

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Иркутский государственный университет»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук

*Методы экспериментальной физики
конденсированного состояния*

А.А. Шалаев

Основы физического материаловедения

В двух частях

Часть 2

Учебное пособие

Иркутск 2014

УДК 544.2

ББК 24.5

Ш 18

Печатается по решению Ученого совета физического факультета
Серия издается с 2013г.

Редактор серии

Зам. директора ИГХ СО РАН, засл. деятель науки России, профессор,
Лауреат премии правительства РФ, д.ф.-м.н. А.И. Непомнящих

Издание подготовлено при частичной поддержке Программы стратегического развития ИГУ на 2013-2016 гг., проект Р132-ОУ-002, в рамках научно-образовательного центра “НОЦ физического материаловедения и спектроскопии конденсированного состояния”

Рецензенты:

Вед. научн. сотр. ИГХ СО РАН д.х.н. В.В. Акимов
Зав. кафедрой электроники твердого тела ИГУ д.ф.-м.н А.А. Гаврилюк

А.А. Шалаев.

Основы физического материаловедения: Учебное пособие / А.А. Шалаев. – Иркутск: изд-во Иркут. гос. ун-та, 2014. – 190с. – (Методы экспериментальной физики конденсированного состояния)

Вторая часть учебного пособия содержит учебный материал по разделам «Фазовые равновесия и диаграммы состояния систем», «Структурные дефекты в твердых телах» и «Рост кристаллов». Пособие предназначено для бакалавров 3-4-х курсов, магистров и аспирантов физического факультета, обучающихся по направлениям «Физика конденсированного состояния», «Электроника и наноэлектроника», «Физика».

Библиогр. назв. 25 Табл. 3 Ил. 59

УДК 544.2

ББК 24.5

© А.А. Шалаев, 2014

© ФБГОУ ВПО «ИГУ», 2014

© ИГХ СО РАН, 2014

Оглавление

Предисловие	3
Глава 1. Фазовые равновесия и диаграммы состояния систем.....	4
§ 1. Общие понятия о фазах и системах	4
§ 2. Фазовые равновесия.....	11
§ 3. Однокомпонентные диаграммы фазового равновесия.....	22
§ 4. Т-Х –диаграммы фазовых равновесий двойных систем с неограниченной растворимостью компонентов	31
§ 5. Т-Х –диаграммы фазовых равновесий двойных систем с ограниченной растворимостью компонентов	37
§ 6. Основные представления, используемые при построении Т-Х –диаграмм фазовых равновесий тройных систем.....	56
Контрольные вопросы	63
Глава 2. Структурные дефекты в твердых телах	64
§ 1. Классификация дефектов в кристаллах	64
§ 2. Точечные дефекты	66
§ 3. Линейные несовершенства (дислокации).....	83
§ 4. Двухмерные несовершенства.....	103
§ 5. Объемные (трехмерные) несовершенства	115
§ 6. Диффузионная подвижность дефектов и перенос вещества	120
Контрольные вопросы	136
Глава 3. Рост кристаллов.....	137
§ 1. Основные представления о росте кристаллов.....	137
§ 2. Особенности выращивания кристаллов из растворов.....	153
§ 3. Методы выращивания кристаллов из расплавов.	158
§ 4. Методы выращивания кристаллов из газовой фазы.....	179
Контрольные вопросы	185
Заключение	186
Список исправлений и уточнений к 1 части	187
Рекомендуемая литература	188

Предисловие

Физическое материаловедение является неотъемлемой частью физики конденсированного состояния и является дисциплиной, включающей знания, закономерности и методы, необходимые как для создания новых материалов с заданными свойствами, так и улучшения характеристик уже существующих структур.

Учебное пособие «Основы физического материаловедения» входит в серию «Методы экспериментальной физики конденсированного состояния» и состоит из двух частей.

В первой части изложено представление о периодическом законе, строении атомов и типах химических связей. Были рассмотрены основные физические свойства твердых тел и разобраны основные физические методы анализа вещества.

В первой главе второй части даются основные определения термодинамики фазовых равновесий, рассматриваются разновидности фазовых диаграмм и принципы их построения. Во второй главе второй части рассмотрены структурные дефекты, их влияние на свойства материала, анализируются основные закономерности диффузионных процессов в твердых телах. Третья глава посвящена основным методам выращивания монокристаллов.

Каждая глава учебного пособия сопровождается контрольными вопросами, в конце пособия приводится список рекомендованной литературы. Учебное пособие предназначено для студентов физических специальностей, обучающихся по направлению «Физика конденсированного состояния» «Электроника и наноэлектроника», «Физика».

Глава 1. Фазовые равновесия и диаграммы состояния систем

§ 1. Общие понятия о фазах и системах

Реальные материалы представляют собой композиции, образованные несколькими химическими элементами и даже сверхчистые монокристаллы всегда содержат остаточные (фоновые) примеси. Вещества, образующие систему, обычно называют *компонентами системы*. Взаимодействие компонентов, образующих сплав, может быть весьма сложным. Результат взаимодействия зависит от концентрации элементов, их природы, а также от внешних параметров — температуры и давления. В результате взаимодействия различных элементов возникают химические соединения и растворы, физические и химические свойства которых зависят от состава, давления и температуры.

Прежде чем рассматривать способы описания результатов взаимодействия химических элементов, введем ряд необходимых термодинамических понятий [2].

Материальная система — часть пространства, выделенная по тем или иным признакам и заполненная веществом или веществами. Пространство, из которого выделена материальная система, является внешней средой по отношению к этой системе.

Термодинамическая система — это материальная система, между отдельными частями которой возможен обмен энергией.

Физико-химическая система — термодинамическая система, между отдельными частями которой возможен обмен веществом(-ами), например, с помощью диффузионных процессов.

Рассмотрим примеры систем.

Система из двух тел — ампула и помещенный в нее расплав; причем расплав не смачивает стенки ампулы и между расплавом и ампулой нет химического взаимодействия. Совокупность этих тел составляет одну термодинамическую и две физико-химические системы (ампула и расплав).

Другой пример. Совокупность двух тел — кристалл в контакте с расплавом того же вещества — представляет одну термодинамическую и одну физико-химическую систему.

Система, которая не может обмениваться с внешней средой веществом, называется **закрытой**. Система, которая не может обмениваться с внешней средой энергией (теплотой), — **адиабатической**.

Система, которая не может обмениваться с внешней средой ни веществом, ни энергией, называется **изолированной (замкнутой)**. **Открытая система** может обмениваться с внешней средой и веществом, и энергией. Мы будем рассматривать преимущественно закрытые и открытые системы.

Системы могут находиться в равновесном и неравновесном состояниях. Под **равновесным** понимают неизменное во времени состояние системы, причем неизменность состояния не поддерживается протеканием какого-либо внешнего по отношению к системе процесса.

Гетерогенная система — физико-химическая система, внутри которой есть поверхность (поверхности) раздела, отделяющая (отделяющие) одни части системы от других, на которой (которых) происходит скачкообразное изменение, по крайней мере, одного из свойств системы. Пример гетерогенной системы — монокристалл в контакте с расплавом.

Гомогенная система — физико-химическая система, внутри которой нет ни одной поверхности раздела, на которой происходило бы скачкообразное изменение хотя бы одного из термодинамических потенциалов (или их производных) системы. Примеры гомогенных систем — монокристалл, а также поликристалл.

В произвольных условиях вещества (компоненты) могут быть в различных агрегатных состояниях: твердом, жидком или газообразном. В твердом состоянии вещество может так же иметь различную кристаллическую структуру; тогда говорят о его различных полиморфных модификациях. Вещество так же может быть в состоянии растворов, причем с разными равновесными концентрациями в разных растворителях. Обобщающим названием всех таких возможных состояний будет понятие фазовое состояние вещества.

Фаза — это гомогенная система, находящаяся в равновесии, или совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, находящейся в равновесии. Фазами являются элементарные вещества, соединения, растворы на основе элементов или соединений.

