались друг с другом.

В технологии полупроводников и диэлектриков в качестве жидкости, из которой проводят экстракцию растворенного вещества, чаще всего используют воду, а в качестве жидкости, называемой экстрагентом, с помощью которой производят экстрагирование, используют жидкости органического происхождения. Обычно под экстрагентом понимают не только чистый растворитель, но и растворитель, включающий в свой состав *реагент* (компонент, который может химически реагировать с извлекаемым веществом) и *разбавитель* (вводимый для уменьшения вязкости растворителя).

Часто в состав водного растворителя, из которого экстрагируют растворенное вещество, вводят *высаливатель* — вещество (в виде соли или кислоты), имеющее одноименный ион с экстрагируемым соединением и вследствие этого уменьшающее его растворимость, что тем самым приводит к повышению степени его извлечения из водного раствора.

Жидкостная экстракция имеет очень широкое применение в технологии полупроводников и диэлектриков. С ее помощью могут быть решены следующие задачи: 1) разделение смеси двух веществ с концентрированием каждого из них в разных растворителях (например, водном и органическом); 2) экстрагирование основного компонента смеси в органический растворитель и оставление примеси в водном растворе или, наоборот, экстрагирование примеси в органический растворитель и оставление компонента в водном растворе.

Для понимания сущности процесса экстракции и соответственно управления им необходимо знание основ фазового равновесия в жидких системах.

Жидкие системы условно можно разделить на системы, компоненты которых почти полностью нерастворимы друг в друге (например, вода — керосин,

вода — ртуть); системы, компоненты которых обладают ограниченной растворимостью (например, вода — анилин, вода — фенол); системы, компоненты которых полностью растворимы друг в друге (например, вода — спирт). Строго говоря, абсолютно нерастворимых друг в друге жидкостей нет, поэтому обычно говорят о практически нерастворимых или несмешивающихся жидкостях.

Взаимная растворимость в значительной степени зависит от температуры. Для эндотермических процессов повышение температуры вызывает увеличение растворимости, а для экзотермических процессов — уменьшение взаимной растворимости.

Вопрос о взаимной растворимости или нерастворимости жидкостей очень важен для теории и практики жидкостной экстракции и связан с природой этих жидкостей. Хорошей взаимной растворимостью, как правило, обладают вещества, близкие по составу, строению и размерам молекул. Так, углеводороды хорошо растворимы в углеводородах, спирты в спиртах и т.д. Как правило, полярные жидкости лучше растворимы в полярных, а неполярные — в неполярных. Плохо растворяются друг в друге или взаимно нерастворимы полярные и неполярные жидкости. Этими правилами можно руководствоваться при выборе растворителей и экстрагентов. Кроме того, оба эти вещества должны обладать как достаточной, так и существенно различной растворимостью для экстрагируемого вещества.

Если в двухфазную жидкую систему, т.е. систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей A и B , ввести небольшое количество третьего компонента C , то после установления равновесия он окажется в той или иной концентрации присутствующим в обеих фазах. Обозначив через C_a и C_b концентрации растворенного вещества в жидких фазах A и B , можно ввести коэффициент распределения для системы двух жидкостей, находящихся в равновесии:

$$K = C_a / C_b. \quad (2.7)$$

Как показывает опыт, при постоянной температуре и небольших концентрациях третьего компонента (разбавленные растворы) увеличение количества

этого компонента в системе приводит к пропорциональному увеличению концентрации его в обеих жидких фазах. Следовательно, для каждой данной температуры коэффициент распределения для системы двух *разбавленных* растворов является величиной постоянной.

Часто растворенное вещество имеет различную молекулярную массу в жидких фазах из-за диссоциации или ассоциации. Тогда в силу сохранения постоянства коэффициента распределения выражение для него записывают в виде:

$$K = \frac{C_a^{M_a/M_b}}{C_b}, \quad (2.8)$$

где M_a и M_b — молекулярные массы растворенного вещества в фазах A и B соответственно.

Соотношение (2.8) называют законом распределения Нернста.

Как было показано Н. А. Шиловым, соотношения (2.7) и (2.8) подтверждаются (остаются постоянными) лишь в частных случаях, общим же случаем является закон:

$$K = C_a^m / C_b, \quad (2.9)$$

где m — величина, постоянная для данной системы при постоянной температуре.

При распределении третьего вещества между двумя несмешивающимися жидкостями возможен случай, когда степень диссоциации распределяющегося вещества в разных растворителях отличается. Обозначим степень диссоциации распределяющегося вещества в первом растворителе α_1 , а втором α_2 . Тогда закон распределения примет вид:

$$\frac{C_a(1 - \alpha_1)}{C_b(1 - \alpha_2)} = K. \quad (2.10)$$

При высоких концентрациях третьего компонента (концентрированные растворы) коэффициент распределения не остается постоянным. При этом существенно меняется взаимная растворимость расслаивающихся жидкостей, что

делает более сложными соотношения между составами равновесных жидких фаз и может приводить к образованию как гомогенной, так и трехфазной систем.

Изменение фазовых соотношений в концентрированных трехкомпонентных жидких растворах обычно рассматривают на изотермических сечениях трехкомпонентных диаграмм состояния, представляемых в виде треугольников (рис. 2.5).

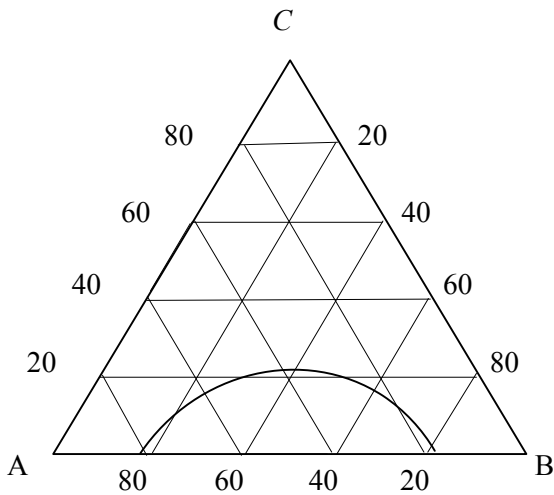


Рис. 2.5 — Схематическое изображение изотермического сечения трехкомпонентной диаграммы состояния

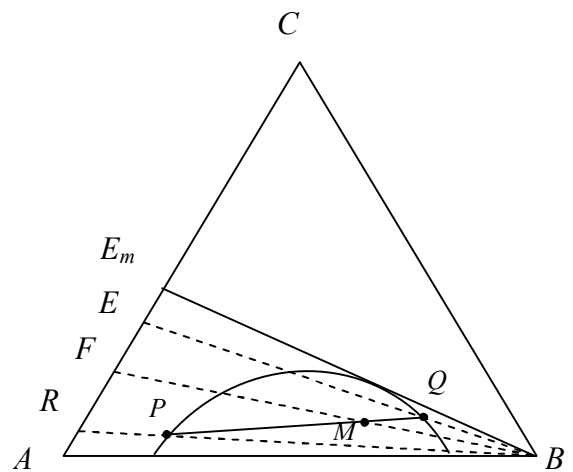


Рис. 2.6 — Состав и количество продуктов, получаемых при одноступенчатой экстракции

Принцип экстракционного разделения. Суть процесса экстракционного разделения может быть рассмотрена с помощью трехкомпонентной диаграммы состояния, приведенной на рис. 2.6. Для разделения смеси двух полностью смешивающихся жидкостей A и C состава F к ним добавляют растворитель (экстрагент) B , не полностью смешивающийся со смесью и способный избирательно растворять (экстрагировать) один из компонентов, в нашем случае C .

При этом точка, отвечающая общему составу тройной системы, перемещается по прямой FB . Для рассматриваемого случая соотношения между количеством смеси и количеством экстрагента состав образовавшейся тройной системы соответствует точке M . Состав же гетерогенных фаз, образующихся в результате расслоения тройной системы, определяется относительным положением коноды PQ , проведенной через точку M . Фазу Q , имеющую высокое содер-

жание растворителя, называют *фазой экстракта или фазой растворителя*. Фазу P с низким содержанием растворителя называют *фазой рафината или фазой остатка*.

Разделяя фазы Q и P и извлекая из них растворитель (дистилляцией или промывкой), получают соответственно экстракт и рафинат, свободные от растворителя, составов E и R . По сравнению с исходной смесью F смесь E имеет более высокое, а смесь R — более низкое содержание компонента C . Дальнейшим добавлением экстрагента к рафинату R получают (после разделения фаз и удаления экстрагента) новый рафинат с еще более низким содержанием C и т.д. Таким путем из исходной смеси F , проводя многоступенчатую (периодическую) экстракцию, можно получить компонент A почти любой степени чистоты.

Что касается получения компонента C из экстракта, то максимально достижимая степень чистоты этого компонента в данном многоступенчатом процессе определяется положением точки E_m , получаемой в результате пересечения касательной, проведенной из точки B к бинодальной кривой, и линии AC . Для еще большего повышения чистоты компонента C экстракт дополнительно обрабатывают так называемым промывным раствором, который обладает свойством хорошо растворять загрязняющий компонент A , но не растворяет C .

Из проведенного рассмотрения видно, что результаты экстракционного процесса существенно зависят от размеров области расслоения и от наклона коноды, определяющего значения коэффициента распределения. Эти факторы, в свою очередь, зависят от температуры и природы растворителя (экстрагента). Выбор условий экстракции с учетом этих факторов позволяет добиться высокой эффективности процессов извлечения, разделения и очистки.

Количественно процесс экстракции описывается следующим образом. Обозначим g_0 — начальное количество экстрагируемого вещества; V_1 — объем раствора, в котором находится экстрагируемое вещество; V_2 — объем растворителя, употребляемый на одно экстрагирование; m — общее число операций экстрагирования; g_1, g_2, \dots, g_m — количество вещества, остающееся в первоначальном растворе после 1, 2, ..., m -го экстрагирования; K — коэффициент распре-

деления экстрагируемого вещества, который будет определяться отношением концентрации раствора, из которого экстрагируется распределяющееся вещество, к концентрации раствора, которым производится экстрагирование. Пусть после первого экстрагирования в исходном растворе осталось g_1 (весовых единиц) растворенного вещества в объеме V_1 , экстрагируется $g_0 - g_1$, причем это количество заключается в объеме V_2 . По закону распределения

$$\frac{\frac{g_1}{V_1}}{\frac{g_0 - g_1}{V_2}} = K, \quad (2.11)$$

откуда

$$g_1 = g_0 \frac{KV_1}{KV_1 + V_2}. \quad (2.12)$$

После второго экстрагирования

$$\frac{\frac{g_2}{V_1}}{\frac{g_1 - g_2}{V_2}} = K, \quad g_2 = g_1 \frac{KV_1}{KV_1 + V_2}.$$

После m экстрагирований в исходном растворе останется g_m растворенного вещества:

$$g_m = g_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^m. \quad (2.13)$$

Особенности практического осуществления жидкостной экстракции.

Так как разделяемая смесь компонентов A и C и экстрагент B не полностью смешиваются друг с другом и характеризуются заметной разницей в плотности, то при их перемешивании жидкости диспергируются, а при отстаивании отделяются друг от друга в виде слоев (раслаиваются).

Лимитирующей стадией процесса экстракции является, как правило, диффузия экстрагируемого вещества при смешивании разделяемой смеси и экстрагента, поэтому процесс жидкостной экстракции целесообразно проводить при интенсивном перемешивании, значительно ускоряющем диффузионный пере-

нос в соприкасающихся фазах. Кроме того, скорость экстракции возрастает с увеличением площади контакта между фазами; чем меньше размер капель дисперсной фазы, тем быстрее устанавливается экстракционное равновесие.

Процесс жидкостной экстракции может осуществляться периодически или непрерывно. В производственных условиях он находит ограниченное применение вследствие малой производительности. Значительно шире используется непрерывный процесс. Здесь массопередача между исходным раствором F и экстрагентом B происходит в смесителях, а разделение фаз экстракта и рафината — в отстойниках. При этом в первый смеситель непрерывно вводят исходный раствор F и экстрагент B , где они интенсивно перемешиваются. Образующаяся гетерогенная смесь непрерывно подается в первый отстойник, в котором происходит разделение фаз, причем фаза рафината далее поступает во второй смеситель, куда также непрерывно поступают и новые порции экстрагента. Гетерогенная смесь, образующаяся во втором смесителе, непрерывно подается во второй отстойник и т.д. Конечная фаза рафината из последнего отстойника подается в дистилляционную колонну для удаления экстрагента и получения чистого рафината R .

2.6 Кристаллизационные процессы

Кристаллизацией называют переход вещества из жидкого в твердое кристаллическое состояние. Кристаллизационные методы очистки основаны на различии растворимости примеси в жидкой и твердой фазах.

В настоящее время кристаллизация из расплавов наиболее широко используется для очистки полупроводниковых и диэлектрических материалов. Этот метод, как правило, применяется на конечной стадии технологического процесса очистки веществ. При этом наряду с высокой степенью очистки материала от примесей достигается и необходимое совершенство кристаллической структуры (физическая чистота), т.е. материалы получают в виде высокочистого монокристалла.

Для постановки процессов кристаллизационной очистки вещества необходимо знание *фазовой диаграммы* состояния вещества с присутствующими в нем примесями. Однако общее изучение процессов плавления и затвердевания уже в трехкомпонентных системах в ряде случаев вызывает серьезные трудности, что осложняет организацию процесса очистки. Поскольку кристаллизационные методы применяются на конечной стадии процесса очистки, то содержание остаточных примесей в очищаемом веществе настолько мало, что их взаимное влияние, или взаимодействие между собой в среде основного материала, практически отсутствует. Это позволяет при описании кристаллизационных методов очистки заменить одну сложную многокомпонентную систему совокупностью фазовых диаграмм бинарных систем: основной компонент — примесь. Поэтому имеется полное основание ограничить общее рассмотрение основных принципов кристаллизационных методов очистки рассмотрением двухкомпонентных систем.

Диаграммы плавления — затвердевания бинарных систем весьма разнообразны.

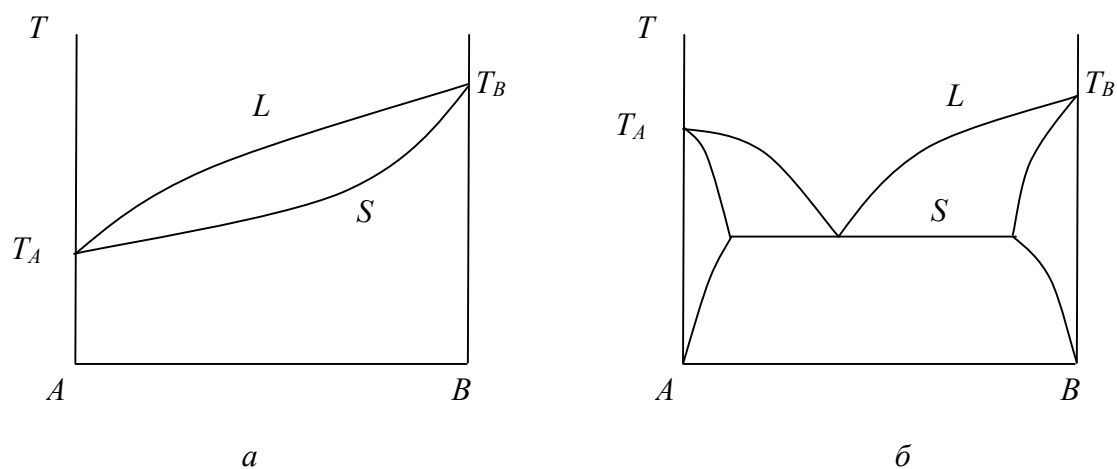


Рис. 2.7 — Важнейшие типы фазовых диаграмм, встречающихся при работе с компонентами полупроводниковых и диэлектрических фаз:

a — диаграмма состояния непрерывных растворов;

б — эвтектическая диаграмма

разны. На рис. 2.7 представлено два типа важнейших фазовых диаграмм, с которыми чаще всего приходится иметь дело в технологии полупроводниковых и диэлектрических материалов. Для небольших концентраций примеси в веществе можно несколько упростить вид представленных фазовых диаграмм. В об-

ласти малых концентраций примеси, т.е. в углу фазовой диаграммы, примыкающей к точке плавления чистого компонента, различия между разными типами фазовых диаграмм пропадают. В результате этого при описании процессов кристаллизационной очистки все многообразие фазовых диаграмм можно свести к двум отрезкам, касательным к линиям ликвидуса и солидуса в точке плавления основного компонента (рис. 2.8). Эти отрезки направлены вниз, если примесь понижает температуру плавления раствора, и вверх, если она ее повышает.

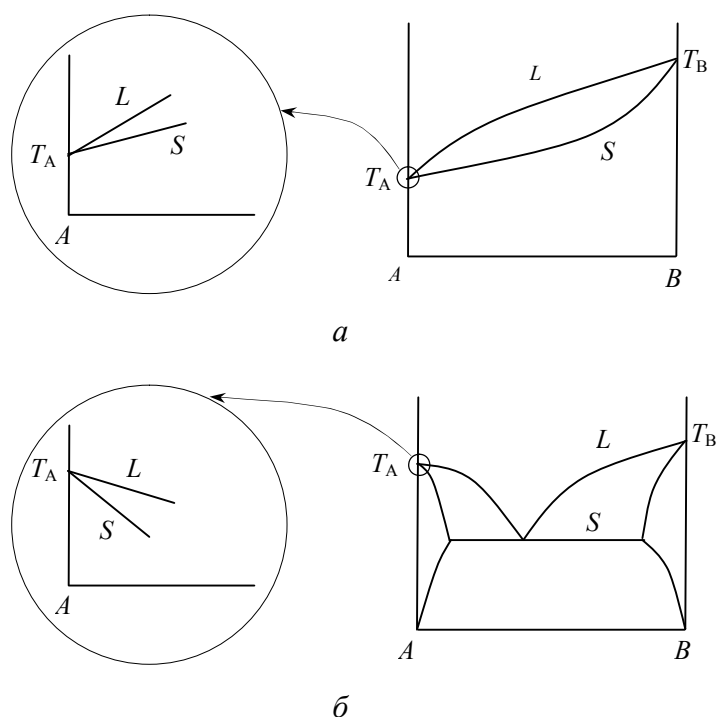


Рис. 2.8 — Представление участков фазовых диаграмм двух типов вблизи точки плавления основного компонента:
а — примесь, повышающая температуру плавления;
б — примесь, понижающая температуру плавления

Рассмотрим процессы, происходящие при кристаллизации разбавленного раствора в бинарной системе, описываемой участком фазовой диаграммы, когда примесь понижает температуру плавления раствора. Воспользуемся представлением участка фазовой диаграммы в виде прямых, практически совпадающих при малых концентрациях примеси с кривыми ликвидуса и солидуса. Пусть имеется расплав компонента *A* с концентрацией примеси *B*, равной C_0 при температуре T_0 (рис. 2.9).

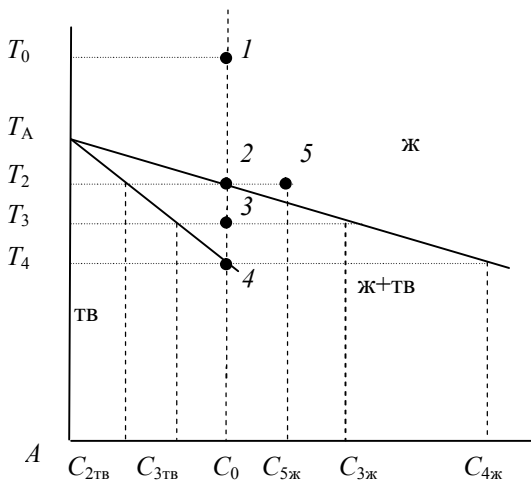


Рис. 2.9 — Распределение примеси между твердой и жидкой фазами при кристаллизации разбавленного раствора компонента B в A

Исходное состояние системы, таким образом, характеризуется фигуративной точкой 1 с координатами $(C_0$ и $T_0)$. При понижении температуры расплава до температуры начала кристаллизации (точка 2 на кривой ликвидуса) возникает твердая фаза состава C_2 , более богатая основным компонентом A чем жидкая фаза. Расплав же будет обогащен примесным компонентом B . Вследствие этого фигуративная точка сдвинется несколько вправо (точка 5) по сравнению с точкой 2 , характеризующей исходный расплав. Очевидно, что температура T_2 несколько выше температуры начала кристаллизации расплава, характеризуемого точкой 5 . При дальнейшем понижении температуры фигуративная точка 5 вновь достигнет кривой ликвидуса и выделяющиеся теперь слои твердой фазы будут иметь состав более богатый компонентом B по сравнению со слоями, закристаллизовавшимися в первую очередь. При их кристаллизации фигуративная точка опять сдвинется вправо, и, таким образом, следующие порции расплава кристаллизуются при более низкой температуре. Поскольку скорость диффузии в твердой фазе пренебрежимо мала, то по мере роста кристалла вновь нарастающие слои будут все более обогащаться компонентом B .

Таким образом, проведенное рассмотрение процесса кристаллизации в реальных условиях показывает, что твердая фаза кристаллизуется неоднородной по своему составу. Получающийся при этом кристалл представляет собой гамму твердых растворов с непрерывно меняющимися концентрациями. Это явление называют — *сегрегацией*, а соответствующие нарушения постоянства состава *сегрегационными*. Как следует из приведенного рассуждения, их проис-

хождение определяется совокупностью двух обстоятельств. Первое из них — это разница в составах жидкой и твердой фаз, находящихся между собой в равновесии, а второе — замедленность процессов выравнивания (диффузии) в твердой фазе.