В термодинамике под фазой понимается однородная макроскопическая часть системы, обладающая одинаковыми свойствами (по крайней мере, составом (компонентами) и агрегатным состоянием) во всех ее точках, и имеющая четко выраженную границу раздела с другими фазами. Если две или более фаз, соприкасающихся между собой, могут одновременно сосуществовать без изменения сколь угодно долго, то говорят о **фазовом равновесии**.

Фазовый переход – это самопроизвольное превращение одной фазы в другую, происходящее при некоторой, определенной для данного давления температуре.

Температура фазового перехода – эта та температура, при которой две фазы находятся в равновесии, т.е. энергия Гиббса минимальна (при данном давлении), а ее изменение равно нулю.

Фазовая диаграмма вещества наглядно показывает области температур и давлений, в которых термодинамически устойчивы разные фазы данного вещества.

Для твердых кристаллических тел важнейшим признаком фазы является ее кристаллическая решетка (атомная структура). Каждая фаза обладает своей,

только ей присущей кристаллической решеткой, отличающейся от решеток других фаз либо типом, либо размерами элементарной ячейки. Поэтому разные аллотропические модификации одного и того же химического элемента представляют собой разные фазы. Рассмотрим основные типы фаз в твердом состоянии.

Химическое соединение – сложное вещество, состоящее из химически связанных атомов двух или нескольких элементов. Признаком того, что данная фаза относится к химическим соединениям, служит отличие ее кристаллической решетки от решеток элементов, из которых она образована. Соединения, как правило, обладают своим индивидуальным набором свойств и их типы весьма разнообразны.

Кристаллическую решетку соединения следует рассматривать как решетку, состоящую из подрешеток, каждая из которых построена из атомов (группы атомов) одного сорта. Состав химического соединения записывается в виде химических формул, а строение часто изображается структурными формулами.

У этилового спирта и диметилового эфира одна и та же эмпирическая формула C_2H_6O , но структурные различаются. Изменение в расположении атомов приводит к двум наборам очень разных свойств.

Химические соединения разделяются на неорганические и органические.

Известно более 100 тысяч неорганических соединений и более 3 млн. органических соединений.

Твердые растворы. Признаком образования твердого раствора служит сохранение типа решетки растворителя, но с иными размерами элементарной ячейки. Концентрация растворимого вещества может быть различной, поэтому в общем случае раствор — фаза переменного состава. Твердый раствор — это фаза переменного состава с кристаллической решеткой растворителя.

Компоненты могут образовывать растворы неограниченной и ограниченной растворимости с разной степенью этого ограничения и разной

температурной зависимостью предела насыщения раствора (предела растворимости).

На основе растворителя — химического элемента — возможны два типа твердых растворов:

- **растворы замещения:** атомы растворенного элемента занимают позиции атомов растворителя в узлах его решетки, т. е. замещают их;

- **растворы внедрения:** атомы растворенного элемента занимают межузельные позиции (междуузлия) в решетке растворителя; в этом случае растворимые атомы должны быть, как правило, меньше атомов растворителя и соизмеримы или меньше размеров междуузлий (в полупроводниках часто встречаются случаи, когда растворенный элемент занимает частично позиции замещения и частично позиции внедрения, т. е. имеет место суперпозиция двух типов твердых растворов).

Неограниченная растворимость возможна только в случае растворов замещения. Как правило, в этом случае атомы растворенного вещества участвуют в формировании связей того же типа, который реализован в веществе-растворителе. В случае твердых растворов внедрения атомы растворенного вещества образуют связи иного типа.

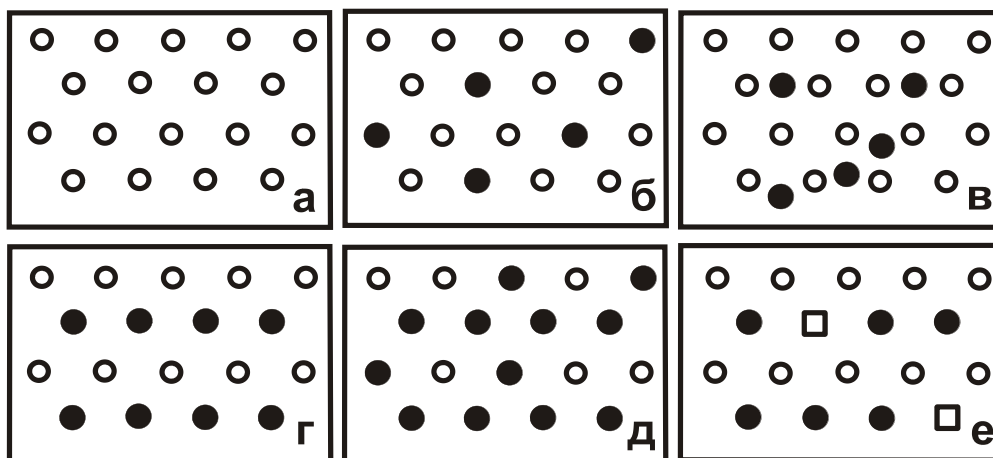


Рис.1.1. Типы твердых растворов:

a, б, в — растворитель — химический элемент (*a* — растворитель; *б* — раствор замещения; *в* — раствор внедрения);

г, д, е — растворитель — соединение (*г* — растворитель; *д* — раствор замещения; *е* — раствор вычитания, квадраты — незанятые узлы)

Если твердый раствор образуется на основе соединения, то наряду с указанными двумя типами твердых растворов возможно формирование третьего типа твердого раствора — *раствора вычитания*. В этом случае один из элементов, образующих соединение, присутствует в количестве, превышающем формульное соотношение (как бы растворен в соединении стехиометрического состава), причем занимает в своей подрешетке соединения присущие ему позиции, а соответствующая часть позиций в подрешетке другого (других) элемента(ов), концентрация которого меньше стехиометрического состава, остается незанятой (вакантной), т. е. в этой подрешетке возникают вакансии.

Неорганические материалы могут образовывать *сплавы*. Сплав — это многофазное образование. Фазами, образующими смесь, могут быть элементы или соединения, однако, как правило, ими являются твердые растворы на основе этих веществ. Образование смесей происходит при выделении второй фазы из пересыщенных твердых растворов, при эвтектических и эвтектоидных превращениях, при спекании разных материалов и т. п. (см. ниже).

Следует учитывать, что фаза, состоящая из нескольких химических элементов, может быть неоднородна по химическому составу в объемах, как сопоставимых с размерами элементарной ячейки, так и значительно больших. Так, в кристалле германия или кремния, легированном примесью в концентрации 10^{19} ат./см³, один атом примеси приходится только на одну из нескольких тысяч элементарных ячеек. Под размером элементарной ячейки раствора (параметрами элементарной ячейки) подразумевают ее усредненный размер (усредненные параметры), который определяется экспериментально методами рентгеноструктурного анализа.

Твердая кристаллическая фаза может быть получена в виде монокристалла или *поликристалла*, представляющего собой совокупность зерен (или кристаллитов), различно ориентированных в пространстве. Зерна (кристаллиты) поликристалла отделены одно от другого поверхностями раздела — *границами зерен* — толщиной в несколько межатомных расстояний.

Границы зерен называют *внутрифазными границами* в отличие от межфазных границ.

Строение переходного слоя способствует скоплению в нем дислокаций (см. главу 2). На границах зерен повышена концентрация примесей, которые понижают поверхностную энергию. Внутри зерна никогда не наблюдается идеального строения кристаллической решетки. Имеются участки, разориентированные один относительно другого на несколько градусов. Эти участки называются фрагментами. Процесс деления зерен на фрагменты называется *фрагментацией* или *полигонизацией*.

Компонентами системы являются химические элементы или соединения, из которых может быть построена любая фаза данной системы. Таким образом, в качестве компонентов системы могут выступать индивидуальные вещества (химические элементы и соединения). Под числом компонентов системы понимают минимальное число индивидуальных веществ, из которых может быть построена любая фаза данной системы. Поэтому в общем случае число компонентов системы может быть меньше числа химических элементов, входящих в состав фазы. Например, соединения InAs и InP образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Химических элементов в этом растворе три, но компонентов системы только два — оба соединения, так как при любом составе твердого раствора $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ суммарная атомная доля (As + P) должна быть равна атомной доле индия: $\text{In}_{0,5}\text{As}_{0,5-x}\text{P}_x$, и твердый раствор любого состава может быть представлен формулой $(\text{InAs})_y(\text{InP})_{1-y}$.

При введении определения «компонент» наряду с понятием «физико-химическая система», которое связано с понятием «фаза», мы ввели понятие «система, образованная компонентами». Следует помнить, что «физико-химическая система» и «система, образованная компонентами», — это не адекватные понятия.

Однокомпонентные системы, постоянные по химическому составу, могут находиться в разных фазовых (полиморфные модификации) или агрегатных (твердое, жидкое и газообразное) состояниях. Протяженность области

существования той или иной фазы или области сосуществования разных фаз однокомпонентной системы определяется внешними параметрами: температурой (T) и давлением (P).

В многокомпонентных системах реализуются фазы как постоянного состава (индивидуальные вещества), так и, чаще всего, переменного химического состава (растворы). Такие фазы могут находиться в твердом, жидком и газообразном состояниях. Протяженность области существования фазы постоянного состава определяется значениями внешних параметров, а протяженность областей существования фаз переменного состава, так же, как и области сосуществования различных фаз, обусловлена как значениями внешних параметров, так и составом фаз [2].

§ 2. Фазовые равновесия

В однокомпонентных и многокомпонентных системах могут реализовываться состояния, когда в равновесии находятся несколько фаз. Такое состояние системы обычно называют *гетерогенным равновесием*.

Гетерогенное равновесие в системе, состоящей из Φ фаз и K компонентов, имеет место при следующих условиях:

$$\begin{aligned}
 T_1 = T_2 = \dots &= T_{\Phi-1} = T_{\Phi}; \\
 P_1 = P_2 = \dots &= P_{\Phi-1} = P_{\Phi}; \\
 \mu_1^1 = \mu_2^1 = \dots &= \mu_{\Phi-1}^1 = \mu_{\Phi}^1; \\
 \dots & \\
 \mu_1^K = \mu_2^K = \dots &= \mu_{\Phi-1}^K = \mu_{\Phi}^K.
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

Эта система уравнений состоит из $(K + 2)$ строк. В первых двух строках записано условие, что температура каждой фазы и давление над каждой фазой одинаковы во всей системе. В следующих K строках зафиксировано положение, что значение химического потенциала μ_i каждого компонента во всех фазах одинаково.

При этом приняты следующие обозначения: индексы у μ относятся к соответствующим компоненту и фазе. Например, μ_{Φ}^K соответствует химическому потенциалу K-компонента в Φ -фазе.

Представление о химическом потенциале — центральное в учении о фазовых равновесиях. Химический потенциал i -го компонента — это работа, которую необходимо затратить на увеличение числа частиц i -го сорта (атомов, молекул) в системе на единицу при постоянстве всех остальных переменных, от которых зависит термодинамический потенциал.

В зависимости от условий, в которых находятся фазы, для их описания применяют те или иные термодинамические потенциалы: G (изобарно-изотермный потенциал или энергия Гиббса), F (свободная энергия или энергия Гельмгольца), U (внутренняя энергия) и H (энтальпия). Химический потенциал есть частная производная одного из термодинамических потенциалов по числу частиц в фазе. Поэтому запись химического потенциала для однокомпонентной фазы выглядит следующим образом:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{P,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P}, \quad (1.2)$$

где N — число частиц в однокомпонентной фазе; V — удельный объем системы; S — энтропия.

При анализе многофазного равновесия важно уметь получать ответы на вопросы: сколько фаз должно находиться в равновесии и какое число параметров системы можно изменить, не изменяя числа фаз, находящихся в равновесии?

В 1875 г. Дж. У. Гиббс в своей знаменитой статье «О равновесии гетерогенных веществ», исходя из первого и второго законов термодинамики, предложил наиболее общую формулировку условий равновесия для гетерогенных систем. Одно из наиболее красивых следствий условия равновесия в формулировке Гиббса — это **правило фаз**. Правило равновесия фаз Гиббса это один из наиболее общих законов природы, который позволяет

определять число независимых переменных, от которых зависят остальные переменные [2].

В качестве параметров системы в однокомпонентных системах выступают температура и давление, а в многокомпонентных — температура, давление и концентрация компонентов в каждой фазе (состав фаз).

В каждой фазе, состоящей из K компонентов, число переменных концентраций равно $(K - 1)$. Число параметров системы, которое можно изменять, не изменяя числа фаз, находящихся в равновесии, называется **числом степеней свободы**, или **вариантностью системы**. Обозначим вариантность системы S . Она равна числу независимых переменных системы; последние представляют собой разность между общим числом переменных параметров системы и числом уравнений связи. Общее число переменных параметров в системе равно $\Phi(K - 1) + 2$.

Число уравнений связи между переменными (между концентрациями компонентов в фазах) получают, исходя из требования одинаковости химического потенциала данного компонента во всех фазах системы (1.1). Химический потенциал компонента в фазе зависит от его концентрации. Эта зависимость выражается уравнением

$$\mu_i = \mu_0 + kT \ln(\gamma C_i), \quad (1.3)$$

где μ_0 — химический потенциал i -компонента в стандартном состоянии; k — постоянная Больцмана; γ — коэффициент активности i -компонента в фазе; C_i — концентрация i -компонента в фазе.

Следовательно, в условиях фазового равновесия происходит равновесное перераспределение компонентов между фазами. Например, в системе, состоящей из двух компонентов ($K = 2$), в условиях двухфазного равновесия ($\Phi = 2$) для любого из компонентов (например, для компонента 1) реализуется равенство

$$\mu_1^1 = \mu_2^1 \quad (1.4)$$

Таким образом,

$$\mu_{01}^1 + kT \ln \gamma_1^1 C_1^1 = \mu_{02}^1 + kT \ln \gamma_2^1 C_2^1. \quad (1.5)$$

Отсюда

$$\ln \frac{\gamma_1^1 C_1^1}{\gamma_2^1 C_2^1} = \frac{\mu_{02}^1 - \mu_{01}^1}{kT} \quad (1.6)$$

или

$$\frac{C_1^1}{C_2^1} = \frac{\gamma_2^1}{\gamma_1^1} \exp \frac{\mu_{02}^1 - \mu_{01}^1}{kT} \quad (1.7)$$

Отношение C_1^1/C_2^1 обычно называют **равновесным коэффициентом распределения** (в рассматриваемом случае коэффициент распределения компонента 1 между фазами 1 и 2) и обозначают $k_0 = C_1^1/C_2^1$.

Понятие о коэффициенте распределения особенно важно для случая кристаллизации, для которого коэффициент распределения равен отношению концентрации растворенного компонента в твердой фазе к его концентрации в жидкой фазе $k = C_{\text{ТВ}}/C_{\text{Ж}}$.

Распределение компонентов (точнее, распределение концентрации компонентов) между фазами характеризуется равновесными коэффициентами распределения, значения которых получают из уравнений связи типа уравнения (1.7). Число уравнений связи для общего случая гетерогенного равновесия в многофазной системе равно числу нижних строк системы (1.1): $K(\Phi - 1)$.

Таким образом, вариантность системы, состоящей из K компонентов и Φ фаз, когда в качестве внешних параметров выступают только давление P и температура T , равна

$$C = (K - 1)\Phi + 2 - K(\Phi - 1). \quad (1.8)$$

Раскрытие скобок и приведение подобных в уравнении (1.8) дает выражение, названное **правилом фаз Гиббса**:

$$C = K - \Phi + 2. \quad (1.9)$$

В тех случаях, когда число внешних параметров уменьшается на единицу ($P = \text{const}$ или $T = \text{const}$), правило фаз записывают следующим образом:

$$C = K - \Phi + 1. \quad (1.10)$$

Если же внешние параметры постоянны (т. е. $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$), правило фаз имеет вид

$$C = K - \Phi. \quad (1.11)$$

Для анализа фазовых равновесий правило фаз применяют в виде (1.9), (1.10) или (1.11) в зависимости от условий, в которых находится система.