В реальных условиях выращивания кристаллов граница раздела фаз передвигается со скоростью от сотых долей до десятков миллиметров в минуту. По сравнению с этими скоростями скорости диффузионного перемещения компонентов внутри твердой фазы пренебрежимо малы. Кроме того, при выращивании кристаллов, создают такие градиенты температуры, при которых нарастающие слои кристалла быстро попадают в область пониженных температур, где диффузионные процессы еще более замедлены. Это способствует фиксации неоднородностей состава, возникающих в твердой фазе, и разделению или очистке веществ при кристаллизации.

Если затруднена диффузия в жидкой фазе, то на фронте кристаллизации в ходе процесса будет увеличиваться избыток компонента, которым обеднена образующаяся твердая фаза, и недостаток компонента, которым твердая фаза обогащена. Кристаллизация твердой фазы при этом будет происходить не из основной массы жидкой фазы, а из прилегающего к фронту кристаллизации слоя, что приводит к снижению эффекта разделения или очистки.

Таким образом, затрудненность диффузии компонентов в жидком состоянии снижает эффективность разделения или очистки при кристаллизации.

Для оценки эффективности очистки веществ от примесей кристаллизацией из расплава служит коэффициент распределения K , представляющий собой отношение концентрации растворенного вещества в твердой фазе к концентрации его в жидкой фазе (расплаве). В зависимости от системы основной компонент — примесь значение K может быть больше или меньше единицы и изменяться в широких пределах от значений менее 10^{-5} до значений более 10. Это значение зависит от ряда факторов: типа фазовой диаграммы основного компонента и примеси, условий кристаллизации, скорости перемещения фронта кристаллизации, интенсивности перемешивания жидкой фазы (расплава) и т.д. и играет большую роль в

кристаллизационных способах очистки. Различают равновесный и эффективный коэффициенты распределения.

С помощью равновесного коэффициента распределения характеризуют эффект разделения компонентов смеси в каждый момент равновесия между кристаллом и расплавом. Поскольку состояния равновесия соприкасающихся твердой и жидкой фаз описываются фазовыми диаграммами, то в общем случае расчет равновесного коэффициента распределения возможен на основе фазовых диаграмм. Так, в случае разбавленных твердых и жидких растворов, описываемых участками фазовых диаграмм, представленных на рис. 2.8, равновесный коэффициент распределения при заданной температуре T находят как отношение отрезков горизонтальных линий, полученных пересечением изотермы, отвечающей температуре кристаллизации T , с линиями ликвидуса $C_{\text{ж}}$ и солидуса $C_{\text{тв}}$:

$$K_0 = C_{\text{тв}} / C_{\text{ж}} \quad (2.14)$$

В случае если примесь понижает температуру кристаллизации очищаемого вещества (см. рис. 2.8,б), равновесный коэффициент распределения, очевидно, меньше единицы ($C_{\text{тв}} < C_{\text{ж}}$), а если примесь повышает температуру кристаллизации (см. рис. 2.8,а) то равновесный коэффициент распределения больше единицы ($C_{\text{тв}} > C_{\text{ж}}$).

Если ликвидус и солидус диаграммы состояния прямолинейны, то из подобия прямоугольных треугольников, построенных на отрезках $C_{\text{тв}}$ и $C_{\text{ж}}$ при разных температурах кристаллизации (см. рис. 2.9), нетрудно видеть, что равновесный коэффициент распределения не зависит от концентрации и температуры. Однако при более высоких концентрациях второго компонента (примеси), когда твердый и жидкий растворы нельзя считать разбавленными, а линии ликвидуса и солидуса заменять на прямые, равновесный коэффициент распределения уже не будет постоянной величиной и будет зависеть от концентрации примеси.

Точный расчет равновесного коэффициента распределения на основе фазовых диаграмм часто затруднен, поскольку во многих случаях имеющиеся фазовые диаграммы недостаточно точны в области малых концентраций примеси.

Поэтому чаще фазовые диаграммы используют для примерной оценки значения коэффициента распределения, т.е. будет ли он меньше, больше или близок к единице, что позволяет принципиально оценить поведение примеси в условиях очистки вещества кристаллизационными методами.

Таким образом, коэффициент распределения, получаемый из фазовых диаграмм, относится к условиям равновесия соприкасающихся твердых и жидких фаз. Эти условия, как правило, выполняются при достаточно малых скоростях направленной кристаллизации расплава. В этом случае концентрация примеси, растворенной в расплаве $C_{ж}$, одинакова во всем его объеме. В реальных условиях фронт кристаллизации движется со скоростью большей, чем скорость диффузии примеси в расплаве, в результате чего впереди фронта кристаллизации образуется слой расплава с эффективной толщиной δ , обогащенный примесью, если $K_0 < 1$, и обедненный примесью, если $K_0 > 1$. В этих условиях содержание примеси в закристаллизовавшемся участке $C_{тв}$ определяется концентрацией примеси в расплаве у фронта кристаллизации. Поскольку данная величина, как правило, неизвестна, то в этих неравновесных условиях связь между концентрациями примеси в твердой $C_{тв}$ и жидкой $C_{ж}$ фазах осуществляют с помощью *эффективного коэффициента распределения K* :

$$K = C_{тв} / C_{ж}. \quad (2.15)$$

При диффузионном характере массопереноса примеси в слое δ связь между эффективным и равновесным коэффициентами распределения имеет вид:

$$K = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0)e^{-V\delta/D}}. \quad (2.16)$$

В уравнении (2.16) $V \cdot \delta / D = \Delta$ — безразмерная величина, называемая приведенной скоростью кристаллизации (V — скорость кристаллизации; D — коэффициент диффузии примеси в расплаве).

Таким образом, при наличии всех этих величин и равновесного коэффициента распределения может быть рассчитано значение K .

На рис. 2.10 представлен график зависимости эффективного коэффициента распределения от значения Δ для различных систем основной компонент —

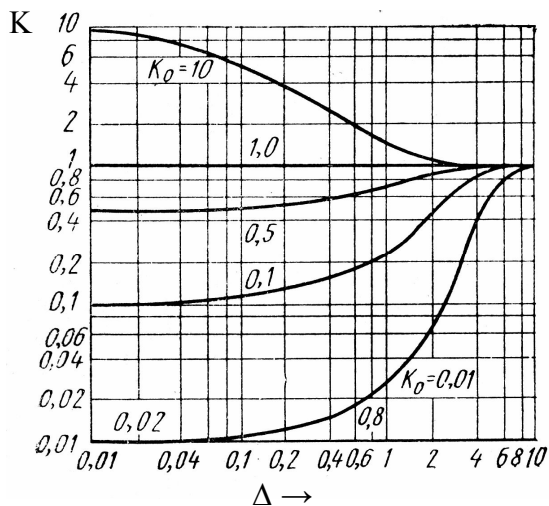


Рис. 2.10 — График зависимости эффективного коэффициента распределения примеси K от приведенной скорости роста Δ

примесь. Из построенных зависимостей видно, что увеличение приведенной скорости кристаллизации Δ смещает эффективный коэффициент распределения в сторону единицы независимо от значения равновесного коэффициента распределения. Уменьшение же Δ приближает K к значению K_0 . Отсюда для повышения эффективности процесса очистки необходимо предельно приблизить значение эффективного коэффициента распределения к

равновесному, что может быть достигнуто уменьшением приведенной скорости кристаллизации. Этого же эффекта можно достичь, проводя очистку кристаллизацией в условиях интенсивного перемешивания жидкой фазы.

2.7 Процессы перегонки через газовую фазу

Процессы перегонки через газовую фазу лежат в основе очистки простых веществ (элементов) и химических соединений, обладающих высокой упругостью паров, например фосфора, сурьмы, серы, магния, кальция, цинка, жидких хлоридов элементов, например GeCl_4 , TiCl_4 и SiCl_4 , промежуточных продуктов в производстве полупроводниковых и диэлектрических материалов в форме летучих соединений, например низших галогенидов, и т.д.

Разделение и очистка веществ сублимацией и дистилляцией. *Сублимация* (или возгонка) представляет собой процесс непосредственного перехода вещества из твердого состояния в парообразное. Сублимация как метод разделения и очистки возможна для тех веществ, которые, будучи нагреты до температуры ниже точки плавления, характеризуются достаточно высокими давлениями паров. При наличии в веществе набора примесей более летучие по сравнению с основным веществом примеси могут быть отогнаны при низкой темпе-

ратуре, а примеси, менее летучие, сосредоточены в остатке после возгонки основного компонента.

Дистилляция представляет собой процесс разделения жидкого раствора на его составные части, характеризующиеся различием в давлениях паров, путем их испарения с последующей конденсацией образовавшихся паров.

Рассмотрим основы разделения и очистки веществ испарением и конденсацией на примере двойной системы, состоящей из компонентов A и B , образующих непрерывный ряд твердых и жидких растворов.

Если компоненты A и B очень близки между собой по составу, размеру и строению молекул, а следовательно, и по свойствам и, кроме того, не образуют между собой соединений и не ассоциированы, то парциальное давление насыщенного пара каждого компонента над раствором при постоянной температуре будет пропорционально мольной доле его в растворе, т.е.

$$P_A = N_A P_A^0, \quad (2.17)$$

$$P_B = N_B P_B^0, \quad (2.18)$$

где P_A и P_B — парциальные давления паров компонентов A и B над раствором; N_A и N_B — их мольные доли в растворе; P_A^0 и P_B^0 — давления паров чистых компонентов A и B . Общее давление P_{AB} пара, равновесного с раствором:

$$P_{AB} = N_A P_A^0 + N_B P_B^0. \quad (2.19)$$

Так как

$$N_A = 1 - N_B, \quad (2.20)$$

то из (2.17) и (2.18) получаем:

$$(P_A^0 - P_A) / P_A^0 = N_B; \quad (2.21)$$

$$P_{AB} = P_A^0 + N_B (P_B^0 - P_A^0). \quad (2.22)$$

Приведенные соотношения являются линейными функциями относительно мольных долей и им соответствуют прямые линии на диаграмме, выражающей зависимость общего и парциальных давлений пара от состава при постоянной температуре (рис. 2.11,а).

Выражение (2.21) отражает *закон Рауля*, сформулированный для идеальных систем: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя A численно равно мольной доле растворенного в нем вещества B , и наоборот.

Идеальные растворы в практике наблюдаются относительно редко и их образование не сопровождается значительным тепловым эффектом или изменением объема. Для реальных растворов наблюдается отклонение от линейной зависимости между давлением пара раствора и его составом (рис. 2.11, б, в).

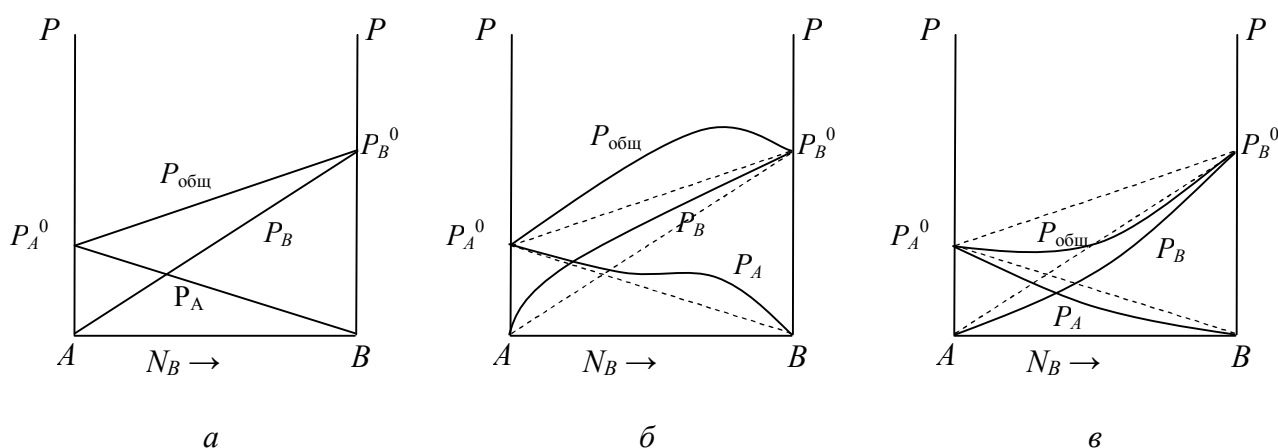


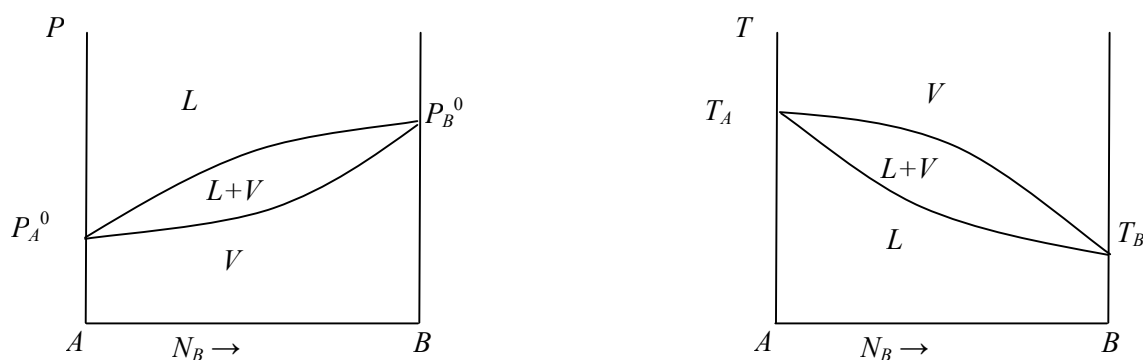
Рис. 2.11 — Графики зависимостей общего и парциального давлений пара от состава в двухкомпонентных системах:

a — идеальная система; $б$ — система с положительным отклонением от закона Рауля; $в$ — система с отрицательным отклонением от закона Рауля

Различают растворы с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля. При *положительных отклонениях* давление паров обоих компонентов над растворами и их сумма в действительности больше, чем это следует из закона Рауля (рис. 2.11, б, пунктирные линии). Такие растворы, как правило, образуются с поглощением теплоты и увеличением объема, что термодинамически обуславливает такое отклонение. При *отрицательных отклонениях* от закона Рауля действительные давления паров меньше вычисленных по закону Рауля (рис. 2.11, в), и образование таких растворов, как правило, сопровождается выделением теплоты и уменьшением объема.

Зависимость состава пара от состава раствора и общего давления в системе характеризуется законами, открытыми Д.П. Коноваловым и носящими его имя. Основное содержание этих законов можно проиллюстрировать на диаграммах состояния в координатах: температура кипения — состав раствора и давление пара — состав раствора.

Тип I



Тип II

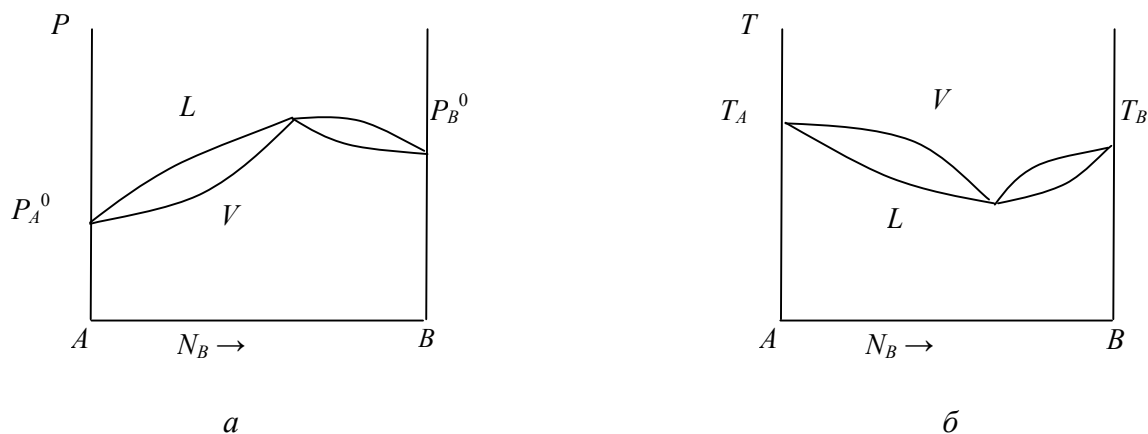


Рис. 2.12 — Диаграммы состояния состав — давление пара P (а) и состав — температура кипения T (б) для различных типов систем жидкость — пар

На рис. 2.12 приведены типичные диаграммы состояния. На каждой из них принято строить две кривые, одна из которых связывает параметры состояния с составом пара, а другая — с составом жидкой фазы. Характерно, что на диаграммах температура кипения — состав раствора нижняя кривая относится к составам жидкости, а верхняя — к составам пара. На диаграммах же давление

пара — состав раствора расположение кривых обратное. Системы, обладающие минимумом на кривых температур кипения, характеризуются максимумом на кривых давления пара, и наоборот. Точки максимума или минимума соответствуют растворам, состав которых одинаков с составом равновесного им пара (второй закон Коновалова). Растворы, соответствующие этим точкам, называют *азеотропными* или нераздельно (постоянно) кипящими растворами.

Системы, описываемые различными типами фазовых диаграмм, неодинаково ведут себя при дистилляции. Рассмотрим простейшую систему, относя-

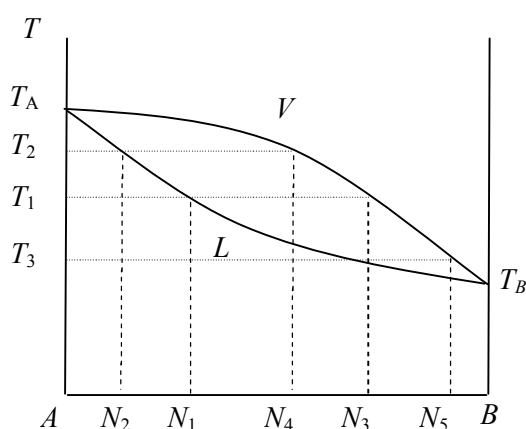


Рис. 2.13 — Схематическое изображение изменений в составах раствора и пара при дистилляции

ся к первому из двух типов (рис. 2.13). Буквой *B* обозначим компонент, обладающий более низкой температурой кипения. Если нагреть раствор состава N_1 , то кипение его начнется тогда, когда будет достигнута температура T_1 . Пар, равновесный с этим раствором, обладает составом N_3 , который богаче компонентом *B*, чем раствор (первый закон Коновалова). После испарения некоторого количества раствора оставшаяся часть его становится богатой компонентом *A* и имеет состав, например, N_2 . Раствор этого состава закипит, когда температура его поднимется до T_2 . Пар, находящийся в равновесии с этим раствором, обладает составом, который тоже богаче компонентом *B*, чем раствор. По мере испарения остаток раствора обогащается компонентом *A* и температура кипения соответственно повышается. В результате испарения в остатке будет содержаться практически чистый компонент *A* и температура кипения достигнет T_A .

Если пар, выделившийся из раствора при температуре T_1 , состава N_3 сконденсировать и полученный конденсат подвергнуть дистилляции, то он будет кипеть при температуре T_3 и образующийся пар будет иметь состав N_5 , т.е. станет богаче компонентом *B*.

ся к первому из двух типов (рис. 2.13). Буквой *B* обозначим компонент, обладающий более низкой температурой кипения. Если нагреть раствор состава N_1 , то кипение его начнется тогда, когда будет достигнута температура T_1 . Пар, равновесный с этим раствором, обладает составом N_3 , который богаче компонентом *B*, чем раствор (первый закон Коновалова). После испарения некоторого количества раствора оставшаяся часть

Повторяя такой процесс конденсации и дистилляции, можно, в конце концов, достигнуть того, что выделяющийся пар будет представлять собой практически чистый компонент B . Таким образом, проведенное рассмотрение показывает, что в системах этого типа любую двойную смесь можно разделить путем дистилляции на чистые компоненты.

В системах же второго типа разделение растворов на чистые компоненты таким путем невозможно. Действительно, проведя аналогичное рассмотрение процесса дистилляции системы, принадлежащей ко второму типу, можно показать, что эти системы разделяются на один из чистых компонентов и соответствующий азеотроп.

Азеотроп же не разделяется на компоненты при испарении, и для этого применяют другие методы (экстракция, кристаллизация и др.).

Азеотропные растворы встречаются во многих практически важных системах: хлористый водород — вода, азотная кислота — вода, этиловый спирт — вода, сероуглерод — ацетон и др.

Для количественной характеристики процессов разделения или очистки при дистилляции пользуются коэффициентом распределения $K=N'/N$, где N и N' — мольные доли компонентов в растворе и паре соответственно.