Фазовые равновесия можно описывать как аналитически, так и графически. Для графического описания используют **диаграммы фазовых равновесий** или **фазовые диаграммы**. Диаграмма фазового равновесия многокомпонентной системы ($K \neq 1$) — геометрическое изображение фазовых состояний (равновесий и превращения фаз), которые реализуются при тех или иных параметрах в результате взаимодействий компонентов, слагающих систему. Диаграмма фазового равновесия однокомпонентной системы представляет собой геометрическое изображение фазовых состояний, которые реализуются при изменении тех или иных внешних параметров.

Диаграммы фазового равновесия, как правило, показывают устойчивые состояния, т.е. состояния, которые при данных условиях обладают минимумом свободной энергии. Диаграммы фазового равновесия служат рабочим инструментом для материаловедов при определении направленности процессов, связанных с фазовыми превращениями, выборе режимов термической обработки материалов, оптимальных составов сплавов с заданными свойствами и т.д.

Определяя роль диаграммы состояния, известный русский ученый Н.С. Курнаков отмечал, что все детали процесса химического взаимодействия, например, появление новых фаз и определенных соединений, образование жидких и твердых растворов, находят точное и определенное отражение в том геометрическом комплексе поверхностей, линий и точек, который образует химическую диаграмму.

Графическое толкование изменения характеристических термодинамических функций в зависимости от параметров состояния и установление на этой основе закономерных графических соотношений между

ними лежит в основе учения о диаграммах фазового равновесия. Таким образом, диаграммой фазового равновесия, или диаграммой состояния, называется графическое изображение соотношений между параметрами состояния. Каждая точка на диаграмме состояния, именуемая фигуративной точкой, определяет численные значения параметров, характеризующих данное состояние системы.

На рис. 1.2 показана диаграмма фазового равновесия системы Ge—Si. Диаграмма изображает фазовый состав системы при различных концентрациях компонентов (X) и температурах (T). В общем случае диаграммы являются пространственными и мерность пространства зависит от числа параметров, функцией которых является фазовый состав. Эти параметры и есть координаты, в которых строится диаграмма.

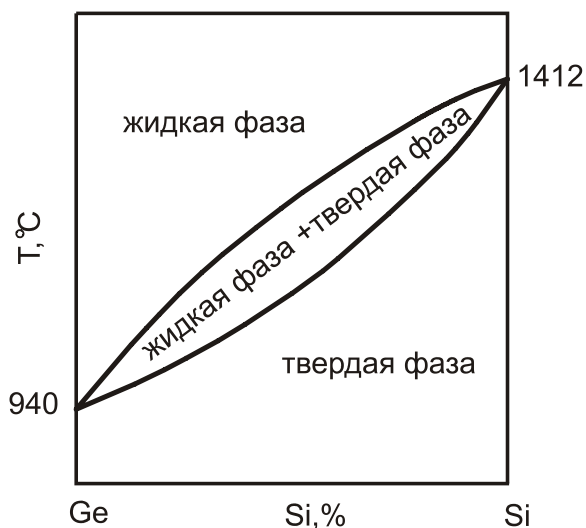


Рис. 1.2. Диаграмма фазового равновесия Ge-Si

Диаграммы фазового равновесия в координатах концентрация — температура (диаграммы T—X) для двухкомпонентных систем изображаются на плоскости. Простейший пример такой диаграммы и показан на рис. 1.2. Для трехкомпонентных систем диаграммы строят в трехмерном пространстве. Диаграммы систем с числом компонентов больше трех требуют специальных сложных приемов построения. Если параметром является также давление, то и для двухкомпонентных систем диаграммы являются трехмерными (P—T—X-диаграммы). С помощью диаграммы фазового равновесия для данных условий можно определить следующее: 1) число фаз в системе; 2) относительное количество каждой из фаз; 3) состав каждой фазы и ее природу (чистый компонент, раствор, соединение); 4) характер фазовых превращений.

Для построения диаграмм фазового равновесия используют различные экспериментальные методы, в том числе термографический,

микрорентгеноспектральный, рентгеноструктурный, дилатометрический и др. Сущность термографического и дилатометрического методов построения диаграмм заключается в том, что для сплава данного состава температуры фазовых превращений («критические точки») определяются по несплошному или скачкообразному изменению энтальпии H или объема V системы, фиксируемому на кривых «температура—время» или «температура—объем» в процессе охлаждения или нагрева сплава. Установив таким образом критические точки для серии сплавов данной системы, можно построить диаграмму. Этими методами определяются только фазовые превращения первого рода. **Фазовые превращения первого рода** — полиморфные (аллотропические) превращения, плавление, кристаллизация и т. п. — сопровождаются скачкообразным изменением первых частных производных термодинамических потенциалов, например:

$$\frac{\partial(G/T)_P}{\partial(1/T)_P} = H; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S.$$

Следовательно, фазовые превращения первого рода сопровождаются скачкообразными изменениями энтальпии, объема и энтропии фазы. В ходе этих превращений происходит выделение или поглощение теплоты. Теплота, которую необходимо сообщить единице массы вещества, чтобы квазистатически перевести его из одного состояния в другое называется **удельной теплотой фазового превращения** (удельная теплота плавления, испарения, возгонки и т.д.). При фазовых переходах первого рода новая фаза возникает не сразу во всем объеме. Первоначально в небольшой области возникают зародыши новой фазы, которые затем распространяются на весь объем вещества.

Различные фазы одного и того же вещества (например, вода в жидком состоянии и ее лед) при определенных условиях могут находиться в динамическом равновесии друг с другом, когда взаимные фазовые превращения уравнивают друг друга. Равновесие двух фаз может быть реализовано только в определенном интервале температур и давлений. Для

фазовых переходов первого рода характерно также наличие неустойчивых, так называемых метастабильных состояний.

В то же время при некоторых, реже встречающихся переходах из одного фазового состояния в другое (ферромагнитное ↔ парамагнитное, сверхпроводящее ↔ несверхпроводящее, упорядоченное ↔ неупорядоченное) скачкообразно изменяются не первые (они непрерывны), а вторые производные термодинамических потенциалов, в частности

$$\left[\frac{\partial^2(G/T)}{\partial(1/T)^2} \right]_P = \left[\frac{\partial H}{\partial(1/T)} \right]_P = C_P;$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \beta_V; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -\frac{C_P}{T}.$$

Эти фазовые превращения, сопровождаемые скачкообразным изменением коэффициента сжимаемости β_V и теплоемкости C_P , относятся к **фазовым превращениям второго рода**.

В ходе фазовых переходов **второго рода** превращение вещества происходит по всему объему, причем этот процесс не сопровождается выделением или поглощением энергии в точке перехода. Примером тому может служить перестроение кристалла тетрагональной сингонии в кристалл с кубической элементарной ячейкой. Изменение физических свойств вещества в данном случае связано с увеличением количества степеней

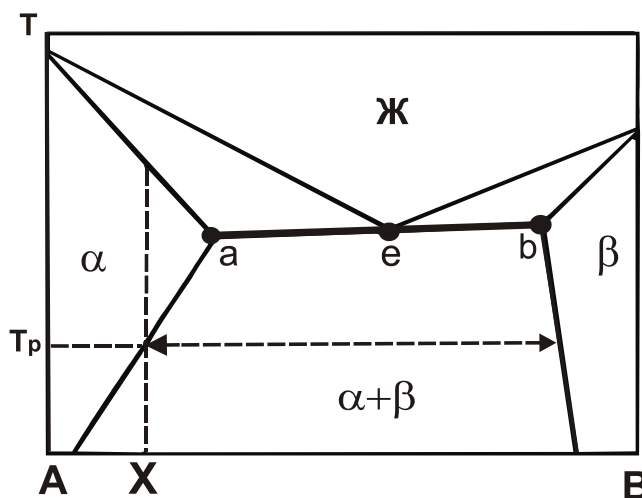


Рис. 1.3. Диаграмма двухкомпонентной системы $A-B$, в которой возможны фазовые переходы I рода. T_p — температура, при которой сплав X насыщен компонентом B и ниже которой реализуется твердофазное превращение I рода.

симметрии. Температура, при которой происходит фазовое превращение второго рода, называется точкой Кюри (по имени Пьера Кюри, обнаружившего фазовый переход второго рода в ферромагнетиках). Поскольку в ходе фазовых

переходов второго рода изменение состояния вещества происходит во всем объеме сразу и не может быть непрерывным, то для них не существует равновесия двух фаз. По этой же причине такие фазовые переходы не сопровождаются выделением или поглощением скрытой теплоты перехода.

Далее мы остановимся только на фазовых превращениях первого рода.

Примером фазового перехода I рода, в котором возможно формирование промежуточных (метастабильных) состояний, является распад пересыщенного твердого раствора с образованием критического зародыша новой фазы (рис. 1.3). Рассмотрим превращения сплава состава X . При температуре T_p и выше равновесным является однофазное состояние сплава (твердый раствор α), а при температуре ниже T_p — двухфазное состояние (в равновесии находятся два твердых раствора α и β). При охлаждении сплава X от температуры T_p со скоростью, обеспечивающей протекание процесса распада однофазного раствора (α) на два, образуется равновесный двухфазный сплав ($\alpha + \beta$). Если же сплав X охлаждать с большей скоростью, то распад может не произойти или произойти не полностью.

Распространенным методом физико-химического анализа является также построение диаграмм состав—свойство. Для данного состава можно построить диаграммы температура—свойство, давление—свойство и т. д.

Как показал Н. С. Курнаков и как подтверждает огромный фактический материал, в основе геометрического анализа диаграмм состав—свойство (или в общем случае переменный фактор—свойство) лежат два общих принципа: принцип непрерывности и принцип соответствия.

Согласно **принципу непрерывности**, при непрерывном изменении химического состава системы (или других переменных факторов — T и P), при котором не изменяется фазовый состав (число фаз), непрерывно изменяются и свойства системы.

Согласно **принципу соответствия**, каждой фазе и каждому фазовому равновесию отвечает определенный геометрический образ на диаграмме фазового равновесия. На основе принципа соответствия создана «азбука»

построения диаграмм фазового равновесия. Принцип соответствия более «емкий», чем принцип непрерывности.

В рамках принципа соответствия могут быть сформулированы не только положения, позволяющие построить диаграмму фазовых равновесий, но и облегчающие их анализ.

1. По линиям в двойных диаграммах и по поверхностям в тройных диаграммах граничат фазовые области, число фаз в которых различается между собой на единицу.

2. Все наклонные линии (поверхности) представляют собой геометрическое место точек растворов предельной концентрации на основе соответствующих фаз. Наклон линий (поверхностей) характеризует температурную зависимость этих предельных концентраций.

3. Мерность геометрических элементов, характеризующих то или иное фазовое равновесие, отвечает вариантности соответствующего фазового равновесия. На основе этого положения, базирующегося на правиле фаз Гиббса, строят фазовые диаграммы. Фазовые равновесия (фазовые превращения) в диаграммах фазовых равновесий изображают с помощью сопряженных элементов (точек, линий, поверхностей). Например, на любой фазовой диаграмме (одно-, двух- или трехкомпонентной) сопряженные точки характеризуют составы фаз, претерпевающих инвариантные ($C = 0$) превращения; сопряженные линии — составы фаз, претерпевающих моновариантные превращения ($C = 1$); сопряженные поверхности — составы фаз, претерпевающих дивариантные превращения ($C = 2$).

Из правила фаз Гиббса (1.9) вытекает, что вариантность того или иного фазового равновесия изменяется с изменением числа компонентов системы и (или) с изменением внешних параметров системы. Поэтому подобные фазовые равновесия в различных системах описываются разными сопряженными элементами, например, трехфазное равновесие в двухкомпонентной системе, построенной в координатах $T-X$, описывается точками, а в трехкомпонентной системе, построенной в тех же координатах, — линиями [2].

Свойства, чаще всего используемые для построения фазовых диаграмм, приведены в табл. 1.1.

Для получения надежных выводов о строении диаграммы фазового равновесия целесообразно изучать не одно, а совокупность нескольких физических свойств. Важными методами определения числа фаз и их количества являются рентгеноструктурный и металлографический анализы. При построении, а также при анализе фазовых диаграмм пользуются прежде всего правилом фаз Гиббса.

Таблица 1.1.

Свойства, наиболее часто используемые для построения фазовых диаграмм [2]

Свойства (класс)	Величина, характеризующая свойство	Единица измерения
<i>Тепловые</i>	Теплота фазового перехода	Дж/моль
	Теплота образования	Дж/моль
	Удельная теплоемкость	Дж/(кг · К)
	Температура фазового перехода	К
<i>Электрические</i>	Удельное электросопротивление	Ом · см
	ТермоЭДС	мВ/К
<i>Магнитные</i>	Магнитная проницаемость	—
<i>Объемные</i>	Плотность	г/см ³
	Коэффициент теплового расширения	К ⁻¹
<i>Механические</i>	Твердость (микротвердость)	МПа, Н/мм ²
<i>Структурные параметры</i>	Период решетки	Нм

В случае $C = 0$ систему принято называть неинвариантной. Она может существовать только при неизменных условиях. Изменение хотя бы одного из параметров системы вызовет изменение числа сосуществующих в равновесии фаз. При $C = 1$ система моновариантна, и только один параметр может быть изменен без одновременного изменения числа равновесных фаз. При $C = 2$

система дивариантна: только два параметра могут быть изменены одновременно без изменения числа фаз, находящихся в равновесии.

При переходе вещества из одного фазового состояния в другое во внешнюю среду выделяется (или поглощается) дополнительное количество энергии. Эта энергия называется теплотой фазового перехода и равна разности энтальпий старой и новой фаз. Ниже указан ряд фазовых переходов первого рода и соответствующие им теплоты фазовых переходов:

1. Твердая фаза \leftrightarrow жидкая фаза — теплота плавления (кристаллизации).

2. Твердая фаза I \leftrightarrow твердая фаза II — теплота перекристаллизации, теплота полиморфного превращения.

3. Твердая фаза \leftrightarrow газ — теплота сублимации.

4. Жидкая фаза \leftrightarrow газ — теплота испарения.

Для случаев 1, 3 и 4 характерны существенно большие абсолютные значения тепловых эффектов, чем для случая 2 [2].

§ 3. Однокомпонентные диаграммы фазового равновесия

3.1. Особенности построения однокомпонентных диаграмм фазового равновесия

Однокомпонентной системой является любое простое вещество или химическое соединение, обладающее строго определенным составом в газообразном, жидком и твердом состояниях. Такие диаграммы состояния обычно строят на плоскости в координатах T - P [12].

Рассмотрим фазовую диаграмму однокомпонентной системы в самом общем виде. Математическое выражение правила фаз Гиббса, используемое в однокомпонентной (т.е. состоящей из одного компонента) системе имеет вид:

$$C = 2 + K - \Phi = 2 + 1 - \Phi = 3 - \Phi \quad (1.12)$$

Из уравнения (1.12) следует, что если в системе в состоянии равновесия находится одна фаза, то вариантность системы равна $C = 3 - \Phi = 2$; если имеются две равновесные фазы, то вариантность равна $C = 3 - \Phi = 1$ и, наконец, если в системе в равновесии три фазы, то $C = 3 - \Phi = 0$.

Найдем соответствие вариантности системы и геометрического образа, отображающему такое состояние системы на фазовой диаграмме однокомпонентной системы. Типичный пример фазовой диаграммы, в которой существует одна твердая фаза, приведен на рис. 1.4.