Для рассматриваемой двухкомпонентной системы

$$K_A = N'_A / N_A; \quad K_B = N'_B / N_B.$$

Оценку эффективности перераспределения основного компонента и примеси между паровой и жидкой фазами при глубокой очистке вещества дистилляцией производят также с помощью *коэффициента разделения*

$$K_P = \frac{N'_A}{N_A} \bigg/ \frac{N'_B}{N_B} = \frac{K_A}{K_B}. \quad (2.23)$$

Соотношение между составом пара и жидкости в системах, подчиняющихся законам идеальных растворов, может быть выражено через давление насыщенных паров чистых компонентов и общее давление P . Парциальное давление, согласно закону Дальтона, будет выражаться уравнением

$$P_A = P_{AB} N'_A \quad \text{и} \quad P_B = P_{AB} N'_B, \quad (2.24)$$

тогда из уравнений (2.19 — 2.22) и (2.24) получим

$$P_A^0 N_A = P_{AB} N'_A; P_B^0 N_B = P_{AB} N'_B,$$

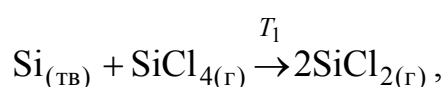
откуда

$$N'_A = \frac{P_A^0}{P_{AB}} N_A \text{ и } N'_B = \frac{P_B^0}{P_{AB}} N_B. \quad (2.25)$$

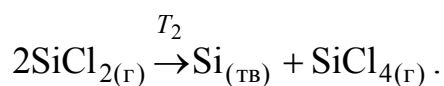
2.8 Очистка веществ с помощью химических транспортных реакций

Химическими транспортными реакциями (реакциями переноса) называют обратимые гетерогенные реакции с участием газовой фазы, приводящие к образованию промежуточных газообразных продуктов, с помощью которых можно осуществить транспорт (перенос) вещества между двумя реакционными зонами с различными давлениями и температурами. Обычно для осуществления транспортных реакций используют системы с разностью температур.

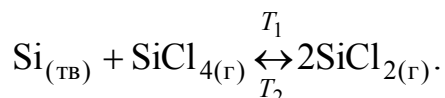
В ряде случаев применение методов сублимации и дистилляции с целью глубокого разделения или очистки полупроводниковых и диэлектрических материалов оказывается неэффективным вследствие недостаточной упругости их паров при приемлемых технологических температурах. Эффективность процессов в этом случае можно существенно повысить, переводя основное вещество в химическое соединение более летучее, чем примеси или другие компоненты. Это дает возможность при последующем разложении легколетучего соединения получить очищенный продукт, причем обычно значительно более чистый, чем после сублимации или дистилляции, если они и осуществимы. В качестве примера можно рассмотреть перенос кремния в виде дигалагенида. Обработка кремния его тетрахлоридом при температуре $T = 1300^\circ\text{C}$ приводит к образованию промежуточного газообразного соединения SiCl_2 :



которое переносится в холодный конец реактора, где при температуре $T = 1100^\circ\text{C}$ выделяется кремний по реакции

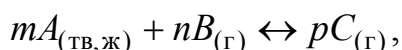


Приведенные реакции являются обратимыми и могут быть записаны как



Таким образом, помимо подвергаемого очистке вещества в транспортной реакции обязательно участвует специальный реагент (в приведенном примере тетрахлорид кремния) и иногда инертный газ, потоком которого переносят реагент и промежуточный газообразный продукт.

Уравнение транспортной реакции в общем виде может быть представлено так:

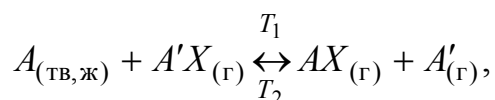


где A — очищаемое вещество, которое в условиях опыта может быть в твердой или жидкой фазе; B — газообразный реагент, образующий с компонентом A газообразное промежуточное соединение C .

Направление протекания этой реакции на практике, как правило, задают разностью температур между зонами в реакционном объеме. Результатом этого явится перегонка или транспорт очищаемого вещества из одной части аппарата в другую с помощью химической реакции. Эффективность и направление переноса определяются изменением свободной энергии в ходе реакции $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

Согласно принятой классификации важнейшие химические транспортные реакции можно разделить на три типа:

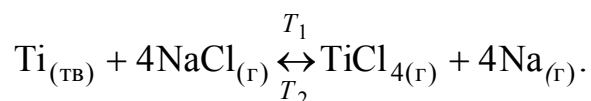
1. Эндотермические обратимые реакции с вытеснением (восстановлением) транспортируемого элемента из его парообразного соединения более активным элементом. В общем виде такая химическая транспортная реакция может быть представлена уравнением



где A — малолетучее транспортируемое вещество; $A'X$ — соединение более активного элемента; T_1 и T_2 — температуры рабочих зон реактора ($T_1 > T_2$).

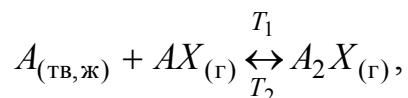
В качестве активного элемента наиболее часто используются водород, натрий, магний, кальций, цинк, олово, алюминий, некоторые редкоземельные металлы, а также многие соединения, например оксид углерода, углеводороды, гидриды металлов и др.

Примером применения реакций этого типа может служить метод очистки титана при взаимодействии его с парами хлористого натрия в вакууме:



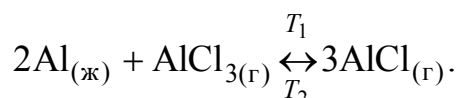
В этом методе важно то, что, например, при температуре реакции 1400°C количество перегнанного титана в 500 раз превышает его количество, которое получилось бы в результате очистки титана сублимацией при той же температуре.

2. Реакции образования соединений пониженной валентности (субсоединений) с их последующим диспропорционированием. Этот тип химических транспортных реакций в общем виде может быть представлен уравнением

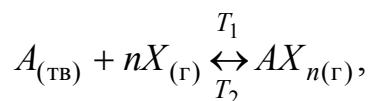


где X — элемент, образующий субсоединения с очищаемым веществом A .

В качестве этого элемента чаще всего используют галогены, а также кислород, серу, селен и др. Образование субсоединений с последующим их диспропорционированием используют для очистки алюминия, бора, кремния, цинка, галлия, германия, висмута, сурьмы и др. Реакции можно проводить в атмосфере инертного газа или в вакууме. В качестве конкретного примера приведем реакции очистки алюминия



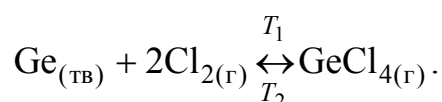
3. Реакции синтеза и термической диссоциации летучих соединений. Этот тип химических транспортных реакций в общем виде может быть представлен следующим образом:



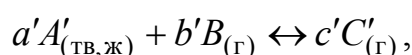
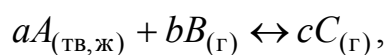
причем, как правило, $T_2 < T_1$. В данном случае очищаемый компонент перегоняется из более холодной зоны в более горячую. Как отмечалось, это обусловлено тем, что реакция образования летучего соединения — переносчика AX_n , сопровождается положительным тепловым эффектом.

В настоящее время с помощью химических транспортных реакций этого типа получено довольно много чистых элементов, среди которых титан, цирконий, гафний, тантал, ниобий, кремний, германий, ванадий и др. В качестве реагента X чаще всего используют водород, галогены.

В качестве примеров осуществления перегонки с помощью химических транспортных реакций синтеза и термической диссоциации летучих соединений могут быть приведены процессы очистки германия:



В практике использования химических транспортных реакций для глубокой очистки вещества наиболее часто очищаемый компонент и примеси образуют гомогенную фазу (твердый или жидкий раствор) и одновременно подвергаются транспорту, например, с помощью химических реакций



в которых A — основное вещество; A' — примесь; B — химический реагент; C , C' — продукты реакций; a , a' , b , c , c' — стехиометрические коэффициенты.

Для оценки степени очистки вещества используют *равновесный коэффициент разделения* K_p , представляющий собой отношение относительной концентрации примеси в продуктах реакций к относительной концентрации примеси в равновесном с продуктами реакций исходном веществе:

$$K_P = \frac{N^*}{1 - N^*} \bigg/ \frac{N}{1 - N}, \quad (2.26)$$

где N^* — мольная (атомная) доля примеси в продуктах реакций; N — мольная (атомная) доля примеси в равновесном с продуктами реакций исходном веществе.

Коэффициент разделения характеризует эффективность разделения с помощью данной химической реакции. Чем больше K_p отличается от единицы, тем выше эффективность разделения. Если $K_p = 1$, то разделение отсутствует. Так как при глубокой очистке веществ $N \ll 1$ и $N^* \ll 1$, то выражение для K_p упрощается:

$$K_p \approx N^* / N. \quad (2.27)$$

Химические транспортные реакции различают по характеру осуществления: по направлению транспорта перегоняемого вещества (перенос в холодную или горячую зону); по способу выделения перегоняемого элемента из парообразного соединения — переносчика (вытеснением, диспропорционированием, термическим разложением); по способу транспортировки (молекулярной или конвективной диффузией); по форме процесса (замкнутая, разомкнутая) и т.д.

Схемы осуществления процессов очистки веществ с помощью химических транспортных реакций приведены на рис. 2.14.

В большинстве случаев реакторы, в которых проводят процессы, изготавливаются из особо чистого кварцевого стекла или плавленного (прозрачного) корунда (Al_2O_3).

Если вещество в процессе очистки находится в твердой фазе, то в реактор его загружают в мелко дисперсном состоянии, с тем чтобы увеличить отношение площади поверхности твердой фазы к ее объему и тем самым увеличить эффективность очистки. Существенную роль играет чистота реагента или транспортирующего газа: они и их примеси в ряде случаев легко внедряются в образующую твердую фазу и тем самым снижают эффективность всего процесса очистки. Поэтому рекомендуется реагент и газ-носитель перед использованием

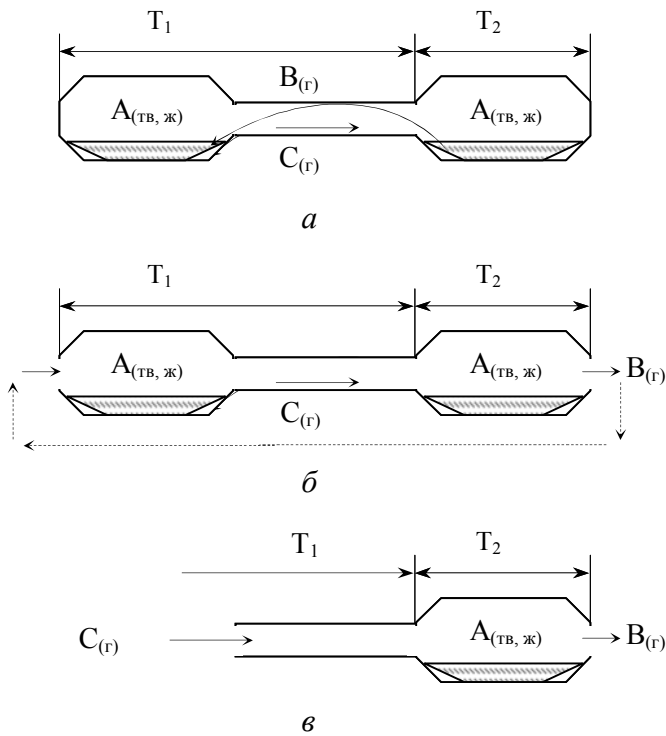


Рис. 2.14 — Схемы процессов очистки веществ с помощью химических транспортных реакций типа $mA_{(тв, ж)} + nB_{(г)} \leftrightarrow pC_{(г)}$:
a — замкнутый процесс с молекулярным или конвективным транспортом; *б* — замкнутый процесс с принудительным транспортом;
в — разомкнутый процесс

подвергать специальной очистке. Кроме того, стараются уменьшить количество газа-носителя, вводимого в процесс, а в качестве транспортирующего агента применять такие газы, которые входят в состав исходной твердой фазы.

Широкое распространение в технологии полупроводников и диэлектриков получили открытые процессы (рис. 2.14, *в*), в которых синтез легколетучего соединения транспортируемого элемента производят вне реакционного объема. В этом случае синтезированный продукт подвергают

предварительной очистке вне объема, применяя методы экстракции, ректификации, кристаллизации и т.д. Пары очищенного соединения подают затем в реакционный объем, где при высокой температуре производят их разложение либо восстановление. Такие процессы широко применяют для получения чистых полупроводников и диэлектриков в промышленном масштабе. Изложенное показывает, что метод очистки веществ с помощью химических транспортных реакций представляет собой одноступенчатый процесс разделения, поэтому он эффективен только при очистке веществ от таких примесей, которые значительно отличаются по своим физико-химическим свойствам от основного компонента. К недостаткам этого метода следует отнести также необходимость использования высоких температур, необходимость предварительной глубокой очистки транспортирующего агента, возможность внедрения последнего в кристаллическую решетку очищаемого в процессе химического транспорта веще-

ства, трудность выбора конструкционных материалов для изготовления аппаратуры. Кроме того, метод химических транспортных реакций наряду с решением задачи получения чистых веществ позволяет осуществлять синтез соединений полупроводников и диэлектриков, а также получать чистые вещества в виде совершенных монокристаллов и тонких монокристаллических слоев.

2.9 Другие процессы разделения и очистки веществ

Помимо рассмотренных основных процессов разделения и очистки полупроводниковых и диэлектрических материалов и их компонентов перспективными применительно к задаче глубокой очистки веществ являются и другие процессы разделения, основанные на различии определенных физико-химических свойств разделяемых веществ.

Электрохимические методы разделения и очистки. Из всего многообразия этих методов основными для очистки полупроводников, диэлектриков и их компонентов являются очистка электролизом, анодным растворением и электродиализом.

При очистке веществ *электролизом* исходный материал загружается в электролит в виде анодов, которые в процессе электролиза растворяются, и очищенный материал собирается на катодах. Эти процессы обусловлены окислительно-восстановительными электрохимическими реакциями. Для успешного протекания процесса необходимо уменьшить возможность возникновения побочных процессов, особенно связанных с участием примесей. Необходимо, чтобы при электролизе осаждение примесей с основным компонентом на катоде было сведено к минимуму. При этом примеси либо накапливаются в электролите, либо непрерывно удаляются из него. Чистота катодного осадка зависит от многих факторов, главными из которых являются равновесные электродные потенциалы основного компонента и примесей, химический состав электролита, плотность проходящего через него тока, форма вхождения приме-

си в очищаемое вещество, структура катодного осадка (аморфная, поликристаллическая, монокристаллическая), кинетика электрохимической реакции.

В ряде случаев большую эффективность очистки удается достичь при *анодном растворении* (анодном рафинировании). В этом случае очищаемое вещество также используется в качестве анода, а электролиз приводит к переходу примесей из анода в электролит и к скоплению их в дальнейшем на катоде. Примерами такого процесса могут служить очистка галлия от цинка в кислом электролите, очистка алюминия и магния от кремния, железа, меди и цинка.

Глубокой очистки при электролизе можно достичь путем тщательного отделения анодного и катодного пространств от средней части (камеры) электролитической ванны. Такое отделение осуществляют с помощью полупроницаемых перегородок (мембран), избирательно пропускающих к аноду и катоду только определенные типы ионов. При наложении электрического поля диффузия ионов через полупроницаемые перегородки ускоряется, что увеличивает скорость и степень очистки средней камеры электролитической ванны. Эту разновидность электролиза называют *электродиализом*. При электродиализе в среднюю камеру загружают суспензию очищаемого вещества (как правило, слабо диссоциирующего) в воде, а в боковые — чистую воду и электроды. При приложении разности потенциалов к положительно заряженному электроду из средней камеры ванны через мембрану проникают анионы примесей, а к отрицательно заряженному — катионы примесей. По мере накопления их в боковых камерах растворы сливают, а камеры вновь заполняют чистой водой. Это способствует более быстрому удалению примесей электролитов из средней камеры, а также предотвращает процесс обратной диффузии примесей.

Разделение и очистка в центробежном поле. Если расплав вещества совершает движение по окружности (например, в центрифуге), то в нем происходит перераспределение примесей в результате действия на них центробежной силы. Атомы (молекулы) примесных соединений более тяжелые, чем атомы (молекулы) основного вещества, сосредотачиваются в периферийных частях расплава, более легкие примеси — в частях расплава, расположенных ближе к центру

вращения. Проводя кристаллизацию, например, расплава лития в центрифуге, вращающейся со скоростью 50 с^{-1} , добиваются очистки основной части слитка лития от примесей примерно на два порядка.

Разделение в электрическом и магнитном полях. Современное развитие электронной техники все более повышает требования, предъявляемые к составу полупроводников и диэлектриков. Это, в свою очередь, стимулирует поиск новых методов разделения и очистки компонентов полупроводниковых и диэлектрических фаз. Одним из таких методов является разделение в скрещенных электрическом и магнитном статических полях, реализуемое в масс-сепараторах на основе принципа работы масс-спектрометра. Современные промышленные масс-сепараторы обладают достаточно высокой разрешающей способностью (по отношению массы иона к его заряду), что позволяет успешно проводить разделение изотопов.

Разделение диффузией и термодиффузией. Для разделения и очистки газообразных веществ может быть использовано различие в скоростях их диффузии через полупроницаемые (пористые) перегородки, вследствие чего по одну сторону перегородки концентрируются газы, обладающие большей скоростью диффузии, а по другую — меньшей. Многократное повторение этого процесса в камере, разделенной большим числом пористых перегородок, позволяет достигнуть высокой степени разделения газов.

Разделение газовых смесей может быть также успешно осуществлено с помощью термической диффузии. Если вдоль сосуда с газовой смесью создать перепад температур, то это приведет к различию между составами смеси в горячей и холодной частях сосуда. В горячей части смесь содержит большее количество компонента, обладающего меньшей молекулярной массой. Различие в составах смесей в горячей и холодной частях сосуда тем значительнее, чем больший перепад температур между ними задан.

Процессы диффузии через полупроницаемые перегородки и термодиффузии чрезвычайно чувствительны к различию между массами молекул в газовой

смеси, что позволило успешно использовать эти процессы для разработки методов разделения изотопов в форме их газообразных соединений.

3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

3.1 Образование кристаллических зародышей и стеклование

Полупроводниковые и диэлектрические материалы широко применяются в современной электронной технике как в кристаллическом (в виде монокристаллов или поликристаллов), так и в стеклообразном состояниях. Разработка технологических процессов требует глубоких знаний основ теории получения материалов в этих состояниях.

Процессы кристаллизации представляют собой фазовые превращения первого рода, в результате которых происходит переход атомов (или молекул вещества) из состояния с полностью или частично неупорядоченной конфигурации (пар, жидкость) в состояние со строгой упорядоченностью.

Движущей силой фазового превращения, в том числе кристаллизации, является стремление системы к уменьшению ее свободной энергии. Кристаллизация происходит только в системах с пересыщением (переохлаждением), т.е. находящихся в метастабильном состоянии. При этом кристаллизация (например, при затвердевании расплава или конденсации пара) обычно не протекает однородно во всем объеме метастабильной фазы. В начале процесса в разных местах исходной фазы образуются центры кристаллизации, которые затем разрастаются благодаря процессам переноса. Создание пересыщения (переохлаждения) для кристаллизации исходной фазы необходимо для сообщения системе дополнительной энергии, требуемой для образования поверхности зародышей новой фазы.

Механизм образования зародышей новой фазы может быть *гомогенным*, когда в исходной фазе отсутствуют какие-либо твердые частицы или поверхно-

сти, стимулирующие образование на них центров, и *гетерогенным* — когда они присутствуют.

Рассмотрим основные параметры, определяющие условия фазового превращения при гомогенном образовании центров кристаллизации.

В различных точках газообразной, жидкой или твердой молекулярной или атомной системы, находящейся в состоянии теплового равновесия, непрерывно возникают флуктуации, т.е. отклонения различных величин от их наиболее вероятных значений. Флуктуации плотности или концентрации в исходной фазе могут приводить к изменению фазового состояния (например, образованию зародышей новой фазы). В этом случае говорят о *гетерофазных* флуктуациях. Если изменения фазового состояния в результате флуктуации не происходит, их называют *гомофазными*.

Основные особенности процесса зарождения удобно рассмотреть на примере возникновения жидких капель из пересыщенного пара.

Возникновение небольшой капли радиусом r при давлении пересыщенного пара P (характеризующегося равновесным давлением P_0 при температуре T) сопровождается изменением свободной энергии системы ΔG , состоящей из двух составляющих:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{об}} + \Delta G_{\text{пов}} = -\frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{\nu} RT \ln \frac{P}{P_0} + 4\pi r^2 \gamma_{\text{жп}}, \quad (3.1)$$

где $\Delta G_{\text{об}}$ — изменение свободной энергии пара при его конденсации; $\Delta G_{\text{пов}}$ — изменение свободной энергии за счет работы, затраченной на образование поверхности раздела жидкость — пар; ν — мольный объем жидкости; R — универсальная газовая постоянная; $\gamma_{\text{жп}}$ — удельная свободная энергия поверхности раздела жидкость — пар.

Анализируя выражение (3.1), получаем критический радиус

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\gamma_{\text{жп}}\nu}{RT \cdot \ln \frac{P}{P_0}}. \quad (3.2)$$

Подставляя (3.2) в (3.1), получаем энергию активации зарождения:

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi v^2 \gamma_{жп}^3}{3 \left(RT \cdot \ln \frac{P}{P_0} \right)^2}. \quad (3.3)$$

Из полученных выражений следует, что капля размером $r < r_{кр}$, возникшая в результате гетерофазных флуктуаций, проявляет тенденцию к испарению, а размером $r > r_{кр}$ — к росту, поскольку в любом из этих случаев свободная энергия ΔG уменьшается.

Капли радиусом меньшим критического (или в общем случае участки новой фазы размером меньшим критического) называют *зародышами*, а большим критического — *центрами новой фазы* (или в случае кристаллизации — *центрами кристаллизации*).

Если $P/P_0 \leq 1$, то ΔG возрастает с увеличением r при всех обстоятельствах, так что капли любых размеров, возникшие в результате гетерофазных флуктуаций, проявляют тенденцию к испарению.