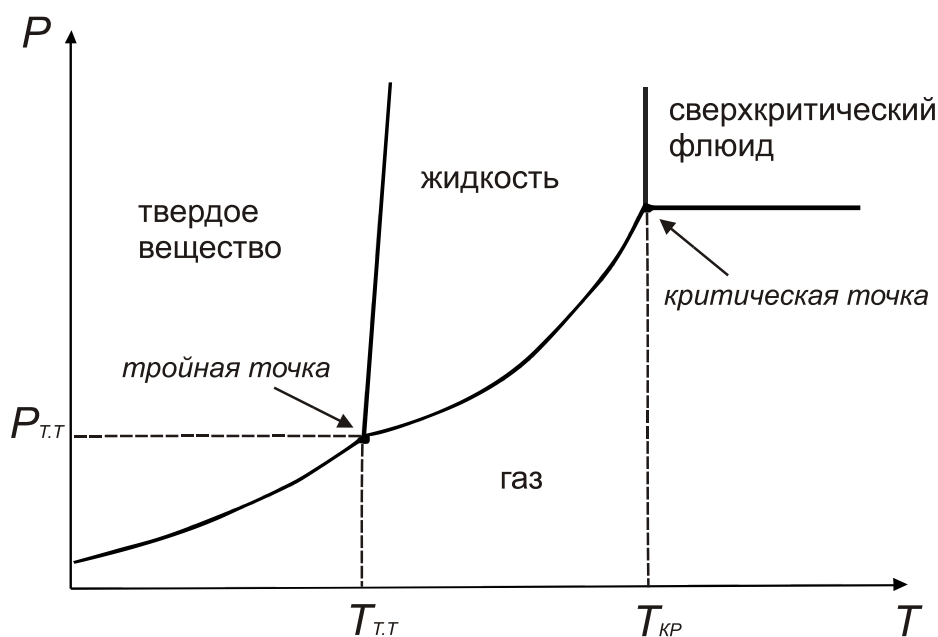


Рис. 1.4. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы

Вариантность системы (число степеней свободы) равная двум соответствует такому геометрическому образу на фазовой диаграмме однокомпонентной системы, при котором можно произвольно (в определенных пределах) изменять значения двух переменных. В случае однокомпонентной системы эти переменные – давление и температура. При этом число равновесных фаз не изменится, это будет одна фаза. Следовательно, на плоской диаграмме этому состоянию соответствует образ – плоскость. На рис.2 приведены четыре области, в каждой из которых в равновесии находится одна фаза: это область стабильного существования твердого вещества, область стабильного существования жидкости, область стабильного существования газа

и область стабильного существования сверхкритического флюида. В каждой из этих областей до тех пор, пока мы не вышли за ее пределы, можно менять независимо друг от друга и давление, и температуру, при этом число равновесных фаз не будет меняться. Если вариантность системы равна единице (число фаз в равновесии равно 2), это означает, что произвольно можно менять только одну переменную, а вторая будет менять функционально от нее. Такому состоянию равновесия двух фаз в системе на фазовой диаграмме соответствует линия. Это граничные линии между фазовыми областями. Случай, когда вариантность системы равна нулю (система безвариантная), возможен при равновесии трех фаз и этому состоянию соответствует геометрический образ – точка. Это тройная точка [12].

При анализе фазовых диаграмм нужно иметь в виду, что если интересующая нас точка располагается на плоскости – значит в равновесии данной однокомпонентной системы находится одна фаза. Если интересующая нас точка попадает на линию – значит, в равновесии находятся две фазы и т.д.

Рассмотрим фазовую диаграмму воды в зависимости от величины давлений. На рис. 1.5 приведена схематично диаграмма состояния воды при невысоких давлениях.

Координаты критической точки для воды $P_{кр.} = 218$ атм и $T_{кр.} = 374$ °С.

Кривые ОС и ОА представляют собой зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой, и, соответственно, надо льдом от температуры, а линия ОВ – зависимость температуры замерзания воды (или плавления льда) от давления. Для воды характерен наклон линии ОВ влево, что

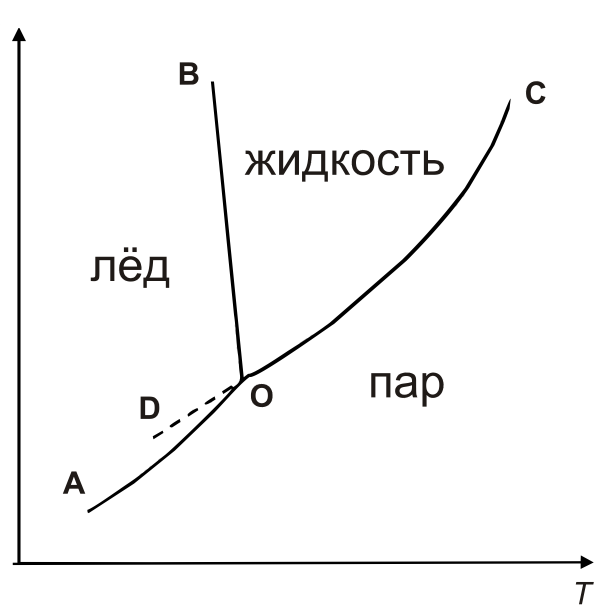


Рис. 1.5. Фазовая диаграмма воды

отвечает понижению температуры плавления льда при повышении давления. Кривая OD является продолжением кривой ОС и определяет давление пара над переохлажденной жидкой водой. На участке OD вода и пар находятся в метастабильном состоянии (в состоянии, отвечающему неустойчивому равновесию). В метастабильном состоянии вещества обладают большим запасом энергии Гиббса, чем в стабильном состоянии и их химический потенциал больше, чем химический потенциал в стабильном состоянии. Следовательно, будет происходить самопроизвольный переход вещества из метастабильного состояния в стабильное. На любой из граничных линий вариантность системы равна единице. Это означает, что один из параметров (либо давление, либо температуру) можно изменять произвольно, другой параметр не будет оставаться постоянным, а будет изменяться в соответствии с первым. Тогда число фаз, находящихся в равновесии, останется прежним, т.е. равным двум на линиях фазовых равновесий. Координаты тройной точки в области низких давлений $P_{т.т.} = 4,6$ мм рт.ст и $T_{т.т.} = 0,0098$ °С (точка O на рис. 1.5). В этой точке система безвариантна, число фаз в равновесии равно трем. Малейшее изменение любого из параметров приводит к исчезновению одной или двух фаз.

Таблица 1.2

Анализ диаграммы состояния воды [12]

Местоположение состояния системы	Вариантность системы	Число и природа фаз, находящихся в равновесии
Точка O – тройная точка	0	f = 3 жидкая вода + лёд + пар
Любая точка на линии ВО (на кривой плавления)	1	f = 2 жидкая вода + лёд
Любая точка на линии ОС (на кривой испарения)	1	f = 2 жидкая вода + пар
Любая точка на линии ОА (на кривой возгонки)	1	f = 2 лёд + пар
Любая точка на плоскости АОВ	2	f = 1; лёд
Любая точка на плоскости ВОС	2	f = 1; жидкая вода
Любая точка на плоскости АОС	2	f = 1; пар

Например, повышение температуры при постоянном давлении или понижение давления при постоянной температуре переводит систему в состояние пара. Повышение давления при постоянной температуре переводит систему в состояние жидкой воды, а понижение температуры при постоянном давлении – в состояние льда. При давлении около 2000 атм. вода начинает кристаллизоваться при температуре -22°C с образованием иной модификации льда, плотность которого больше плотности жидкой воды и наклон линии плавления станет другим, она будет наклонена вправо (рис. 1.6). Известно, что вода может давать по крайней мере, 12 термодинамических фаз, реализующихся при различных температурах и давлениях: шесть устойчивых модификаций льда и несколько неустойчивых. На рис. 1.6 приведен схематичный фрагмент фазовой диаграммы льда при высоких давлениях с

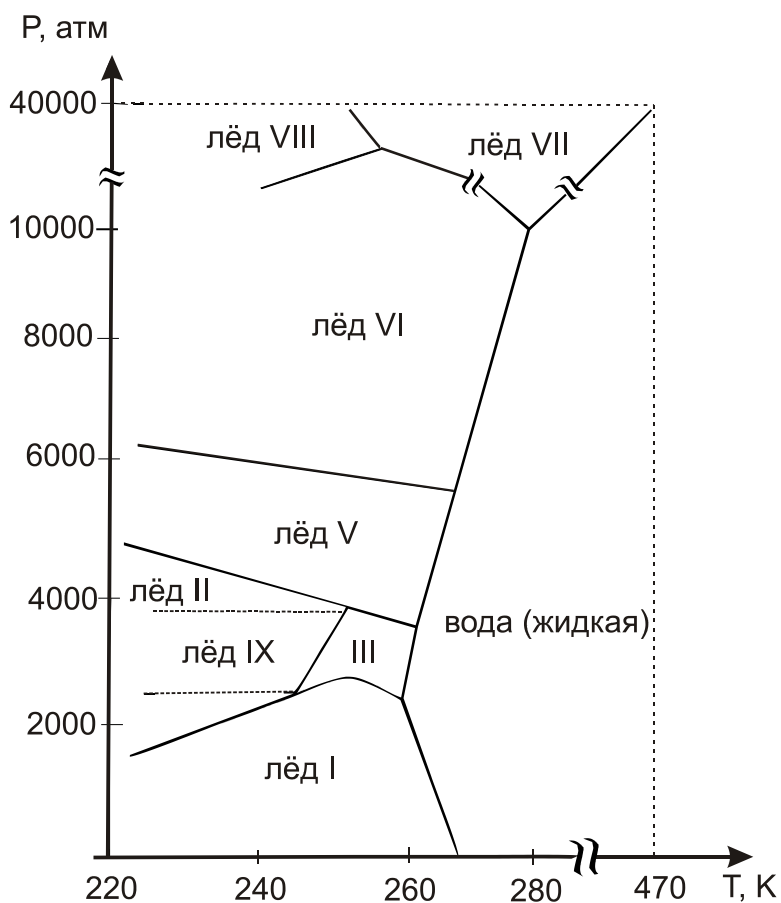


Рис. 1.6. Фрагмент фазовой диаграммы льда при высоких давлениях с областями стабильного (и переходного) существования различных модификаций льда.

областями стабильного (и переходного) существования различных модификаций льда [12].

Считается, что лед IV нестабилен иногда говорят, что его открытие было ошибкой, но нумерация тем не менее сохранилась. Из фазовой диаграммы льда видно, что в ней также имеются фазовые границы и несколько точек, в которых в равновесии находятся три фазы. Некоторые тройные точки характеризуют равновесие двух модификаций льда и жидкой воды, некоторые – трех модификаций льда.

Интересно, что при давлении около 40000 атм лёд VII находится в равновесии с жидкой водой при температуре, равной приблизительно 200 °С, т.е. является горячим [12].

3.2. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.

Рассмотрим сначала отдельно линии моновариантных равновесий. Ко всем моновариантным равновесиям можно применить известную из термодинамики формулу Клаузиуса—Клапейрона

$$q = T \frac{dP}{dT} \Delta v, \quad (1.13)$$

где q — скрытая теплота перехода одной фазы в другую фазу, находящуюся с ней в равновесии; T — абсолютная температура, при которой находятся эти две фазы; P — давление; Δv — изменение объема при переходе от одной фазы к другой. В соответствии с термодинамическим правилом знаков, q всегда положительно (поглощенная теплота), тогда Δv будет представлять собой увеличение объема при переходе от фазы, менее богатой энергией, к фазе, более богатой ею ($\Delta v = v_2 - v_1$). Если q отнесено к 1 г вещества (удельная скрытая теплота процесса), то Δv — изменение удельных объемов; если же отнесено к 1 молю вещества (молярная скрытая теплота), то Δv — изменение молярных объемов.

При рассмотрении равновесия двух фаз, из которых одна — газообразная, уравнению (1.13) может быть придана другая форма. В этом случае Δv — разность между объемом газа и объемом того же количества

жидкости (при испарении) или твердого вещества (при возгонке). Ясно, что вторым объемом можно пренебречь по сравнению с первым и считать, таким образом, что Δv равно объему газа v_2 . Отнесем формулу (1.13) к одному молю вещества. Тогда $\Delta v = v_2$ где v_2 — объем 1 моля газа; кроме того, $pv_2 = RT$, где R — универсальная газовая постоянная. Определяем отсюда $v_2 = RT/P$ и подставляем в формулу (1.13):

$$q = T \frac{dP}{dT} \frac{RT}{P} = RT^2 \frac{1}{P} \frac{dP}{dT},$$

а так как

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{d \ln P}{dT},$$

то

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q}{RT^2}. \quad (1.14)$$

Это — вторая форма уравнения Клаузиуса—Клапейрона, имеющая более ограниченное применение, чем первая, так как она относится к моновариантным равновесиям лишь таких систем, в которых одна фаза газообразная, и, кроме того, q в ней всегда является скрытой мольной теплотой [6].

3.3. Энантиотропные и монотропные превращения

Полиморфное превращение, когда данная кристаллическая модификация при изменении внешних условий, например, температуры, переходит в другую модификацию и при восстановлении прежних условий возвращается в первоначальную форму, называется **энантиотропным превращением**.

Диаграмма состояния однокомпонентной системы с энантиотропными превращениями изображена на рис. 1.7. Проанализируем расположение линий на этой диаграмме.

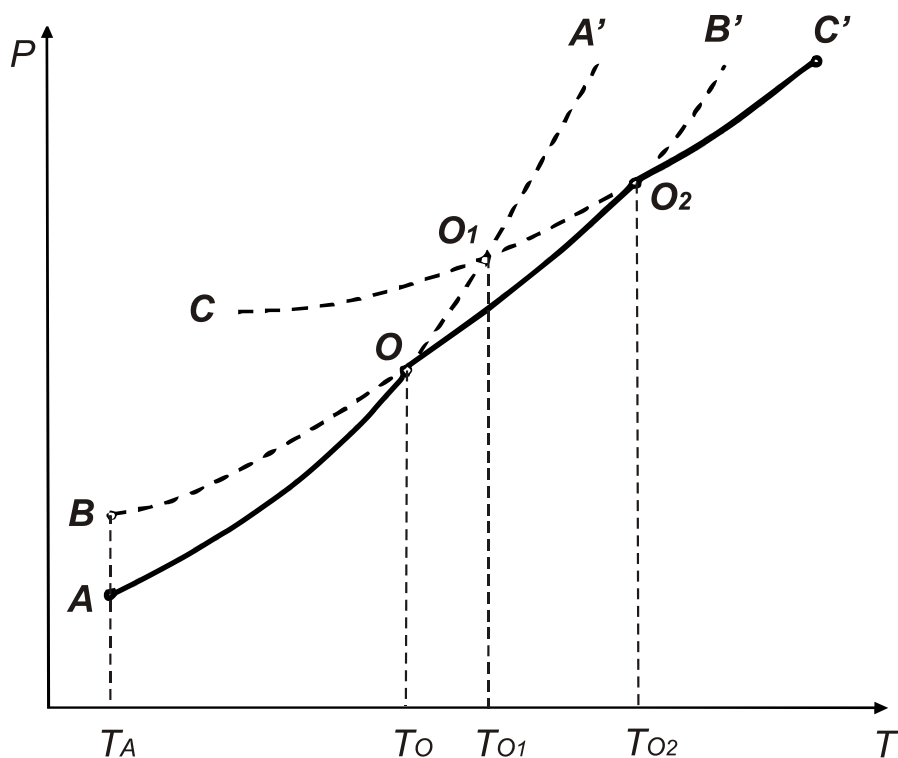


Рис.1.7. Диаграмма состояния однокомпонентной системы с энантиотропными превращениями.

Температура взаимного перехода обеих полиморфных модификаций (точка O) расположена ниже их температур плавления (точка O_1 и O_2). Кривая равновесия жидкость – пар CC' расположена выше точки O пересечения кривых AA' и BB' равновесия α и β модификаций с паром. В интервале температур, соответствующих точкам A и O более устойчива α модификация, т.к. давление пара на участке AO ниже, чем на участке BO . В интервале температур O и O_2 более устойчивой является β модификация, которой соответствует кривая BB' . Между точками O_2C' устойчивой является жидкая фаза (кривая CC'). Участки кривых, расположенные выше кривой AOO_2C' , соответствуют неустойчивым метастабильным равновесным состояниям (отрезки BO , AO' , CO_2 , O_2B'). При повышении температуры выше T_0 более устойчивой будет β модификация, и α модификация переходит в β модификацию. При понижении температуры наблюдается обратный переход [12].