Поскольку свободная энергия не может быть непосредственно измерена, для определения условий образования зародышей и их дальнейшего роста пользуются понятиями пересыщения и переохлаждения. Для зарождения и роста кристаллов необходимо, чтобы исходная фаза была пересыщена или переохлаждена по отношению к возникающей в ней твердой фазе. При данной температуре газовую фазу называют пересыщенной, если ее давление P превышает давление P_0 насыщенных паров жидкой или твердой фазы. Пересыщение при этом выражается одним из следующих способов: $\Delta P = P - P_0$ — абсолютное пересыщение (значение его зависит от выбранных единиц измерения давления); $\sigma = \Delta P / P_0$ — относительное пересыщение (часто выражаемое в процентах); $\alpha = P / P_0$ — коэффициент пересыщения.

Для растворов (жидких и твердых) пересыщение выражают аналогичным образом: $\Delta C = C - C_0$ — абсолютное пересыщение; $\sigma = \Delta C / C_0$ — относительное пересыщение; $\alpha = C / C_0$ — коэффициент пересыщения (C — концентрация кристаллизуемого компонента в растворе; C_0 — его равновесная концентрация при температуре процесса кристаллизации).

Расплавы характеризуются переохлаждением:

$$\Delta T = T_{\text{пл}} - T,$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления вещества; T — температура переохлажденного расплава.

Используя те же предположения, что были сделаны при анализе процесса гомогенного зародышеобразования в газовой фазе, можно получить формулу для энергии образования центров кристаллической фазы в расплаве. Выражение для энергии образования зародыша критического размера имеет вид

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{4}{27} \frac{\eta^3 v^2 \gamma_{\text{жт}}^3 T_{\text{пл}}^2}{L^2 \Delta T^2}, \quad (3.4)$$

где η — коэффициент, учитывающий форму зародыша; L — скрытая теплота кристаллизации; $\gamma_{\text{жт}}$ — удельная свободная энергия поверхности раздела жидкость — твердое тело.

Скорость образования центров кристаллической фазы в единице объема в общем виде равна

$$I = b \cdot \exp(-U/(kT)) \exp(-\Delta G_{\text{кр}}/(kT)), \quad (3.5)$$

где U — энергетический барьер на границе между жидкой фазой и кристаллическим зародышем; b — постоянная, независящая от температуры.

Таким образом, вероятность возникновения центра кристаллической фазы, определяемая значением $\Delta G_{\text{кр}}$, растет с увеличением переохлаждения расплава ΔT . В то же время с ростом переохлаждения понижается подвижность атомов (или молекул), определяемая значением U , особенно в вязких жидкостях (например, оксидные стекла, органические полимеры), и тем самым замедляется образование центров кристаллической фазы даже при больших переохлаждениях. Поэтому каждая вязкая жидкость обладает оптимальным переохлаждением, при котором скорость возникновения центров кристаллической фазы максимальна. Следовательно, здесь на скорость зарождения существенное влияние помимо термодинамического фактора оказывает и кинетический фактор. Этот фактор оказывает такое же влияние и на линейную скорость роста центров кристаллической фазы. При кристаллизации невязких жидкостей (например, рас-

плавов кремния, германия) кинетический фактор играет меньшую роль, в результате этого максимума скорости образования центров может не наблюдаться, и при достижении некоторого критического переохлаждения $\Delta T_{кр}$, когда происходит резкое увеличение скорости образования центров кристаллической фазы, наступает быстрая кристаллизация всего объема жидкости.

Установленные закономерности позволяют формулировать условия получения из расплавов кристаллических и аморфных твердых тел. Так, при охлаждении вязких расплавов (например, на основе оксида кремния) в реально используемых пределах изменения переохлаждения ΔT число образующихся в системе центров кристаллизации очень мало, и хотя при этом линейная скорость роста центров кристаллической фазы может быть высока, расплав *затвердевает* в виде переохлажденной жидкости.

В таком аморфном твердом теле, называемом стеклом, так же как и в жидкости, отсутствует дальний порядок, но существует ближний порядок расположения частиц на небольшом числе постоянных решетки (например, менее 0,7 нм). Этот процесс постепенного перехода переохлажденного расплава в стеклообразное состояние в отличие от кристаллизации называют *стеклованием*, а температуру перехода стекла в хрупкое состояние называют температурой стеклования T_g .

Таким образом, вязкость расплавов является главным, хотя и не единственным фактором, определяющим их способность переходить в стеклообразное состояние. В виде стекол при понижении температуры отвердевают лишь те переохлажденные жидкости, вязкость которых по мере охлаждения быстро и непрерывно возрастает на много порядков, например от нескольких до 10^{13} Па·с. Итак, переход вещества из расплавленного состояния в твердое при понижении температуры может происходить двумя путями: вещество либо кристаллизуется, либо застывает в виде стекла. *Кристаллизация* расплава происходит при одной фиксированной температуре, и свойства вещества при этом изменяются скачкообразно. *Стеклование* расплава происходит в определенном для каждого

вещества интервале температур, при этом свойства вещества с уменьшением температуры изменяются плавно.

К гетерогенным фазовым превращениям относятся кристаллизация на затравках при выращивании монокристаллов, на подложках при эпитаксиальном росте, на нерастворимых твердых частицах в газовой и жидкой фазах, на границах различного рода протяженных дефектов при фазовых превращениях в твердом теле и др.

Рассмотрим процесс гетерогенного образования зародышей на примере конденсации пересыщенного пара на гладкую плоскую чистую подложку. Поскольку свободная поверхностная энергия жидкости изотропна, то зародыш, образующийся на плоской подложке и находящийся в равновесном состоянии, в общем случае имеет форму шарового сегмента с радиусом кривизны поверхности r , либо форму монослойного диска (рис. 3.1). При этом равновесный угол смачивания θ определяют из условия равновесия натяжений трех поверхностей раздела:

$$\gamma_{nm} = \gamma_{жт} + \gamma_{жп} \cos \theta, \quad (3.6)$$

где $\gamma_{пт}$, $\gamma_{жт}$ и $\gamma_{жп}$ — удельные свободные поверхностные энергии границ раздела пар — твердое вещество, жидкость — твердое вещество и жидкость — пар соответственно.

Изменение свободной энергии при образовании на подложке куполообразного зародыша с радиусом кривизны r , так же как и при гомогенном зарождении, можно представить в виде двух составляющих — объемной $\Delta G_{об}$ и поверхностной $\Delta G_{пов}$.

$$\Delta G = \Delta G_{об} + \Delta G_{пов} = \left(-\frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{\nu} RT \ln \frac{P}{P_0} + 4\pi r^2 \gamma_{жп} \right) \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4}, \quad (3.7)$$

из чего следует, что

$$\Delta G_{кр}^{гет} = \Delta G_{кр}^{гом} \cdot f(\theta). \quad (3.8)$$

График изменения $f(\theta)$ с изменением угла θ показан на рис. 3.2. Случай, когда $\theta=180^\circ$ (см. рис. 3.1,а), соответствует полной несмачиваемости подложки

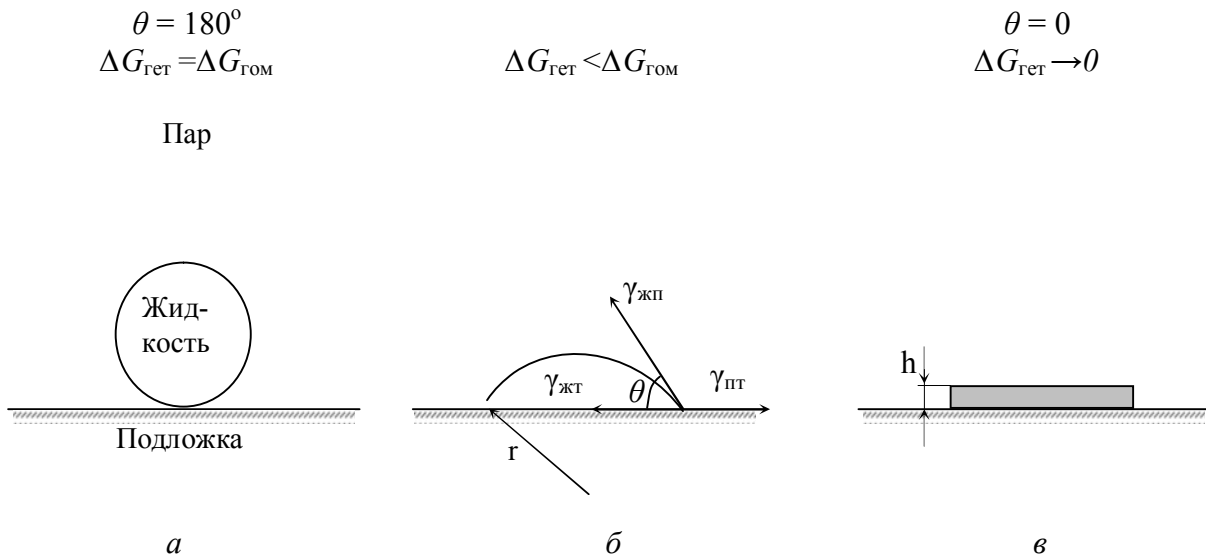


Рис. 3.1 — Зависимость формы зародыша жидкой фазы и изменения свободной энергии системы при гетерогенном зарождении от равновесного угла смачивания θ

жидкостью, что возможно, когда взаимодействие между атомами или молекулами этих материалов мало по сравнению с их взаимодействием в жидкости. В этом случае согласно уравнению (3.8) $\Delta G_{\text{гет}} = \Delta G_{\text{гом}}$, т.е. нет никакого энергетического выигрыша и, следовательно, подложка не оказывает каталитического действия на процесс зародышеобразования.

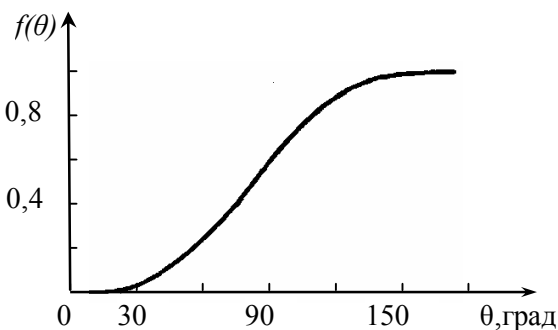


Рис. 3.2 — График зависимости функции $f(\theta)$ от равновесного угла смачивания θ

В случае, когда $\theta = 0^\circ$ (см. рис. 3.1,в), новая фаза полностью смачивает подложку и согласно (3.8) $\Delta G_{\text{гет}} \rightarrow 0$. Этот случай имеет место, когда взаимодействие между атомами или молекулами зародыша и подложкой значительно превосходит взаимодействие между атомами или молекулами в зародыше. При этом на подложке образуются двухмерные зародыши, равновесной

формой которых в простейшем случае является монослойный диск. В этом слу-

чае имеется максимальный выигрыш в работе образования зародыша, однако эта работа не может стать равной нулю, как это следует из (3.8), так как необходимо учитывать работу образования линейного контура зародыша. В данном случае эта работа вносит ощутимый вклад в ΔG ввиду малости зародыша. Тогда энергия активации образования на подложке монослойного диска критического размера:

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{\pi \varepsilon_{\text{пж}}^2}{\frac{h}{v} RT \cdot \ln \frac{P}{P_0} - (\gamma_{\text{жп}} + \gamma_{\text{жт}} - \gamma_{\text{пт}})}. \quad (3.9)$$

Проведенный анализ гетерогенного образования зародышей новой фазы на примере конденсации жидких капель в основе своей применим и для анализа гетерогенного образования кристаллических зародышей из газовой и жидких фаз. Однако в этом случае необходимо учитывать форму кристаллического зародыша. Кроме того, поскольку подложка и зародыш кристаллические, то свободная энергия межфазной границы, а вместе с ней и $\Delta G_{\text{кр}}^{\text{гет}}$ резко анизотропны и имеют локальные минимумы при ориентациях с хорошим соответствием параметров решеток подложки и зародыша. Энергия межфазных границ при наилучших соответствиях параметров решеток значительно меньше, чем, например, энергия на границе раздела кристалл — пар. Обычно при зарождении на инородной подложке аккомодация небольших несоответствий параметров решеток осуществляется за счет деформации подложки, зародыша или их обоих. Если несоответствие, определяемое как относительная разность параметров недеформированных решеток, крайне незначительно, то деформация будет упругой; в этом случае межфазную границу называют *когерентной*. Для несколько больших несоответствий граница раздела содержит области малого локального несоответствия и области концентрированных деформаций (например, пограничные дислокации) и называется *полукогерентной*. В случае когда несоответствие параметров решеток очень велико, граница раздела становится *некогерентной*. Таким образом, в расчете $\Delta G_{\text{кр}}^{\text{гет}}$ при гетерогенном образовании кристаллических зародышей необходимо учитывать вклад в свободную энергию,

обусловленный анизотропной деформацией зародыша и подложки. Как показывают расчеты, увеличение несоответствия параметров решеток приводит к увеличению $r_{кр}$ и $\Delta G_{кр}^{гет}$ зародыша. При небольших несоответствиях образуются только такие зародыши, ориентация которых уменьшает несоответствия параметров решеток, а при очень больших несоответствиях возможно зародышеобразование с другими ориентациями.

3.2 Механизм и кинетика роста кристаллов

Поверхности граней идеальных кристаллов по своей атомной структуре подразделяются на три типа: сингулярные, вицинальные и несингулярные (или диффузные).

Сингулярными, называют атомно-гладкие грани, в идеальных условиях не имеющие никаких ступеней. Сингулярные грани по сравнению с другими обла-

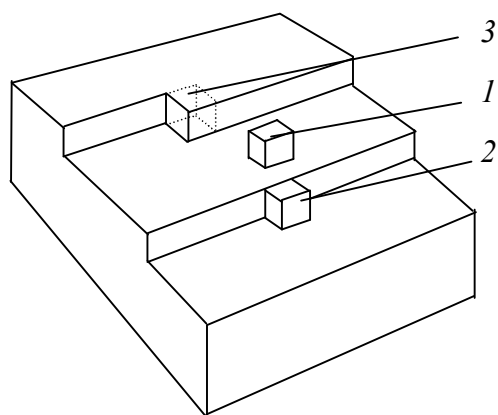


Рис. 3.3 — Модель роста атомно-гладкой поверхности

дают наименьшей свободной поверхностной энергией и наибольшей плотностью упаковки атомов.

Вицинальными считают грани с ориентациями в непосредственной близости от сингулярных. Вицинальные грани, образующие небольшой угол с сингулярными, состоят из больших плоских участков (плато) сингулярных граней, пересекаемых ступенями моноатомной высоты. Вицинальные

грани из-за существования ступеней характеризуются более высокой поверхностной энергией, чем сингулярные грани.

Несингулярные грани составляют достаточно большие углы с сингулярными и соответственно имеют уже достаточно высокую концентрацию ступеней. Эти грани обладают наибольшей свободной поверхностной энергией.

В зависимости от состояния растущей поверхности механизм роста кристаллов может быть послойным и нормальным.

Послойный рост осуществляется на сингулярных и вицинальных гранях. Атом, попадающий на поверхность растущего кристалла, наиболее прочно связывается в изломе ступени (поз. 3 на рис. 3.3), так как в этой позиции (если в качестве примера рассматривать простую кубическую решетку) связи у атома образуются с тремя из шести ближайших соседей. В то же время на самой ступени (поз. 2 на рис. 3.3) связи образуются лишь с двумя, а на гладкой грани (поз. 1 на рис. 3.3) только с одним из таких соседей. Атом, поступающий из внешней фазы на поверхность кристалла, отдает часть своей энергии решетке и, попадая в поле действия сил связи поверхностных атомов кристалла, переходит в адсорбированное состояние. В обычных условиях роста адсорбированные атомы обладают еще достаточным запасом энергии, чтобы передвигаться по поверхности кристаллов. Прежде чем испариться вновь или присоединиться к кристаллу, атом проходит по поверхности средний миграционный путь, составляющий несколько сотен межатомных расстояний. Следовательно, хотя вероятность попадания атома из внешней фазы в изломы на ступеньках чрезвычайно мала, атомы достигают их путем поверхностной диффузии к ступенькам и далее, передвигаясь вдоль них до изломов, встраиваются в кристалл. Когда ряд завершается, атом должен присоединиться к ступени, образовав тем самым излом. Зарождение излома требует более высокого пересыщения, поскольку адсорбированный атом на ступени образует связи только с двумя ближайшими соседями.

После заполнения мономолекулярного слоя требуются значительно большие пересыщения для зарождения нового слоя путем образования двухмерного зародыша. Так, если в обычных условиях роста для движения ступени достаточны пересыщения порядка долей единиц процента, то образование двухмерного зародыша происходит при пересыщениях порядка десятков процентов.

Опытная проверка изложенной теории показала, что она справедлива при описании процесса роста идеальных кристаллов, не имеющих на поверхности роста дефектов, что в реальных условиях выращивания кристаллов наблюдается очень редко. В большинстве случаев кристаллы растут с измеримыми скоростями даже при очень малых пересыщениях. Это может объясняться тем, что такие кристаллы имеют на поверхности роста постоянно действующий источник ступеней, в качестве которого может служить винтовая дислокация. При

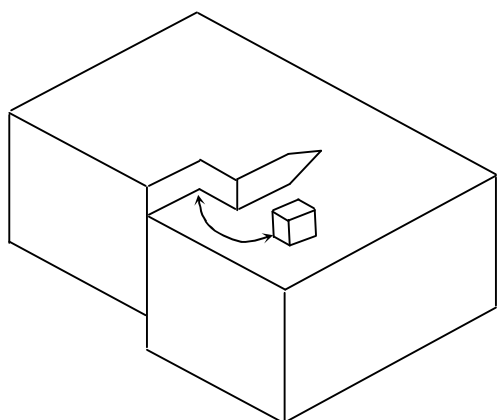


Рис. 3.4 — Схема растущей грани кристалла, содержащей выход винтовой дислокации

выходе на поверхность винтовая дислокация дает незарастающую ступень (рис. 3.4), и потребность в двумерных зародышах уже не возникает. Рост кристалла в этом случае возможен уже и при низких пересыщениях.

Процесс роста с помощью винтовых дислокаций аналогичен описанному механизму роста совершенного кристалла со ступенью. На ступени, возникающей благодаря винтовой дислокации, также имеются изломы вследствие существования флуктуации пересыщения во внешней фазе. Адсорбированные атомы диффундируют к ступени, а затем к изломам, где они встраиваются в решетку кристалла, в результате чего ступень двигается. Поскольку один конец ступени фиксируется в точке выхода дислокации, то ступень может двигаться только путем вращения вокруг этой точки.

Нормальный рост кристаллов осуществляется на несингулярных гранях. Эти грани, будучи атомно-шероховатыми, равномерно покрыты изломами, и присоединение новых частиц происходит на них практически в любом месте; количество изломов не лимитирует скорость кристаллизации, и грани растут перпендикулярно самим себе, т.е. осуществляется «нормальный» механизм роста. Вследствие этого процесс роста несингулярных граней идет непрерывно при любых пересыщениях.

С помощью различных внешних воздействий на растущий кристалл и среду, из которой он растет, можно значительно интенсифицировать процессы роста кристаллов, повысить степень совершенства их структуры, снизить температуры кристаллизации и управлять процессами легирования. Стимулировать ростовые процессы можно с помощью облучения растущего кристалла электромагнитным излучением и воздействием на него электрическим или акустическим полем.

Под действием *электромагнитного излучения* молекулы питающей среды могут переходить в возбужденное (активированное) состояние или распадаться. Так, облучение кристаллов кремния, растущих из газовой фазы, ультрафиолетовыми лучами в диапазоне длин волн $\lambda=230\div370$ нм позволяет снизить температуры процесса и увеличить скорости роста кристаллов. Подбором длины волны излучения можно *селективно* действовать как на систему в целом, так и на отдельные молекулы и даже на отдельные участки или связи молекулы, частоты колебания которых находятся в резонансе с частотой излучения, т.е. применение монохроматических источников света (например, лазеров) позволяет не только повысить эффективность облучения, но также достичь определенной избирательности по отношению к отдельным стадиям процесса или реакциям.

Воздействие *электрического поля* (однородного, переменного) может стимулировать процессы роста как за счет интенсификации процессов переноса массы, так и за счет активации процессов на поверхности роста. Так, при выращивании кристаллов из газовой фазы под действием электрического поля происходит поляризация молекул газовой фазы и хемосорбированного слоя, что в свою очередь стимулирует процессы переноса, как к растущей грани, так и по ее поверхности. Кроме того, деформация адсорбированных комплексов в электрическом поле (в частности, при росте кристалла путем химического осаждения из газовой фазы) изменяет энергию активации их распада и тем самым интенсифицирует процесс застройки растущей поверхности, увеличивая скорость ее роста в отдельных случаях до двух порядков.

Существенной стимуляции процессов кристаллизации при действии внешнего электрического поля, например при выращивании кристаллов из газовой фазы, можно достичь, проводя частичную *ионизацию* газовой фазы (например, тлеющим или высокочастотным разрядом). Это еще сильнее интенсифицирует процессы переноса массы в газовой фазе (за счет дрейфа ионов в электрическом поле) и активирует химические процессы при кристаллизации (в частности, за счет разложения компонентов газовой фазы или образования активных комплексов).

Одним из эффективных способов интенсификации процессов роста монокристаллических материалов, выращиваемых из газовой фазы, растворов и расплавов, является *периодическое обращение переохлаждения (пересыщения)* на фронте роста. В этом методе амплитуду изменения переохлаждения (пересыщения) выбирают такой, что стадия роста на фронте кристаллизации периодически сменяется стадией травления (плавления). При определенном соотношении скоростей и длительностей роста и травления (плавления) кристалл с течением времени растет, причем с результирующей скоростью роста не меньшей, чем при постоянном пересыщении (переохлаждении) на фронте кристаллизации.

3.3 Получение кристаллов из твердой фазы

Твердофазные процессы, протекающие при выращивании кристаллов, протекают различно в однокомпонентных и многокомпонентных системах. Однокомпонентные системы могут иметь фазы, отличающиеся лишь симметрией кристаллической структуры, и поэтому в них могут происходить лишь превращения, связанные с изменением симметрии решетки. Типичным превращением такого типа является превращение графит — алмаз. В двух- и более компонентных системах перестройка кристаллической решетки может быть связана с диффузионным перераспределением компонентов, что значительно усложняет процесс превращения.

Твердофазные процессы превращения, протекающие без изменения симметрии решетки, часто объединяют понятием *рекристаллизации*. При *фазовых превращениях* в твердом состоянии образуются новые структуры с кристаллической решеткой другой симметрии. Процессы перестройки кристаллической решетки, как связанные с фазовыми превращениями, так и протекающие без изменения симметрии решетки (рекристаллизация), объединяют общим понятием *перекристаллизации*.

Можно выделить пять основных методов выращивания кристаллов из твердой фазы:

- 1) рекристаллизация посредством отжига деформации в твердой фазе;
- 2) рекристаллизация при спекании;
- 3) перекристаллизация при полиморфных превращениях;
- 4) перекристаллизация из аморфного состояния;
- 5) перекристаллизация из пересыщенного твердого раствора.

Главными преимуществами твердофазных методов выращивания кристаллов являются следующие:

1) возможность проведения процессов выращивания при температурах, которые существенно ниже температуры плавления материала, что упрощает технологию получения кристаллов, особенно разлагающихся при плавлении химических соединений;

2) упрощается получение кристаллов необходимого профиля, так как форма растущего кристалла задается заранее, до начала процесса выращивания;

3) вследствие низких температур выращивания и соответственно малых значений коэффициентов диффузии распределение примесей в выращиваемом кристалле и, что особенно важно в случае выращивания тонких монокристаллических слоев, распределение примесей и в слое, и в подложке сохраняется таким же, как и в исходном материале.

Основной недостаток твердофазных методов выращивания кристаллов заключается в высокой плотности потенциальных центров твердофазной кристаллизации, в трудностях управления зародышеобразованием и выращивания

крупных монокристаллов. Это в основном и сдерживает применение твердофазных методов для получения крупных монокристаллов полупроводниковых и диэлектрических материалов.

3.4 Получение кристаллов из расплавов

Выращивание кристаллов из расплавов в настоящее время является наиболее распространенным промышленным процессом, так как по сравнению с другими он обладает наивысшей производительностью. Это обусловлено тем, что в однокомпонентных расплавах, т.е. системах, не содержащих посторонних примесей (либо содержащих их в незначительном количестве), диффузионные процессы в кристаллизующейся среде не являются лимитирующей стадией процесса. Благодаря этому выращивание кристаллов из расплавов в однокомпонентных системах позволяет получать достаточно чистые кристаллы с высокими скоростями роста, более чем в 100 раз превышающими скорости роста кристаллов при выращивании их какими-либо другими методами.

Для выращивания монокристаллов из расплава используют различные методы. В основе всех их лежит *направленная кристаллизация* расплава, при которой зарождение и рост кристалла при наличии переохлаждения ΔT в расплаве осуществляются на одной фазовой границе и теплота от фронта кристаллизации отводится преимущественно в одном направлении. Это позволяет кристаллизовать расплав в виде одного монокристалла. Методы направленной кристаллизации подразделяют на три группы:

- 1) метод нормальной направленной кристаллизации;
- 2) метод вытягивания кристаллов из расплава;
- 3) метод зонной плавки или зонной перекристаллизации.

3.4.1 Метод нормальной направленной кристаллизации

Общим для всех этих методов является рост кристалла в контакте со стенками контейнера (тигля), содержащего расплав.

Создание переохлаждения на фронте кристаллизации и соответственно кристаллизация в этих методах осуществляются либо путем перемещения тигля с расплавом относительно нагревателя, создающего тепловое поле с градиентом температуры, либо путем перемещения нагревателя относительно тигля.

Процесс нормальной направленной кристаллизации можно проводить без применения специальной затравки. В этом случае весь кристаллизующий материал в начале процесса находится в расплавленном состоянии. При охлаждении в области тигля, оказавшейся при температуре ниже температуры плавления вещества, образуется, как правило, несколько центров кристаллизации. С целью

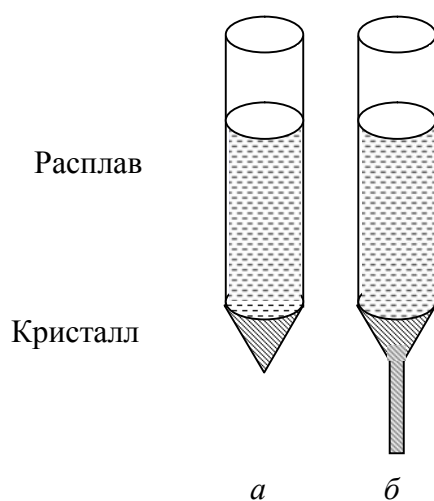


Рис. 3.5 — Формы тиглей, применяемых для выращивания кристаллов методом нормальной направленной кристаллизации

увеличения вероятности роста только одного центра кристаллизации используют следующие конструкции тиглей (рис. 3.5), расположенные в тепловом поле как вертикально, так и горизонтально.

Для уменьшения объема первоначально кристаллизующего вещества одному концу тигля придают форму конуса (рис. 3.5,а). При охлаждении расплава в этой части тигля за счет уменьшения объема расплава увеличивается вероятность образования одного центра кристаллизации. В случае образования нескольких центров один из них, имеющий наиболее благоприятную ориентацию для рос-

та, подавляет рост всех остальных. Аналогичный результат достигается приданием одному концу тигля формы капилляра (рис. 3.5,б). Возможны и другие конфигурации тиглей, позволяющие обеспечить образование одного центра кристаллизации или, в случае образования нескольких, подавить рост тех из них, которые имеют менее благоприятную ориентацию.

Оборудование для проведения процесса нормальной направленной кристаллизации включает тигель заданной геометрии, изготовленный из материала, химически стойкого к расплаву и газовой атмосфере, в которой проводится процесс кристаллизации; печь, обеспечивающую создание заданного теплового поля, и системы регулирования температуры печи и механического перемещения тигля или нагревателя. Материал тигля не должен смачиваться расплавом. В этом случае возможно извлечение выращенного кристалла без разрушения тигля, а также сводятся к минимуму остаточные деформации и дефекты в кристалле. Кроме того, тигель должен обладать достаточной термической и механической прочностью. В качестве материала для изготовления тиглей наиболее часто применяют кварцевое стекло, оксид алюминия, графит, платину. Находят применение также оксиды бериллия и магния, диоксиды циркония, тория и др.

Для снижения механических напряжений, особенно в кристаллах веществ, смачивающих материал тигля, изготавливают тонкостенные «мягкие» контейнеры, например из платины. При охлаждении такие контейнеры легко деформируются и не создают больших механических напряжений в выращиваемых кристаллах. Для обеспечения необходимой механической прочности конструкции тонкостенный тигель размещают в более толстостенном контейнере.

3.4.2 Метод вытягивания кристаллов из расплавов

Данный метод в настоящее время является наиболее распространенным при промышленном производстве больших монокристаллов полупроводниковых и диэлектрических материалов с контролируемыми и воспроизводимыми

свойствами. Принцип метода вытягивания кристаллов из расплавов впервые был предложен Чохральским в 1916 г.

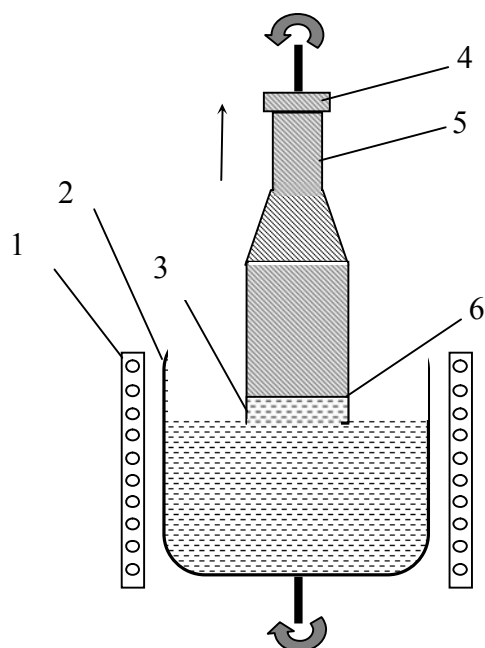


Рис. 3.6 — Схема выращивания кристалла методом вытягивания из расплава: 1 — нагреватель; 2 — тигель; 3 — переохлажденная область расплава; 4 — затравка; 5 — шейка кристалла; 6 — фронт кристаллизации

Суть данного метода заключается в следующем (рис. 3.6). Исходный материал (в виде порошка или кусков поликристаллов), прошедший стадию тщательной очистки, загружают в тигель и нагревают до расплавленного состояния. Процесс проводят в герметичной камере в вакууме или в нейтральной (инертной), окислительной или восстановительной атмосфере. Затем затравочный кристалл (затравку) размером в несколько миллиметров, установленный в охлаждаемый кристаллодержатель и ориентированный в нужном кристаллографическом направлении, прогревают путем выдержки его над расплавом при возможно более высоких температурах. Эта операция необходима для того, чтобы предотвратить термоудар в момент контакта затравочного кристалла с поверхностью расплава. Термоудар приводит к существенному увеличению в нем плотности дислокаций, которые прорастают в выращиваемый кристалл, ухудшая его структурное совершенство. Далее затравку погружают в расплав и частично оплавливают с целью удаления поверхностных дефектов и загрязнений. После частичного оплавления конца затравки и достижения определенного температурного режима начинается вытягивание таким образом, чтобы кристаллизация расплава происходила от затравочного кристалла. Диаметр кри-

сталла регулируют подбором скорости вытягивания, или нагревом расплава, или обоими факторами одновременно. На начальных стадиях вытягивания производят формирование так называемой шейки монокристалла, представляющей собой длинный и тонкий монокристалл. После операции формирования шейки осуществляют разрачивание монокристалла от размеров шейки до номинального диаметра слитка, т.е., как говорят, осуществляют выход на диаметр. После выхода на диаметр условия выращивания кристалла стабилизируют с целью получения монокристаллического слитка постоянного диаметра и высокого структурного совершенства.

Процесс выращивания кристалла завершается отрывом его от расплава. Перед отрывом диаметр кристалла плавно уменьшают, создавая обратный конус, чтобы предотвратить тепловой удар, приводящий к размножению дислокаций в конечной части кристалла.

Охлаждение выращенного кристалла производят достаточно медленно для предотвращения образования в нем термических напряжений и дислокаций. Для этого после отрыва монокристалл поднимают на небольшое расстояние над расплавом и производят медленное снижение температуры нагревателя.

Близким к методу вытягивания кристалла из расплава является выращивание кристаллов методом Киропулоса. Отличие данного метода заключается в том, что затравку вводят в расплав и далее не вытягивают, а вращивают в него за счет того, что изотерма, соответствующая температуре плавления вещества, перемещается в глубь расплава. Этого можно достигнуть охлаждением затравки через кристаллодержатель при снижении температуры расплава. Метод Киропулоса применяется для выращивания кристаллов с большим отношением диаметра к высоте.

Основными преимуществами методов вытягивания кристаллов из расплава по сравнению с методами нормальной направленной кристаллизации являются следующие. Кристалл растет в свободном пространстве, не испытывая никаких механических воздействий со стороны тигля, при этом размеры растущего кристалла можно достаточно произвольно изменять в пределах конст-

рукции установки. Кроме того, имеется возможность визуального наблюдения за процессом роста вытягиваемого кристалла. Это позволяет сопоставлять результаты исследования получаемых кристаллов с условиями их выращивания и производить оптимизацию технологического процесса.

3.4.3 Выращивание кристаллов методом зонной плавки

Наряду с широким применением метода зонной плавки для глубокой очистки материалов этот метод является важным и для выращивания монокристаллов полупроводников и диэлектриков. На рис. 3.7 схематически показаны простейшие варианты выращивания кристаллов методом зонной плавки. В методе

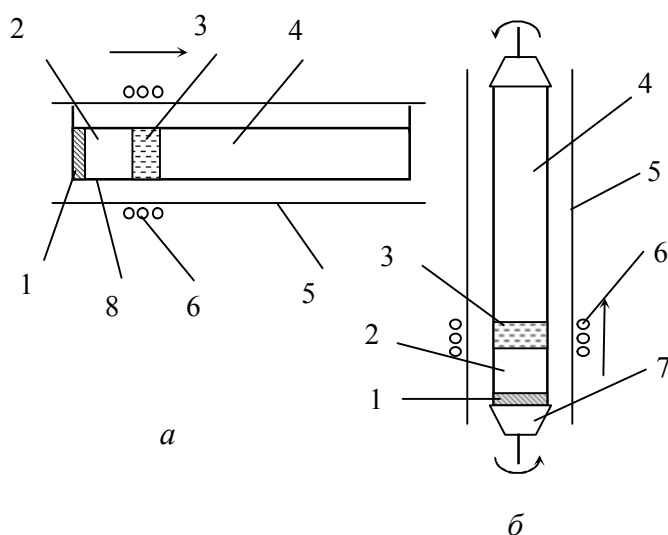


Рис. 3.7 — Схема выращивания кристалла методом зонной плавки: а — горизонтальная зонная плавка; б — вертикальная бестигельная зонная плавка (1 — затравка; 2 — кристалл; 3 — расплавленная зона; 4 — исходный материал; 5 — стенки герметичной камеры; 6 — индуктор; 7 — кристаллодержатель; 8 — тигль)

горизонтальной зонной плавки кристаллизующий материал размещается в тигле. К материалу тигля в данном случае предъявляют те же требования, что и в методе нормальной направленной кристаллизации.

Выращивание кристаллов методами зонной плавки, как правило, осуществляют с использованием монокристаллической затравки, которая размещается в одном из концов тигля. В начальный момент процесса расплавленная зона создается на границе затравка — исходный материал. При этом производится частичное расплавление монокристаллической затравки. Перемещение расплавленной зоны через исходный материал от затравки к другому концу тигля обеспечивает

рост монокристалла. К числу важных преимуществ кристаллизации методом зонной плавки относится возможность выращивания кристаллов без использования тиглей — методом плавающей зоны (рис. 3.7,б). В этом случае не происходит загрязнения расплава за счет растворения в нем материала тигля, а также в выращиваемом кристалле не возникают дефекты вследствие различия коэффициентов линейного расширения кристалла и стенок тигля.

В зависимости от значения удельного сопротивления исходного материала формирование расплавленной зоны осуществляется либо с помощью высокочастотного нагрева, либо с помощью электронно-лучевого нагрева. Движение зоны вдоль образца осуществляется перемещением материала относительно источника нагрева или перемещением источника нагрева относительно образца.

3.5 Получение кристаллов из газовой фазы

Выращивание кристаллов из газовой фазы может осуществляться с помощью следующих процессов: сублимации-конденсации, химического транспорта и разложения (или восстановления) газообразных химических соединений. Выращивание кристаллов из газовой фазы, как и выращивание кристаллов из жидких растворов, можно производить при сравнительно низких температурах, что важно при получении монокристаллов тугоплавких материалов, соединений, которые плавятся с разложением, а также полиморфных веществ, когда необходимо получить кристаллы низкотемпературной полиморфной модификации.

Метод *сублимации-конденсации* можно применять для выращивания кристаллов полупроводников и диэлектриков, обладающих достаточно высоким давлением пара, а также в случаях, когда кристаллы этих материалов сложно вырастить другими газофазными методами (например, вследствие высокой реакционной способности химических соединений). Выращивание кристаллов методом сублимации-конденсации проводят в замкнутых (в некоторых случаях

«квазизамкнутых») или проточных системах. Схемы замкнутых и проточных систем изображены на рис. 3.8.

Замкнутая система проще всего может быть создана в отпаянной кварцевой ампуле. Для тугоплавких веществ могут быть использованы запаянные тигли из корунда или тугоплавких металлов. В ряде случаев эти материалы не могут быть использованы для создания тиглей из-за химического взаимодействия с компонентами кристаллизующегося вещества. Тогда тигли делают из других материалов (например, графита) негерметичными, но так, чтобы скоростью утечки паров из тигля можно было пренебречь. Такие системы называют *квазизамкнутыми*.

Выращивание кристаллов методом *химического транспорта* производят в замкнутых или квазизамкнутых системах; методом *разложения* (или восстановления) газообразных химических соединений — в проточных системах.

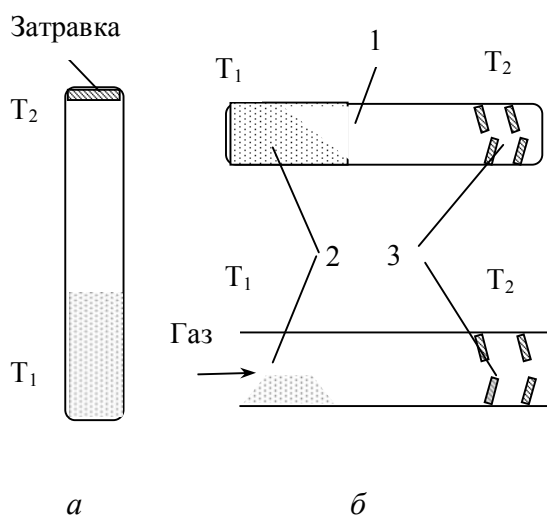


Рис. 3.8 — Схемы замкнутых и проточных систем для выращивания кристаллов из газовой фазы: *а* — замкнутая система; *б* — проточная система (1 — контейнер; 2 — исходное вещество; 3 — зона кристаллизации)

Во всех методах выращивания кристаллов из газовой фазы выращивание кристаллов можно производить как при спонтанном образовании центров кристаллизации (например, на стенках реактора), так и при использовании затравок. Однако как в том, так и в другом случае размеры получаемых кристаллов с точки зрения их промышленного использования невелики. Это обусловлено малыми скоростями роста кристаллов из газовой фазы (десятые — сотые доли миллиметра в час), трудностями управления зарождением кристаллов (особенно при массовой кристаллизации), сложностями стабилизации процесса выращивания в течение длительного времени и др. В связи с этим рассмотренные

методы имеют крайне ограниченное практическое использование для воспроизводимого выращивания крупных и однородных монокристаллов полупроводниковых и диэлектрических материалов. Однако в технологии полупроводниковых и микроэлектронных приборов методы кристаллизации из газовой фазы являются основными для получения тонких эпитаксиальных слоев.

3.6 Эпитаксиальные процессы

3.6.1 Виды эпитаксиальных процессов

В настоящее время процессы эпитаксии занимают одно из ведущих мест в полупроводниковой технологии. Эпитаксиальные слои в настоящее время могут быть получены в структурном отношении более совершенными, чем объемные монокристаллы. Они обладают практически идеальной однородностью распределения легирующих примесей и отличаются существенно меньшим содержанием неконтролируемых загрязнений.

По природе взаимодействия поверхности и растущей кристаллической фазы эпитаксиальные процессы можно разделить на несколько типов.

Автоэпитаксия (гомозэпитаксия) — процесс ориентированного наращивания кристаллического вещества, одинакового по структуре и не отличающегося химически (или отличающегося незначительно) от вещества подложки. Отличие может заключаться в различном уровне легирования и типе примесей, что обуславливает возможность формирования гомогенных электронно-дырочных структур.

Гетерозэпитаксия — процесс ориентированного наращивания вещества, отличающегося по химическому составу от вещества подложки, но подобного ему по структуре. Этот процесс происходит с образованием переходного слоя, протяженность которого может быть значительной. При образовании гетерозэпитаксиальных слоев в полупроводниках возможно формирование гетерогенных электронно-дырочных переходов (гетеропереходов).

По химическому состоянию вещества в период переноса от внешнего источника к подложке (фактически по химическому составу исходной фазы) эпитаксиальные процессы бывают следующими.

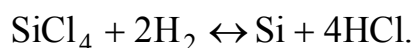
Прямые процессы — когда вещество переносится к подложке без промежуточных реакций. Химический состав вещества источника, его состав в процессе переноса и состав эпитаксиального слоя одинаковы. Примерами таких процессов могут быть вакуумное испарение, сублимация, молекулярная эпитаксия. В ряде случаев в парообразном состоянии молекулярные формы вещества могут отличаться от молекулярного состава твердого или жидкого источника, например возможна полимеризация (чаще димеризация) молекул источника.

Непрямые процессы — когда при переносе вещества от источника к подложке происходят химические превращения: пиролиз, восстановление, окисление, диспропорционирование, различные стадии химического синтеза и др. Состав промежуточной фазы отличается и от состава источника, и от состава растущего эпитаксиального слоя. Такие процессы наиболее распространены.

Среди промышленных методов получения эпитаксиальных слоев кремния на практике используют в основном хлоридный и силановый.

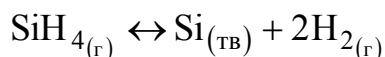
Хлоридный метод. В основе метода лежит процесс восстановления тетрахлорида кремния SiCl_4 водородом. Процесс осуществляют в горизонтальных или чаще вертикальных реакторах в прочной системе. Парогазовая смесь образуется при пропускании водорода через испаритель с тетрахлоридом кремния, термостатированный при температуре, обеспечивающей необходимое парциальное давление пара SiCl_4 в смеси.

Механизм взаимодействия тетрахлорида кремния с водородом в общем случае можно записать



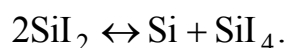
Силановый метод основан на пиролизе моносилана, он позволяет получать однородные высокоомные слои кремния и в настоящее время приобретает ведущую роль среди методов эпитаксии кремния.

Пиролиз моносилана происходит по реакции

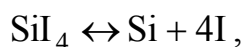


и протекает при сравнительно низких температурах примерно 1000 °С, что обеспечивает получение слоев высокой чистоты за счет уменьшения диффузии примесей из подложки в растущий слой. Так, снижение температуры процесса от 1100 до 1000 °С уменьшает коэффициенты диффузии бора и фосфора в кремний в 10 раз. При пиролизе моносилана в системе реагентов не образуется галоидных соединений, способных переносить примеси из различных областей реакционной зоны к растущему слою.

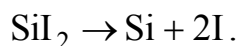
Иодидный процесс. Этот процесс проводят в запаянной ампуле, где находятся подложка, источник (поликристаллический кремний) и транспортер — кристаллический йод. Пары йода взаимодействуют с кремнием, образуя летучее соединение, транспортирующее кремний от источника к подложке. Характер химических процессов в системе зависит от давления пара йода. При высоком давлении (свыше 1,3–10³ Па) и температурах подложки 950 °С и источника 1100 °С происходит диспропорционирование:



При низких давлениях йода (~100 Па) подложку следует нагревать до температуры 1250 °С, а источник — до 1100°С. Реакция может протекать по схеме



или



Йод в процессе эпитаксии не расходуется: освобождаясь в зоне подложки, пары йода диффундируют к источнику, где вновь вступают во взаимодействие с кремнием с образованием SiI₄.

3.6.2 Эпитаксия кремния в диффузионном режиме

Для кремния наибольшее распространение получили процессы в газовой фазе, которые обеспечивают хорошую управляемость, воспроизводимость и позволяют выращивать слой большой площади с концентрацией примеси, изменяющейся в широких пределах. На практике в основном используют два метода – хлоридный и силановый. Рассмотрим хлоридный метод.

В основе этого метода лежит процесс восстановления тетрахлорида кремния водородом. Процесс осуществляется в вертикальных реакторах в проточной системе (рис 3.9).

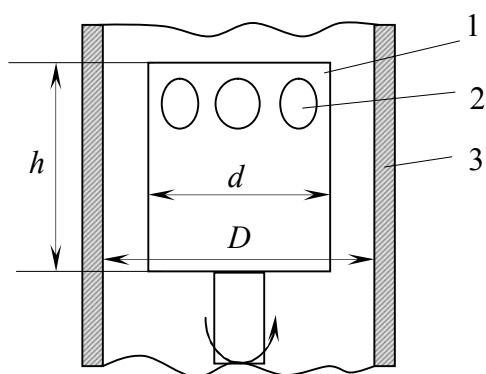


Рис. 3.9 – Схема реактора для эпитаксиального наращивания кремния: 1- пьедестал; 2 – подложки; 3 – стенки реактора.

Механизм взаимодействия тетрахлорида кремния с водородом идет по реакции $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$, но реально в рабочем объеме наблюдается несколько реакций с получением промежуточных соединений SiHCl_3 , SiCl_2 , SiH_2Cl_2 и т.д. Наличие в парогазовой смеси промежуточных продуктов подтверждается спектроскопией атмосферы реактора.

Процесс эпитаксии кремния этим методом реализуется следующим образом. На вход реактора подают исходную парогазовую смесь, содержащую соединение SiCl_4 и высокочистый водород. Процесс можно рассматривать как протекающий при давлении 1 атм и в стационарных условиях.

Если принять за J_{SiCl_4} входной поток исходной парогазовой смеси, то с ним в реактор будет подаваться молярный поток кремния, моль/с:

$$J_{\text{Si}} = \nu_{\text{Si}} \cdot J_{\text{SiCl}_4}, \quad (3.10)$$

где ν_{Si} – число молей (атомов) в моле (молекуле) тетрахлорида кремния.

Входной поток J_{SiCl_4} может быть рассчитан через объемный его расход, приведенный к нормальным условиям, $\text{см}^3/\text{с}$:

$$J_{\text{SiCl}_4} = \frac{Q_{0\text{SiCl}_4}}{V_0}, \quad (3.11)$$

где $V_0 = 2,24 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Объемный расход $Q_{0\text{SiCl}_4}$ рассчитывается через общий расход парогазовой смеси Q_0 и его объемную долю θ в исходной парогазовой смеси:

$$Q_{0\text{SiCl}_4} = \theta \cdot Q_0 = \frac{p_{\text{SiCl}_4} \cdot Q_0}{P}, \quad (3.12)$$

где p_{SiCl_4} - парциальное давление SiCl_4 в исходной парогазовой смеси, P - общее давление.

Процесс эпитаксии кремния в зависимости от условий его проведения может протекать в квазиравновесном, диффузионном и кинетическом режимах.

В квазиравновесном режиме весь молярный входной поток кремния поступает на поверхность подложки. Плотность потока кремния j'_{Si} , $\text{моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, к подложке с площадью F определяется по уравнению

$$j'_{\text{Si}} = \frac{J_{\text{Si}}}{F} = v_{\text{Si}} \cdot \frac{J_{\text{SiCl}_4}}{F}. \quad (3.13)$$

Квазиравновесный режим реализуется только при малых расходах SiCl_4 . С увеличением J_{SiCl_4} к поверхности подложки поступает только часть его ($j'_{\text{Si}} < \frac{J_{\text{Si}}}{F}$) и наступает диффузионный режим процесса, при котором скорость процесса лимитируется скоростью конвективной диффузии из объема парогазовой фазы к поверхности подложки.

Конвективная диффузия в данном случае рассматривается в приближении диффузионного слоя толщиной δ , через который перенос вещества осуществляется лишь молекулярной диффузией. Поэтому для плотности потока кремния, направленного к поверхности можем записать:

$$j_{\text{Si}} = v_{\text{Si}} \frac{D_{\text{SiCl}_4}}{RT} \cdot \frac{dp_{\text{SiCl}_4}}{dz}, \quad (3.14)$$

где D_{SiCl_4} - коэффициент взаимодиффузии SiCl_4 в парогазовой смеси при температуре процесса; p_{SiCl_4} - парциальное давление SiCl_4 , атм; R - универсальная газовая постоянная ($R = 82 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$).

Интегрирование (3.14) дает следующее уравнение:

$$j_{\text{Si}} = v_{\text{Si}} \frac{D_{\text{SiCl}_4}}{\delta \cdot R \cdot T} \cdot (p_{\text{SiCl}_4^0}^0 - p_{\text{SiCl}_4}^0), \quad (3.15)$$

где $p_{\text{SiCl}_4^0}^0$ и $p_{\text{SiCl}_4}^0$ - парциальные давления SiCl_4 за пределами диффузионного слоя и у поверхности подложки, соответственно.

Следует учитывать, что в объеме реактора протекает ряд реакций, в результате которых образуются набор компонентов парогазовой фазы с парциальными давлениями p_j . Таким образом в диффузионном режиме плотность потока кремния, переходящего в эпитаксиальный слой, получают суммированием уравнений типа (3.15).

$$j_{\text{Si}} = \sum_j v_{\text{Si}_j} \frac{D_j}{\delta_j \cdot R \cdot T} \cdot (p_{j^0}^0 - p_j^0). \quad (3.16)$$

Величины $p_{j^0}^0$ и p_j^0 , входящие в уравнение (3.16) рассчитываются на ЭВМ и приводятся справочных таблицах. Содержание SiCl_4 , SiH_4 и других соединений кремния в исходной парогазовой смеси обычно не более 5%, что позволяет при расчете значений коэффициента взаимодиффузии использовать значения D_{0j} для кремнийсодержащих компонентов в водороде. Учитывая малое содержание кремнийсодержащих компонентов, изменением объема при протекании сопутствующих реакций можно пренебречь, поэтому выражение для плотности потока кремния, переходящего в эпитаксиальный слой можно записать в виде:

$$j_{\text{Si}} = \frac{D}{\delta \cdot R \cdot T} \cdot \left(v_{\text{Si}} p_{\text{SiCl}_4} - \sum_j v_{\text{Si}_j} p_j^0 \right). \quad (3.17)$$

Скорость роста пленки, мкм/мин, рассчитывают по уравнению

$$v_p = 6 \cdot 10^5 \frac{j_{\text{Si}} \cdot M}{\rho_{\text{ТВ}}}, \quad (3.18)$$

где M – молярная масса кремния, г/моль; $\rho_{\text{тв}}$ – плотность кремния в твердой фазе, г/см³.

Для выравнивания скорости роста кремния по длине реактора применяют пьедесталы в виде усеченной пирамиды. Это позволяет регулировать скорость движения парогазовой смеси, размеры динамического и диффузионного слоев и, следовательно, поток кремния на подложку.

Легирование эпитаксиальных слоев кремния в хлоридном процессе целесообразно проводить из галоидных соединений. Для легирования можно использовать независимые внешние источники с введением в поток пара лигатуры или смеси лигатуры с тетрахлоридом кремния. Для легирования бором и фосфором применяют соединения BBr_3 , PCl_3 . Упругость их паров в широком диапазоне температур близка к упругости паров SiCl_4 . Это упрощает расчет уровня легирования. Недостатком является то, что эти соединения имеют коэффициент распределения K близкий к единице. Поэтому возникают трудности с получением высокоомных слоев. Для получения таких слоев лучше использовать растворы SbCl_3 у которой коэффициент распределения $K = 0,002$.

Необходимо, также учитывать, что давление пара лигатуры может быть ниже давления пара основного компонента. Это обуславливает обогащение раствора лигатурой по мере испарения источника и повышение концентрации примеси в слое по мере роста.

3.7 Получение профильных монокристаллов

Выращиваемые различными методами монокристаллы часто не соответствуют размерам и форме тех изделий, для которых они предназначаются. Это объясняется тем, что рассмотренные ранее способы выращивания не позволяют управлять геометрией кристалла в тех пределах, в каких это требуется. Выращивание профилированных кристаллов полупроводников и диэлектриков производят с целью:

1) снижения потерь, особенно дорогостоящих дефицитных материалов при резке их на заготовки для изготовления приборов и шлифовке;

2) снижения трудоемкости механической обработки кристаллов. Особенно для кристаллов трудно обрабатываемых материалов, обладающих высокой твердостью;

3) получения кристаллов с заданными электрофизическими и геометрическими параметрами, исходя из требований, предъявляемых к приборам, изготавливаемым на их основе;

4) создания условий для автоматизации и разработки непрерывных процессов производства как материалов, так и приборов на их основе.

Выращивание профилированных кристаллов возможно при использовании различных физико-химических факторов, определяющих формирование кристаллизующегося вещества: механического ограничения при росте кристалла, влияния капиллярных сил и тепловых полей на процесс кристаллизации, анизотропии скорости кристаллизации.

Идея выращивания профилированных кристаллов формованием участка расплава (мениска) была впервые предложена ученым А. В. Степановым в 1938 г. Данный способ формирования, получивший свое название по имени автора (способ Степанова), применяется для выращивания монокристаллов в форме лент, пластин и др. Этот метод наряду с эпитаксиальным наращиванием представляет наибольший технический интерес.

Принцип формирования профилированных кристаллов сформулирован А. В. Степановым следующим образом: форма или элемент формы, которую желательно получить, создается в жидкой фазе за счет различных эффектов, позволяющих жидкости сохранить форму; сформированный таким образом объем жидкости переводят в твердое состояние в результате подбора определенных условий кристаллизации.

Схематическое изображение простейшего устройства, используемого для выращивания кристаллов германия в форме тонких пластин, представлено на рис. 3.10. Конструкция формообразователя выполнена в виде поплавка, изго-

товленного из графита с прорезью в виде щели. Щель формообразователя располагается ниже уровня расплава в тигле на расстоянии от поверхности, равном 8 – 9 мм. Это обеспечивает поступление расплава в щель под давлением. Ширина и толщина ленты могут изменяться в широких пределах. Скорость роста профилированных кристаллов по методу Степанова может составлять от единиц до десятков мм/мин.

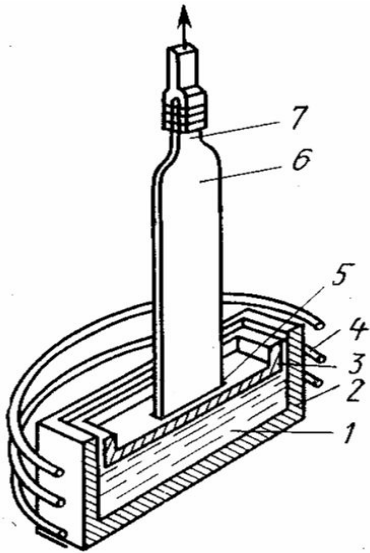


Рис. 3.10 — Схематическое изображение устройства для вытягивания монокристаллов в виде пластин: 1 — расплав; 2 — тигель; 3 — графитовый поплавок; 4 — высокочастотный индуктор; 5 — щель; 6 — монокристалл; 7 — затравка

Выращивание кристаллов в форме лент возможно и при других конструктивных оформлениях. Используется также выращивание с пленочной подпиткой при краевом ограничении роста и выращивание профильных кристаллов бестигельным методом с пьедестала.

При выращивании монокристаллов германия способом Степанова в качестве материала для изготовления формообразователя наиболее часто применяется графит. Он не смачивается расплавом германия и не загрязняет выращиваемые кристаллы примесями благодаря тому, что промышленность выпускает графит полупроводниковой степени чистоты.

Более сложной проблемой является выбор материала формообразователя для выращивания профилированных монокристаллов кремния. Трудность выбора материала формообразователя связана с исключительно высокой химической реакционной способностью кремния при температуре плавления. Из большого количества опробованных материалов (карбид кремния, силициро-

ванный графит, алюмонитрид бора, нитриды бора, титана, циркония, тантала и др.) удовлетворительные результаты были получены при изготовлении формообразователей из плотного нитрида бора.

4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛЕГИРОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Легирование кристаллов может осуществляться несколькими способами в твердой и жидкой фазах. Легирование уже выращенных кристаллов происходит методом диффузии и методом радиационного легирования. Внедрение примеси в жидкой фазе происходит в процессе выращивания кристалла и зависит от используемого метода.

4.1 Распределение примесей в выращиваемых кристаллах

Для расчета распределения примеси при выращивании кристаллов из расплавов (метод нормальной направленной кристаллизации и метод зонной плавки) используют следующие приближения полупроводниковой металлургии, сформулированные Пфанном:

1. Процессами диффузионного перераспределения компонентов в твердой фазе можно пренебречь, т.е. коэффициент диффузии компонентов в твердой фазе

$$D_T = 0. \quad (4.1)$$

2. Перераспределение компонентов и соответственно выравнивание состава в жидкой фазе происходит мгновенно, т.е. эффективный коэффициент диффузии в жидкой фазе

$$D_{ж} = \infty. \quad (4.2)$$

3. Значение эффективного коэффициента распределения постоянно, т.е.

$$K = const. \quad (4.3)$$

Это допущение справедливо в области малых концентраций примеси, когда зависимости коэффициента распределения примесного компонента от концентрации фактически уже нет.

4. При плавлении и затвердевании объем кристаллизуемого материала не изменяется, т.е. плотности жидкой и твердой фаз равны:

$$\rho_T = \rho_{ж}. \quad (4.4)$$

5. Отсутствует обмен материалом между конденсированными (жидкой или твердой) газовыми фазами, т.е. в системе нет летучих и диссоциирующих компонентов.

Опыт показывает, что в большинстве используемых при работе с разбавленными растворами процессов выращивания легированных кристаллов использование данных допущений вполне обоснованно.

4.1.1 Распределение примесей при нормальной направленной кристаллизации

К этой технологии можно отнести методы Бриджмена, Чохральского, Киропулоса.

Пусть в некоторый момент времени количество расплава составляет $v_{ж}$ (рис. 4.1). Обозначим через $C_{ж}$ и C_T концентрации примесного компонента в этот момент времени в расплаве и кристалле соответственно, причем для определенности будем считать, что примесный компонент имеет меньшую температуру плавления, чем основной, т.е. $K < 1$. Поскольку при нормальном охлаждении в начальный момент времени плавится весь образец, то его состав вследствие перемешивания усредняется, и поэтому распределение примеси в кристалле не зависит от ее распределения в исходной заготовке. При кристаллизации $dv_{ж}$ расплава изменение концентрации примеси в расплаве составит:

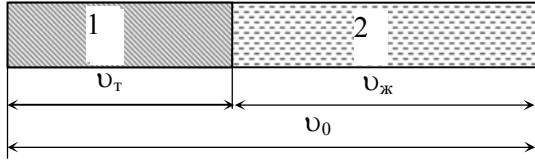


Рис. 4.1 — Схема процесса нормальной направленной кристаллизации:
1 — закристаллизовавшаяся часть;
2 — расплав

$$dC_{\text{ж}} = -\frac{C_{\text{ж}} - C_{\text{т}}}{v_{\text{ж}}} dv_{\text{ж}}. \quad (4.5)$$

Знак «минус» перед дробью означает, что при уменьшении объема расплава концентрация примесного компонента в нем увеличивается. Интегрирование этого уравнения в пределах от v_0

до $v_{\text{ж}}$ и от C_0 до $C_{\text{т}}/K$ дает:

$$C_m = KC_0 \left(\frac{v_{\text{ж}}}{v_0} \right)^{K-1}. \quad (4.6)$$

Если перейти в выражении (4.6) от доли расплава, остающейся жидкой в момент кристаллизации слоя состава $C_{\text{т}}(v_{\text{ж}})$, к более удобной для анализа величине — доле вещества, закристаллизовавшейся к этому моменту g , которая определяется как

$$g = 1 - \frac{v_{\text{ж}}}{v_0}, \quad (4.7)$$

то получим

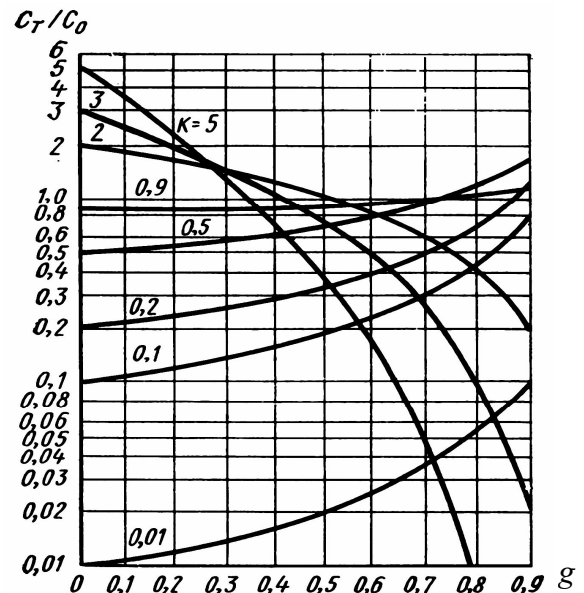
$$C_{\text{т}}(g)/C_0 = K(1 - g)^{K-1}. \quad (4.8)$$

Из полученного выражения следует, что отношение концентрации примеси в твердой фазе к начальной ее концентрации в расплаве зависит только от коэффициента распределения примеси и доли расплава, закристаллизовавшейся к моменту затвердевания соответствующего участка кристалла.

Кривые, иллюстрирующие полученное выражение в виде зависимостей относительных концентраций $C_{\text{т}}(g)/C_0$ от g для различных значений коэффициента распределения, приведены на рис. 4.2. В частности, из этого рисунка видно, что при $K < 1$ отношение $C_{\text{т}}(g)/C_0$ по мере приближения g к 1 неограниченно возрастает, т.е. как бы ни была мала начальная концентрация примеси в расплаве C_0 , концентрация ее в конечных частях кристалла, согласно выражению (4.8), должна быть безгранично большой, что противоречит физическому смыс-

лу. Это противоречие появляется вследствие того, что одно из главных допущений пфанновского приближения (4.3) в конечных частях кристалла заведомо не выполняется, т.е. формула (4.8) и участки кривых на рис. 4.2 для этих частей кристалла заведомо несправедливы.

Рис. 4.2 — Теоретическое распределение относительной концентрации примеси по длине кристаллов, выращенных нормальной направленной кристаллизацией



4.1.2 Распределение примесей при зонной плавке

При рассмотрении данной технологии введем дополнительное допущение, что в течение всего процесса объем расплавленной зоны остается постоянным. Поскольку описание процесса обычно подразумевает использование тиглей и исходных заготовок с постоянным сечением, то допущение о постоянстве объема расплавленной зоны сводится к допущению о постоянстве ее длины l в течение всего времени процесса.

Кроме того, поскольку при зонной плавке весь образец сразу не плавят, то его состав не усредняется, и поэтому распределение примеси в кристалле после зонной плавки в отличие от нормальной направленной кристаллизации должно зависеть от вида исходного распределения примеси в заготовке.

Рассмотрим распределение примеси в кристалле после однократного прохождения расплавленной зоны через равномерно легированный до concentra-

ции C_0 слиток длиной L с постоянной площадью сечения s . Пусть зона шириной l находится на расстоянии x от начала слитка (рис. 4.3). Положение зоны определяем по положению ее границы затвердевания. Концентрацию примеси в

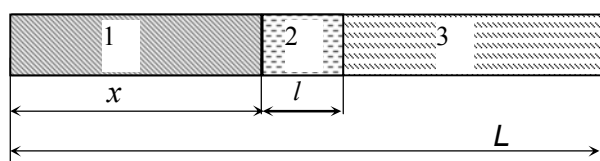


Рис. 4.3 — Схема процесса зонной плавки кристаллизации: 1 — закристаллизовавшаяся часть; 2 — зона жидкой фазы; 3 — исходная загрузка

расплавленной зоне обозначим через $C_{ж}(x)$. Тогда изменение концентрации примеси в расплавленной зоне при ее перемещении на dx :

$$dC_{ж} = \frac{-KC_{ж} + C_0}{l} dx. \quad (4.9)$$

Интегрируя в пределах от 0 до l , получим:

$$C_T(x) = C_0 [1 - (1 - K)] e^{-Kx/l}. \quad (4.10)$$

Формула (4.10) верна на участке кристалла от $x = 0$ до $x = L - l$. Когда граница кристаллизации зоны находится в точке $x = L - l$, через границу плавления прекращается всякое поступление материала и дальнейшее движение зоны сопровождается сокращением объема расплава. Таким образом, начиная с точки $x = L - l$, кристаллизация расплава происходит по схеме нормальной направленной кристаллизации и, соответственно, распределение примеси на последнем участке описывается зависимостью (4.8), где в качестве C_0 должна быть взята величина $C_T(L - l)$, определяемая по уравнению (4.10).

Распределение концентраций примеси в кристалле, описываемое выражением (4.10), можно выразить в приведенных координатах, которые представляют собой расстояния от начала образца, выраженные в единицах длины расплавленной зоны:

$$a = x/l, \quad (4.11)$$

при этом приведенная длина кристалла

$$A = L/l. \quad (4.12)$$

Исходя из (4.10) и (4.11), выразим зависимость изменения относительной концентрации примеси вдоль кристалла в приведенных координатах:

$$C_T(a)/C_0 = 1 - (1 - K)e^{-Ka}, \quad (4.13)$$

в которых вид кривой относительной концентрации $C_T(a)/C_0$ не зависит от длины зоны и определяется только значением коэффициента распределения. Формула (4.13) справедлива на участке кристалла $0 \leq a \leq A-1$.

На рис. 4.4 иллюстрируется зависимость относительных концентраций от относительных длин для различных коэффициентов распределения примеси после одного прохода расплавленной зоны через слиток постоянного исходного состава. Кривые нанесены для начального участка кристалла длиной $9a$, вся приведенная длина которого $A \geq 10$. Участок нормального охлаждения не нанесен.

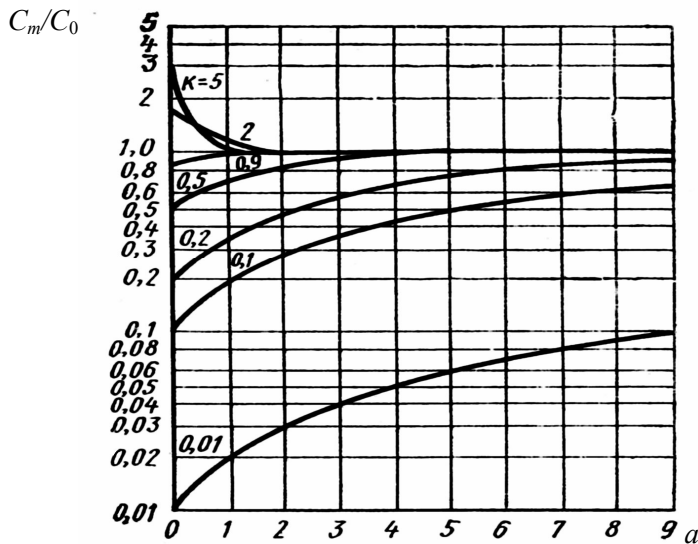


Рис. 4.4 — Теоретическое распределение относительной концентрации примеси по длине кристаллов, выращенных зонной плавкой

4.2 Методы получения однородно легированных кристаллов

Существует множество факторов, вызывающих появление неоднородностей по длине и поперечному сечению в растущем кристалле. Неоднородности по причинам их возникновения можно разделить на два класса: фундаментальные и технологические. Неоднородности первого класса связаны с закономерными изменениями состава растущего кристалла, обусловленными основными законами фазовых превращений в многокомпонентных системах.

Эти закономерные неоднородности охватывают весь объем выращенного кристалла, и их часто называют *сегрегационными нарушениями постоянства состава*. На эти закономерные неоднородности состава по мере роста кристалла накладываются неоднородности второго класса, имеющие незакономерный ха-

ракти. Этот класс неоднородностей связан с нарушениями стабильности условий роста кристаллов, вызываемыми несовершенством применяемых на практике технологических процессов и аппаратуры. Такого рода неоднородности, как правило, охватывают небольшие объемы кристалла, и их называют *локальными*.

4.2.1 Сегрегационные методы выравнивания состава кристаллов

Сегрегационные методы выравнивания состава кристаллов можно разделить на *пассивные* и *активные*. В первом случае монокристаллы с заданной однородностью распределения примеси получают без внесения каких-либо изменений в кристаллизационный процесс, т.е. используют приблизительно равномерную часть монокристалла, выращенного из расплава одним из известных методов.

Критерием для сравнительной оценки эффективности методов выращивания кристаллов является величина, называемая *выходом процесса* или *выходом годного материала*. При этом выходом принято называть отношение части количества вещества с необходимыми для дальнейшего использования свойствами к общему его количеству, подвергнутому технологической обработке. Количественно выход процесса выражают либо в объемных единицах, либо в единицах массы. Если плотность вещества в процессе технологической обработки не меняется, то эти значения совпадают друг с другом. Поскольку для процессов перекристаллизации это имеет место, то при количественном выражении выхода процесса значения выхода, выраженные в объемных и массовых единицах, совпадают. Более удобно использовать объемные единицы.

Значение выхода процесса зависит от требований к материалу, которые задаются условиями использования кристалла. Требования сводятся к тому, что концентрация легирующей примеси в кристалле C_T должна отличаться от требуемого значения C'_T не больше, чем на некоторую величину p . Эту величину

называют допустимым разбросом состава и выражают в относительных единицах.

Активные методы выравнивания состава кристаллов служат для повышения выхода материала с равномерным распределением примеси по длине и отличаются от пассивных методов тем, что в течение всего кристаллизационного процесса в него по определенной программе вносятся изменения. Активные методы выравнивания состава можно подразделить на две основные группы.

Первая группа включает методы, в которых с целью поддержания концентрации примеси в расплаве в течение всего процесса выращивания монокристалла постоянно производят подпитку расплава либо чистой твердой, жидкой или паровой фазой (если $K < 1$), либо содержащей легирующую примесь (если $K > 1$). Ко второй группе относят методы, в которых изменяются сами условия роста монокристаллов. При этом программа изменения кристаллизационного процесса обеспечивает постоянство скорости захвата примеси в течение всего процесса выращивания монокристалла.

Помимо этих двух групп методов возможны и их комбинации, когда подпитка расплава может, а иногда и обязательно должна сопровождаться программированием процесса кристаллизации.

Система процесса выращивания однородного кристалла с помощью подпитки в наиболее общем виде включает в себя следующие элементы: растущий кристалл, расплав и поступающую в него подпитывающую массу. Как отмечалось, подпитывающая масса может находиться в любом агрегатном состоянии: твердом, жидком или газообразном. Процесс введения подпитывающей массы в расплав может быть построен по двум схемам. В первой из них подпитка вводится в расплав *механически*, т.е. принудительным путем, например сбрасыванием, сливанием материала и т.д. Во второй схеме поступление в расплав подпитывающего материала регулируется самими отклонениями состава расплава от некоторого заданного значения, определяемого составом подпитывающей массы. Движущей силой процесса подпитки в данном случае является отклонение соотношения составов расплава и подпитки от равновесного. В этом случае

процесс подпитки протекает до установления этого равновесия. В соответствии с этим такие процессы называют процессами *равновесной* подпитки.

Один из способов механической подпитки расплава твердой фазой заключается в опускании в расплав подпитывающего стержня (рис. 4.5).

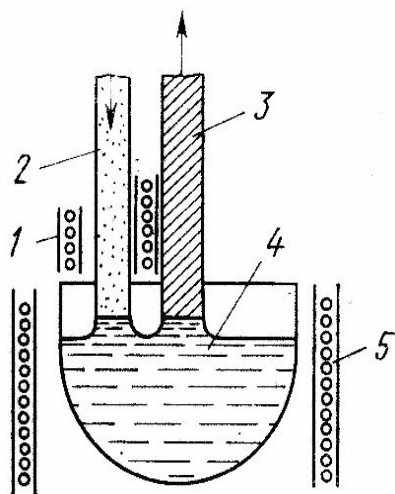


Рис. 4.5 — Способ механической подпитки: 1 — печь подгрева подпитки; 2 — подпитка; кристалл; 4 — расплав; 5 — основная печь установки

Процессом подпитки в этом способе можно управлять, меняя площадь подпитывающего стержня, его состав и механическую скорость его подачи. При необходимости в расплав может одновременно вводиться несколько стержней. Подпитывающий стержень может быть как спрессован из порошков, и его плотность тогда будет отличаться от плотности вытягиваемого кристалла,

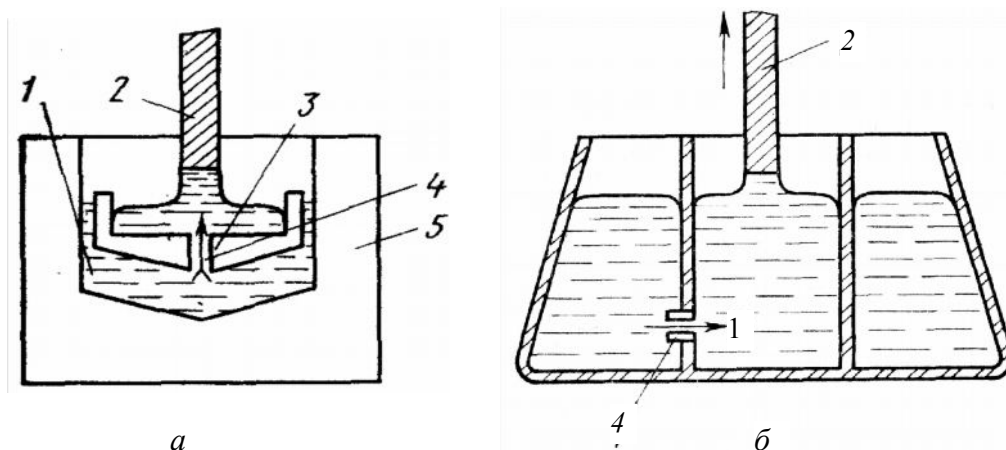


Рис. 4.6 — Основные варианты капиллярной подпитки:

a — плавающий тигель; *б* — капиллярный двойной тигель;

1 — расплав; 2 — кристалл; 3 — внутренний тигель; 4 — капиллярная трубка; 5 — внешний тигель

так и представлять из себя чистый поликристалл с плотностью, близкой к плотности выращиваемого кристалла.

Применяются также способы подпитки расплава жидкой фазой (рис. 4.6), заключающиеся в вытягивании монокристаллов из расплава в плавающем тигле или в тигле, механически перемещающемся относительно внешнего контейнера, с которым они связаны капиллярным каналом, и вытягивании кристалла из тигля, разделенного на части неподвижной перегородкой, через которую рабочая и подпитывающая части тигля соединены капиллярным каналом. В обоих процессах в рабочем режиме в соединительном канале идет непрерывный ток расплава по направлению к рабочему объему. Для управления процессом выравнивания состава вытягиваемого кристалла необходимо, чтобы перенос примеси в канале осуществлялся только механическим перетоком расплава, а выравнивающее действие молекулярной диффузии было подавлено.

4.2.2 Технологические неоднородности состава кристаллов и методы их уменьшения

Все несовершенства процессов и установок в отличие от сегрегационных обуславливают хаотические локальные колебания состава по длине и поперечному сечению кристаллов.

Одним из важнейших факторов, влияющих на локальную однородность состава кристалла, является неравномерное распределение потоков жидкости в расплаве, омывающем фронт кристаллизации. В результате этого толщина диффузионного δ -слоя в расплаве у поверхности фронта кристаллизации в разных его точках различна, что приводит к неоднородному распределению примеси по сечению растущего кристалла. Эти процессы наиболее ярко проявляются в тех методах выращивания кристаллов, где объем расплава велик. Так, при вытягивании кристалла из расплава, когда кристалл и тигель не вращаются, в расплаве возникают конвективные потоки жидкости, направленные от более горячих стенок тигля к более холодной центральной части расплава. Для при-

месей с коэффициентом распределения $K < 1$ это приводит к увеличению содержания примеси в центре сечения растущего кристалла по сравнению с периферией. Вращение тигля с расплавом приводит к усилению неоднородности толщины δ -слоя и соответственно к усилению неоднородности распределения примеси по сечению кристалла, так как под действием центробежных сил более горячие и поэтому более легкие части расплава двигаются от периферии тигля к центру, а более холодные и соответственно тяжелые — от центра к периферии. Эти вынужденные потоки жидкости совпадают с конвекционными и усиливают их.

На практике, как правило, производят одновременное вращение тигля и кристалла в противоположных направлениях. Вращение тигля необходимо для того, чтобы обеспечить осевую симметрию теплового поля в области расплава, так как на практике очень трудно выставить на одну ось нагреватель, тигель и заправку кристалла. При одновременном вращении тигля и кристалла характер движения потоков в расплаве очень сложен и зависит от таких факторов, как направления вращения тигля и кристалла, число оборотов, конфигурация тигля, соотношение диаметров тигля и кристалла и т.д. Тем не менее, как показывает опыт, для повышения однородности кристалл необходимо вращать с максимально возможной частотой, а тигель — с минимальной.

Помимо влияния на диффузионный δ -слой тепловая конвекция в расплаве

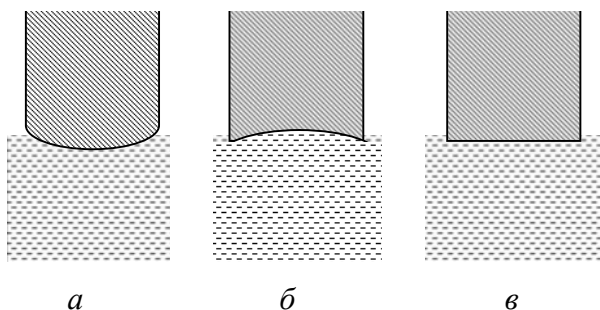


Рис. 4.7 — Возможные формы фронта кристаллизации кристаллов, выращиваемых вытягиванием из расплава

приводит к случайным колебаниям температуры расплава у фронта кристаллизации и соответственно колебаниям переохлаждения на фронте роста, что в свою очередь приводит к хаотическому изменению во времени скорости роста кристалла. Поскольку скорость роста кристалла в сильной степени влияет на эффективный коэффициент распределения примеси,

то ее колебания вносят дополнительные неоднородности в локальный характер распределения состава кристалла, приводя к полосчатому распределению примеси параллельно фронту роста.

Локальная неоднородность распределения примеси в кристалле существенно усложняется при искривлении фронта кристаллизации (рис. 4.7), форма которого определяется в основном тепловыми условиями роста кристалла. Кривизна фронта роста влияет на неравномерность толщины диффузионного δ -слоя и под действием колебаний скорости роста кристалла приводит к возникновению в слитке примесных полос, воспроизводящих в каждый момент роста форму фронта кристаллизации. В этом случае распределение примесей в продольном сечении кристалла представляет собой полосы, воспроизводящие последовательные положения фронта кристаллизации, а в поперечном сечении монокристалла — полосы в виде колец, спиралей или фигур кольцеобразной формы. Уменьшить этот вид неоднородностей можно спрямлением фронта кристаллизации путем тщательного подбора тепловых условий роста монокристалла.

В сильнолегированных кристаллах к рассмотренным видам микронеоднородностей добавляются еще канальная неоднородность и возникающие вследствие концентрационного переохлаждения примесные субструктуры.

Канальная неоднородность в кристаллах возникает вследствие существования зависимости эффективных коэффициентов распределения от кристаллографической ориентации растущей поверхности. В ряде случаев отношение коэффициентов распределения в разных кристаллографических направлениях может достигать 10 – 15. Так, в случае кремния и германия для некоторых примесей наибольший коэффициент распределения наблюдается при росте кристалла в направлении [111]. Поэтому при выращивании кристалла в данном направлении при выпуклом или вогнутом фронте кристаллизации по оси выращенного слитка образуется канал, имеющий форму столба или трубки, в котором концентрация примеси в несколько раз выше, чем в остальной части кристалла. Основные пути предотвращения канальной неоднородности: выра-

щивание кристалла в кристаллографических направлениях, отличающихся от направлений, где коэффициент распределения наибольший, и спрямление фронта кристаллизации растущего кристалла в сочетании с хорошими условиями перемешивания.

5 ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛА И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

5.1 Строение и свойства стекол

Твердое вещество помимо кристаллического состояния может находиться и в аморфном, при котором отсутствует дальний порядок расположения атомов, но существует ближний порядок на небольшом числе постоянных решетки. Основной разновидностью аморфного состояния вещества является *стеклообразное состояние*, в котором вещество обладает вязкими свойствами истинных твердых кристаллических тел и отличается способностью после расплавления при некотором заданном режиме охлаждения возвращаться в исходное состояние. Монолитный материал, состоящий в основном из стеклообразного вещества, называют *стеклом*.

Наиболее широкое применение в электронной технике имеют неорганические стекла. По химическому составу, определяющему в основном их электрофизические свойства, их подразделяют на несколько типов: элементарные, оксидные, га-логенидные, халькогенидные и смешанные.

Элементарными называют стекла, состоящие из атомов одного элемента. В стеклообразном состоянии можно получить серу, селен, мышьяк, фосфор. Путем длительного пиролиза органических смол может быть получен стеклообразный углерод.

Оксидные стекла, характеризующиеся огромным разнообразием составов, подразделяют по своему составу на определенные классы и группы. При определении класса учитывается природа стеклообразующего оксида, входяще-

го в состав стекла в качестве основного компонента. Типичными стеклообразователями являются B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 . Таким образом, различают классы силикатных, боратных, фосфатных, германатных, алюминатных и др. Каждый из классов, в свою очередь, разделяется на группы и в зависимости от природы сопутствующих оксидов других элементов, входящих в состав стекла. Большое распространение имеют стекла, содержащие два или три стеклообразователя.

Галогенидными называют стекла, образованные из галогенидов. Из сравнительно хорошо изученных можно назвать стекла на основе стеклообразователя фторида бериллия (BeF_2) с добавками фторидов алюминия, магния, кальция, стронция и бария, а также стекла на основе хлорида цинка.

Халькогенидными называют стекла, образованные из сульфидов, селенидов и теллуридов. Стеклообразователями в таких системах считают серу, селен и теллур. Помимо них в состав стекол могут входить фосфор, кремний, германий, сурьма, висмут, олово, серебро, свинец, галлий, индий, таллий, цинк, кадмий, ртуть, медь, золото. Халькогенидные стекла быстро и легко кристаллизуются.

Смешанные стекла синтезируют из смесей стеклообразующих соединений различных рассмотренных типов — оксидов и галогенидов, оксидов и халькогенидов, халькогенидов и галогенидов.

5.1.1 Получение стекол

Сырьевые материалы для производства стекла можно разделить на следующие группы: материалы для введения стеклообразующих оксидов; материалы для введения красителей и глушителей; материалы для введения технологических добавок.

По происхождению материалы подразделяют на природные (естественные) и искусственные (технические). Технические материалы значительно чище природных, они богаче основным веществом и содержат меньше примесей.

В зависимости от вида и назначения стеклоизделий к сырьевым материалам стекольного производства предъявляются определенные требования.

Материалы для введения *стеклообразующих оксидов* по химическому признаку подразделяют на три группы: материалы для введения кислотных оксидов (SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 и др.); материалы для введения оксидов щелочноземельных металлов (CaO , MgO , BaO , SrO и др.); материалы для введения щелочных оксидов (Na_2O , K_2O , Li_2O).

Основным кислотным оксидом большинства стекол является диоксид кремния. Основным материалом для его введения служит кварцевый песок. Качественная характеристика кварцевых песков и пригодность их для стекольного производства определяются их химическим, гранулометрическим и минералогическим составом. Чистые пески встречаются относительно редко. Обычно в их состав входят различные минералы: полевой шпат, лимонит, слюда, рутил, магнетит, глинистые вещества.

Для производства цветных стекол, эмалей и глазурей в стекла вводят дополнительные вещества, называемые *красителями*. Различают молекулярные красители, которые, растворяясь в стекле, образуют ионно-молекулярные соединения, и коллоидные красители, которые находятся в стекле в виде мельчайших коллоидно-дисперсных частиц. К молекулярным красителям относятся главным образом оксиды марганца (придают стеклу фиолетовую окраску), кобальта (синюю), никеля (красновато-фиолетовую), хрома (желто-зеленую), ванадия (зеленую), железа (зеленую и сине-зеленую), урана (желтую) и др.; к коллоидным — золото (придает стеклу красную окраску), серебро (золотисто-желтую), одновалентная медь (ярко-красную), селен (от желтой до темно-красной) и др.

Для получения заглушённых опаловых или молочных стекол в них добавляют *глушители* — плохо растворимые вещества, выделяющиеся в стекле в виде частичек. Меняя содержание глушителя, можно получить молочные стекла от мутноватых до совершенно непрозрачных. В качестве глушителей ис-

пользуют фтористые и фосфатные соединения, реже соединения сурьмы, циркония, мышьяка, а также диоксид олова.

Кроме сырьевых материалов, необходимых для получения требуемого состава стекла, в шихту вводят различные технологические добавки, регулирующие условия варки стекла. К таким добавкам относятся окислители, восстановители, осветлители, обесцвечиватели и ускорители варки.

Окислители вводят при получении большинства цветных, а также свинцовых и некоторых других стекол, для варки которых необходимы окислительные условия. Эти условия создают окислительной газовой средой в печи и введением в шихту специальных добавок, которые, разлагаясь при нагревании, выделяют кислород. Кислород предотвращает восстановление красящих оксидов и оксида свинца и сохраняет окраску стекол. В качестве окислителей применяют калиевую и натриевую селитру, трехокись мышьяка As_2O_3 , перекись марганца MnO_2 и др.

При варке многих стекол необходимо применение *восстановителей*, в качестве которых используют углерод, соединения олова, сурьмы, мышьяка, металлический алюминий и магний.

К *осветлителям* относятся вещества, которые разлагаются с выделением газов и способствуют осветлению стекломассы во время варки. К осветлителям относят сульфат натрия, хлористый натрий, селитру, триоксид мышьяка, фтористые соединения, аммонийные соли.

Обесцвечиватели (химические и физические) применяют для устранения нежелательных цветных оттенков в стекле (чаще всего синего или зеленоватого), обусловленных содержанием в стекле в различных соотношениях вредных примесей закиси и оксида железа. Трехвалентное железо по сравнению с двухвалентным — менее интенсивный краситель. Поэтому в качестве химических обесцвечивателей чаще применяют уже известные окислители, которые в данном случае в результате выделения кислорода переводят FeO в Fe_2O_3 .

В качестве физических обесцвечивателей используют красящие вещества, дополняющие своей окраской сине-зеленую окраску оксидов железа в стекле,

переводя ее в белую, нейтральную. К ним относят селен, перекись марганца, диоксид церия, оксиды никеля и кобальта.

Ускорители варки стекла вводятся в шихту в количестве от 0,5 до 3% для образования низкоплавких эвтектик и уменьшения вязкости расплава, что облегчает процесс варки и увеличивает производительность печей. В качестве ускорителей варки используют соединения фтора (фтористый кальций, кремнефтористый натрий), борный ангидрид, сернокислый аммоний, оксиды бария, марганца, лития. Часто в шихту добавляют комбинированный ускоритель, состоящий из нескольких компонентов, например из фтор- и борсодержащих материалов.

Сырьевые материалы, предназначенные для приготовления шихты, очищают, измельчают до оптимального зернового состава, отвешивают в необходимых соотношениях и затем тщательно перемешивают.

Готовую шихту перед варкой проверяют на однородность. Для контроля качества однородности шихты применяют различные методы физико-химического анализа.

В процессе варки сырьевые материалы (шихту) превращают в чистую и однородную стекломассу, пригодную для выработки изделия. Шихта во время варки при высоких температурах расплавляется, и образующийся расплав очищается и усредняется. Для варки стекла применяют два вида стекловаренных печей: горшковые периодического действия и ваннные печи непрерывного и периодического действия. *Горшковые* печи позволяют варить одновременно стекла разного состава и назначения. Они применяются только для варки высококачественных стекол с точно выдержанным составом (например, оптических стекол). *Ваннные* стекловаренные печи бывают непрерывного и периодического действия. Бассейн ванной печи постоянно заполнен стекломассой. На одном конце печи из готовой стекломассы непрерывно вырабатываются изделия, на другом — также непрерывно загружаются шихта и бой. Загрузку шихты и боя производят в таких количествах, чтобы уровень заполнения бассейна стекломассой все время оставался постоянным.

Выработка изделий из стекла производится после операции осветления из чистой стекломассы. Изготовление изделий из стекла осуществляется пятью основными методами: выдуванием (электроламповые баллоны и др.), вытяжкой через фильеру, погруженную в стекломассу (листовое стекло, трубки и др.), прессованием, прокатом и литьем. Интервал температур изготовления изделий зависит от вязкости стекла, которая определяет его формовочную способность. В зависимости от температуры вязкость стекла изменяется в очень больших пределах от 10 при температуре варки до 10^{12} Па·с при температуре стеклования.

Чтобы предупредить появление или устранить имеющиеся остаточные напряжения, производят *отжиг* стеклоизделий. Температурный интервал отжига, как правило, составляет $50\text{--}100^\circ\text{C}$. После отжига изделие вначале охлаждают медленно в интервале температур отжига, со скоростью, зависящей от состава стекла, размера стеклоизделия и значения допускаемых в готовых изделиях остаточных напряжений. От низшей до нормальной температуры отжига охлаждение ведут достаточно быстро, но так, чтобы не превысить термическую стойкость изделий и не вызвать их разрушения.

Закалкой стекла называют операцию искусственного создания в стекле остаточных равномерно распределенных напряжений. Закалку осуществляют нагреванием стекла до температуры T_3 выдерживанием его при этой температуре и последующим быстрым и равномерным охлаждением. При охлаждении изделие обдувают воздухом или погружают в специальные жидкости. Значение напряжений в закаленном стекле или степень закалки при этом будет тем выше, чем больше была разность температур по толщине листа во время охлаждения. Температурный перепад при этом возрастает с увеличением толщины стенки изделия и интенсивности охлаждения. Механическая прочность и термостойкость закаленных стеклоизделий в три — пять раз выше, чем у отожженных, поэтому закалка является эффективным способом повышения прочности изделий. Повышение прочности закаленных изделий происходит в результате упрочнения наружных слоев вследствие их сжатия. Поэтому внешним разру-

шающим силам, например, при ударном изгибе необходимо преодолеть еще и искусственно созданные в изделии напряжения сжатия.

5.2 Получение ситаллов

Ситаллы — это стеклокристаллические материалы, получаемые путем почти полной стимулированной кристаллизации стекол специально подобранного состава. По структуре они занимают промежуточное положение между стеклами и керамикой. От стекла ситаллы отличаются тем, что имеют кристаллическое строение, а от керамики и других кристаллических материалов — более тонкой и однородной микрокристаллической структурой. Благодаря мелкозернистой кристаллической структуре ситаллы обладают достаточно высокими физико-механическими свойствами: большой механической прочностью (примерно в 10 раз прочнее прокатного стекла), высокой твердостью и устойчивостью к истиранию, высокой температурой размягчения (до 1350°C) и хорошей термостойкостью (300—700°C) и хорошими электроизоляционными характеристиками.

Получение ситаллов путем кристаллизации обычных стекол затруднено. Так, при низких температурах, близких к t_g , эти стекла имеют очень большую вязкость, препятствующую гомогенному образованию и росту центров кристаллизации, вследствие чего требуется очень длительное время для формирования кристаллической структуры. Кристаллизация при более высокой температуре вызывает деформацию изделий и не позволяет обеспечить им нужную микроструктуру. Чтобы сохранить форму изделия с целью получения однородной микрокристаллической структуры, необходимо стимулировать образование большого числа центров кристаллизации по всему его объему. Для этого в шихту вводят вещества, катализирующие кристаллизацию, и проводят термообработку отформованных изделий по специальному режиму. В качестве катализаторов применяют вещества типа глушителей, содержащие F, TiO₂, ZrO₂, FeS и другие или соли светочувствительных металлов Au, Ag, Cu. Данные до-

бавки при термообработке стимулируют гетерогенное образование центров кристаллизации в стекле. Механизм этой стимуляции довольно сложен, и в зависимости от вещества добавок он имеет свои особенности.

Стеклокристаллические материалы можно классифицировать по разным признакам. Например, в зависимости от способа изготовления их разделяют на фотоситаллы и термоситаллы. *Фотоситаллы* получают облучением стеклоизделий, содержащих в качестве катализаторов ионы светочувствительных металлов. У *термоситаллов* кристаллизация протекает в результате только одной термической обработки, без предварительного облучения. *Фотоситаллы* получают из стекол системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Термоситаллы могут быть получены из стекол систем $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с кристаллизаторами TiO_2 , FeS , ZnO_2 , F и др. По кристаллической структуре они напоминают фарфор.

Технология производства ситаллов аналогична технологии производства стеклоизделий и заключается в том, что из стекольного сырья обычными способами варят стекломассу, которую формуют, а затем отжигают. В случае получения фотоситаллов отоженные изделия облучают коротковолновым электромагнитным излучением, в результате чего происходит фотохимический процесс восстановления ионов Ag^+ , Cu^+ , Au^+ , способствующих образованию зародышей. После облучения изделие подвергают термообработке по специальному режиму. Его вначале нагревают и выдерживают в течение нескольких минут при температуре, близкой к $520-540^\circ \text{C}$. При этом образуются коллоидальных размеров зародыши кристаллов серебра, золота или меди. Затем температуру повышают и выдерживают изделие при повышенной температуре, что вызывает рост микрокристаллов силикатов. В результате кристаллизации изделие упрочняется. На определенной стадии упрочнения, когда опасность деформации изделия невелика, для ускорения процесса кристаллизации и достижения большей степени кристалличности изделия его температуру постепенно повышают.

При получении термоситаллов отформованные изделия не облучают, а необходимую микрокристаллическую структуру создают лишь в результате двухступенчатой тепловой обработки стеклоизделия. На первой ступени при температуре 500–700 °С, т.е. более низкой, чем температура размягчения, образуются и растут кристаллические зародыши фторидов, сульфидов или других веществ типа глушителей, которые создают каркас, упрочняющий изделие и препятствующий при дальнейшем повышении температуры его деформации. На второй ступени температуру повышают до 900–1100° С и производят выдержку изделия, с тем чтобы закристаллизовать основное вещество стекла.

5.3 Основы технологии керамических материалов

Керамический материал обычно представляет собой сложную многофазную систему. В его составе различают кристаллическую, стекловидную и газовую фазы.

Кристаллическая фаза как по содержанию, так и по свойствам, которыми она наделяет материал (диэлектрическая и магнитная проницаемости, мощность потерь, температурный коэффициент линейного расширения, механическая прочность), является основной фазой керамики.

Стекловидная фаза представляет собой прослойки стекла, связывающие между собой зерна кристаллической фазы. В зависимости от типа керамики доля стекловидной фазы в ней может быть большей или меньшей. Количество стекловидной фазы определяет в основном технологические свойства керамики — температуру спекания, степень пластичности и др. Стекловидная фаза в основном ответственна за электропроводность керамики.

Газовая фаза в керамике (в виде закрытых пор) обусловлена особенностями технологического процесса изготовления изделия. Она является нежелательной, так как приводит к ухудшению механической и электрической прочности керамических изделий, а также вызывает диэлектрические потери при

повышенных напряженностях электрического поля вследствие ионизации газовых включений.

5.3.1 Получение керамических материалов

В производстве керамических материалов в качестве исходных компонентов используются оксиды, карбиды, нитриды, сульфиды, соли и гидроокиси металлов. От качества сырьевых материалов существенно зависят свойства керамики и их воспроизводимость, поэтому необходимо тщательно контролировать и регулировать физико-химические свойства исходных компонентов.

В качестве основных сырьевых материалов для изготовления дешевых керамических изделий электронной техники, к электрофизическим параметрам которых предъявляются невысокие требования, используются традиционные материалы, например глина, полевой шпат, кремнезем, каолин и др.

При спекании смесей порошков исходных компонентов очень высокой чистоты при синтезе некоторых видов керамики требуются температуры свыше 1500°C , которые достаточно высоки для использующихся в промышленности технологических печей. Для понижения температуры спекания в исходные компоненты часто вводят добавки, называемые *минерализаторами*, например алюмосиликаты, а также оксиды железа, кобальта, марганца, ванадия, церия и других металлов в таких количествах, которые не ухудшают физических свойств керамики, но упрощают технологию ее получения.

Для получения высокоплотной керамики необходимо, чтобы исходные компоненты имели достаточно малый размер частиц. Поэтому исходные сырьевые материалы для керамического производства, имеющие вид кусков разных размеров с различными физическими свойствами, подвергаются операции измельчения до получения необходимого гранулометрического состава. Гранулометрический состав сырьевых материалов влияет на физико-химические, ме-

ханические и термические свойства керамических изделий, особенно в случае, когда их изготавливают из непластичных масс.

Порошки исходных компонентов для изготовления керамических изделий состоят из низкосыпучих высокодисперсных частиц и не обладают достаточной пластичностью. Поэтому перед формованием в порошок добавляют ряд органических веществ.

Органические вещества, применяемые в качестве добавок к порошкообразной шихте, подразделяют на смазки и связки или пластификаторы. *Смазки* необходимы для уменьшения трения между частицами в процессе прессования и для обеспечения быстроты и целостности извлечения изделия из пресс-формы. *Связки* или *пластификаторы* применяют для увеличения плотности и сил сцепления в порошке при заполнении пресс-формы. При отсутствии в шихте связующих веществ требуемая высокая плотность заготовок не может быть достигнута простым увеличением давления прессования, так как при этом происходит разрушение частичек непластичных хрупких материалов шихты. Введение пластификатора позволяет снизить давление прессования, а также приводит к более равномерному распределению плотности в заготовке благодаря увеличению подвижности частиц.

В качестве *связующих* веществ при производстве керамики используют поливиниловый спирт, парафин, искусственный воск, воду и др. Для повышения плотности изделий желательно вводить в шихту минимальное количество связки, определяемое толщиной мономолекулярного слоя, покрывающего всю поверхность частиц. Для равномерного распределения связки по объему порошка всю массу неоднократно протирают через мелкое сито и сушат до достижения определенной влажности. Порошок с введенным в него пластификатором принято называть пресс-порошком или пресс-массой.

5.3.2 Методы формования заготовок керамических изделий

Для придания пресс-массе определенной формы производится операция формования. Различают несколько видов формования заготовок керамических изделий.

Холодное прессование в пресс-формах. Различают сухое и мокрое холодное прессование. В производстве чаще используют сухое прессование, т.е. процесс уплотнения сухого или слегка увлажненного гранулированного порошка в металлической форме под высоким давлением. Процесс прессования складывается из следующих основных операций: 1) расчета навески и дозировки пресс-порошка; 2) засыпки пресс-порошка в матрицу пресс-формы; 3) прессования; 4) извлечения заготовки из пресс-формы.

Различают одностороннее и двустороннее прессование. При двустороннем прессовании обычно получают изделие с большей плотностью и более равномерным распределением плотности по объему изделия. Давление прессования, как правило, подбирают экспериментально. Для этого определяют зависимость плотности от давления прессования для сырых прессовок и спеченных изделий. Для каждого вида порошка существует оптимальное давление прессования, позволяющее достичь максимальной плотности готового изделия.

Извлечение заготовки из пресс-формы осуществляют выталкиванием. Усилие, которое требуется для этого, называют давлением выталкивания; оно составляет обычно 20–35% от давления прессования.

Преимуществами метода холодного прессования являются: простота технологического процесса по сравнению с другими методами формования заготовок; возможность механизации и автоматизации процесса с достижением высокой производительности; высокая точность и воспроизводимость размеров деталей.

К основным недостаткам метода холодного прессования относятся: неоднородность получаемых заготовок по плотности (степень неоднородности возрастает с увеличением размеров изделий); возможность появления расслоений в

заготовках; невозможность изготовления деталей высокого класса точности и сложной формы; высокая стоимость пресс-форм.

Горячее литье. Данный технологический метод применяется для получения керамических элементов сложных геометрических форм. Принцип метода заключается в следующем.

Готовится литейная система (шликер), состоящая из предварительно синтезированного керамического порошка и термопластичной связки. Важным свойством такой литейной системы является способность плавиться при повышении температуры и отвердевать при охлаждении.

В качестве связок для приготовления литейных систем применяют органические термопластичные вещества (парафины, поливиниловый спирт и т.п.) с добавками поверхностно-активных веществ (олеиновая кислота, воск и т.п.). Молекулы связки образуют на поверхности частиц порошка тонкие адсорбционные слои (пленки), отделяющие частицы друг от друга и обеспечивающие их взаимную относительную подвижность — текучесть системы.

Литье заготовок является технологической операцией, в значительной мере определяющей качество керамического изделия. При этом все размеры отливки должны быть увеличены по отношению к размерам готового изделия с учетом усадки, происходящей при обжиге. Линейные размеры отливки определяются как произведение линейных размеров готового изделия на значение коэффициента усадки.

Основными методами изготовления заготовок в технологии горячего литья являются: намораживание, литье в кокиль (металлическую форму), сливное литье, центробежное литье, непрерывное литье и литье под давлением.

При *намораживании* металлическую форму, имеющую температуру ниже температуры отвердевания шликера, погружают в расплавленный шликер. В результате охлаждения на поверхности формы наращивается (намораживается) слой отвердевшего шликера. По достижении определенной толщины слоя форму с наращенной на ней заготовкой извлекают из шликера и охлаждают. Полученную заготовку снимают с формы и подвергают дальнейшей обработке. Конфигу-

рация и размеры полученной таким методом заготовки зависят от конфигурации и размеров формы и от режимов ведения процесса (температуры формы, температуры шликера, времени выдержки формы в шликере).

Литье в кокиль (металлическую форму) используется для получения изделий сравнительно простой формы (диски, плиты, кольца и т.п.). Литье заготовки осуществляют путем заливки формы расплавленным шликером через литниковое отверстие. Формообразование отливки осуществляется под действием гравитационных сил, в связи с чем для качественного формообразования важную роль играет текучесть шликера. Для ее повышения температуру шликера делают наибольшей. После охлаждения и затвердевания шликера форму раскрывают и из нее извлекают заготовку.

Изготовление заготовок *сливным литьем* осуществляют путем заливки шликера в холодную металлическую форму, внутренняя полость которой соответствует наружной конфигурации отливаемой детали. В результате выдержки шликера в форме на ее стенках «намораживается» нужный слой отвердевшего шликера, толщина которого зависит от времени выдержки. После завершения процесса формообразования оставшийся неостывший шликер выливают из формы.

Данный метод литья аналогичен процессу намораживания с тем отличием, что при намораживании получают отливку с точной внутренней конфигурацией, а при сливном литье — с наружной. Сливное литье можно применять в случае необходимости отливки высоких деталей большого диаметра и с относительно небольшой толщиной стенки.

Сущность *центробежного литья* заключается в том, что расплавленный шликер заливают во вращающуюся форму, где под действием центробежных сил он прижимается к стенкам формы и в этом состоянии при охлаждении затвердевает. Данный метод предназначен главным образом для изготовления деталей, представляющих собой тела вращения.

Процесс *непрерывного литья* осуществляется следующим образом. В форме создается градиент температуры, и формование изделия идет таким образом,

что жидкий шликер непрерывно подается со стороны более горячей части, а оформленная заготовка также непрерывно отводится из другой, более холодной части. Так, если необходимо получить заготовку в виде длинного круглого стержня с постоянным поперечным сечением, то в формующую трубку, опущенную в расплавленный шликер, снизу с помощью сжатого воздуха подают жидкий шликер. В верхней, интенсивно охлаждаемой части шликер отвердевает, сохраняя приданную трубкой форму. При застывании шликер претерпевает объемную усадку с уменьшением диаметра отливаемого изделия, что облегчает выталкивание готового изделия непрерывно поступающим жидким шликером.

Метод непрерывного литья используют для отливки изделий с постоянным поперечным сечением (стержни круглого сечения, трубки и т.п.).

Литье под давлением осуществляют путем заполнения (через питающее устройство) пресс-формы расплавленным шликером под действием давления сжатого воздуха и охлаждения его в форме под давлением до полного затвердевания. Заливка формы шликером осуществляется на специальных литейных машинах при определенных температурах формы и шликера и необходимом давлении сжатого воздуха.

Важными преимуществами горячего литья под давлением являются высокая чистота поверхности изделий, однородность плотности по объему изделия, высокие механическая прочность изделий и производительность процесса. С помощью этого метода облегчается получение изделий сложной конфигурации и практически отсутствуют потери материала. В силу этих преимуществ литье под давлением, являясь одним из наиболее универсальных и высокопроизводительных методов литья, получило наибольшее применение в производстве.

После формования происходит операция термической обработки заготовок для объединения частиц порошка в монолитное поликристаллическое твердое тело. Весь процесс термической обработки можно рассматривать состоящим из двух главных этапов: удаления технологической связки и спекания. Первый этап протекает при температурах плавления и испарения связки и за-

канчивается при температурах начала спекания частиц порошка. Второй этап протекает от температур начала спекания до температур, обеспечивающих завершение процесса спекания частиц порошка, находящихся в заготовке, в плотный монокристаллический материал. Часто после спекания проводят дополнительную термическую обработку керамических изделий в присутствии электрического или магнитного поля для придания им нужных электрофизических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов: Учебник для студентов вузов специальностей «Полупроводники и диэлектрики» и «Полупроводниковые и микроэлектронные приборы». — М.: Высшая школа, 1983. — 271 с.: ил.
2. Соколов И.А. Расчеты полупроводниковой технологии.: Учебное пособие для вузов. — М.: Металлургия, 1994. — 176 с.
3. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов: Учебное пособие для вузов по специальности «Полупроводники и диэлектрики», «Полупроводниковые и микроэлектронные приборы». — М.: Высшая школа, 1984. — 288 с.: ил.
4. Крапухин В.В., Соколов И.А., Кузнецов Г.Д. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов: Учебник для вузов. — М.: Металлургия, 1982. — 352 с.
5. Нашельский А.Я. Технология полупроводниковых материалов: Учебное пособие. — М.: Металлургия, 1987. — 336 с.
6. Киселёва Е.В. и др. Сборник примеров и задач по физической химии: Учебное пособие для химико-технологич. вузов. — 4-е изд., доп. и перер. — М.: Высшая школа, 1976. — 381 с.