Примерами энантиотропных превращений могут служить переходы:

а) ромбическая сера \rightleftharpoons моноклинная сера, $T = 368,65 \text{ K}$;

б) α -кварц \rightleftharpoons β -кварц, $T = 848,15 \text{ K}$;

Полиморфное превращение, когда самопроизвольный переход одной метастабильной модификации в другую возможен, а обратный самопроизвольный переход неосуществим, называется **монотропным превращением**. При этом точка взаимного перехода O обеих полиморфных модификаций расположена выше температуры их плавления O_1 и O_2 (рис. 1.8). Кривая равновесия жидкость – пар CC' расположена ниже точки O пересечения кривых AA' и BB' равновесия α и β модификаций с паром. На участке кривой AO_1 устойчива α модификация, т.к. в интервале температур $T_A - T_{O1}$ давление пара β модификации (кривая BB') и жидкости (кривая CC') выше, чем α модификации (кривая AA'). На участке кривой O_1C' устойчивым является

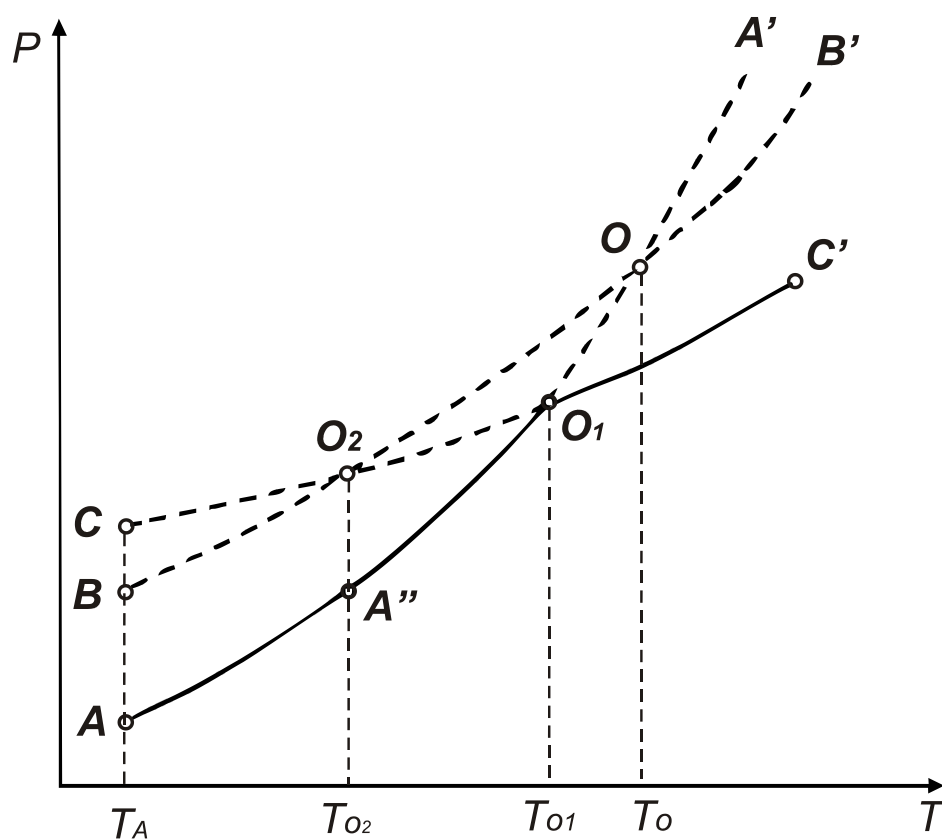


Рис.1.8. Диаграмма состояния однокомпонентной системы с монотропными превращениями.

жидкое состояние. β -модификация при всех температурах между точками B и O_2 неустойчива, т.к. давление пара этой модификации на участке BO_2 выше давления пара α модификации на участке AA'' при одинаковых температурах. Поэтому метастабильная β -модификация превращается в устойчивую α -модификацию. Обратный процесс невозможен, т.к. в точке O_1 происходит плавление устойчивой α -модификации при температуре ниже температуры равновесия T_0 обеих модификаций [12].

Примерами монотропных превращений могут служить переходы:

а) белый фосфор \rightleftharpoons красный фосфор, $T = 317,15$ К;

б) арагонит (CaCO_3) \rightleftharpoons кальцит, $T = 683,15$ К;

в) энстатит (MgSiO_3) \rightleftharpoons клиноэнстатит, $T = 1533,15$ К и др.

§ 4. Т-Х – диаграммы фазовых равновесий двойных систем с неограниченной растворимостью компонентов

4.1. Правила построения фазовых диаграмм в координатах Т-Х

Фазовые диаграммы двойных конденсированных систем строятся в координатах температура—концентрация (Т—Х). В практическом материаловедении чаще пользуются массовыми процентами (проценты по массе), но при анализе природы образующихся фаз, изучении закономерностей, определяющих предельные концентрации твердых растворов, и в других подобных случаях следует применять атомные проценты (или атомные доли).

На диаграмме фазового равновесия двойных систем изображают фазовые области, отделенные одна от другой линиями диаграммы.

Любую точку на диаграмме можно считать фигуративной точкой сплава, характеризующей его состояние. Проекция точки на ось X соответствует составу сплава, на ось T — температуре, при которой он рассматривается.

Фигуративная точка указывает также на фазовый состав сплава при данной температуре. Если фигуративная точка расположена в однофазной области, то состав фазы совпадает с составом сплава; если — в двухфазной, то состав фаз, находящихся в равновесии при данной температуре, лежит на сопряженных кривых и определяется с помощью коноды, проходящей через эту точку.

Конодой называют отрезок изотермы в пределах двухфазной области, пересекающий границы этой области в точках, лежащих на сопряженных кривых. В свою очередь, эти точки являются фигуративными точками равновесных при данной температуре фаз. Таким образом, конода соединяет точки, характеризующие составы фаз, находящихся в равновесии [21].

Количественное соотношение равновесных при данной температуре фаз определяют с помощью правила рычага, которое формулируют так. Отношение массовых (объемных) количеств (Q) фаз, находящихся в равновесии при данной температуре, обратно пропорционально отношению отрезков коноды, заключенных между фигуративной точкой сплава и фигуративными точками соответствующих фаз.

В качестве примера на рис. 1.9 показана диаграмма с неограниченной растворимостью. Сплав состава X_m при температуре T' состоит из двух фаз: жидкой состава a и твердой состава b . Количественное соотношение фаз равно:

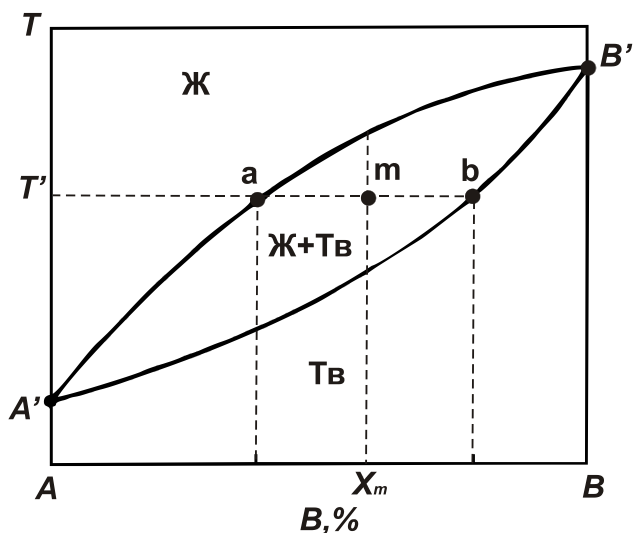


Рис. 1.9. Фазовая диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях (схема). В двухфазной области показана конода ab .

$$\frac{Q_{ж.а.}}{Q_{ж.б.}} = \frac{mb}{ma}. \quad (1.15)$$

Абсолютные количества жидкой $Q_{ж}$ и твердой $Q_{тв}$ фаз равны

$$Q_{ж.а.} = Q_{спл} \frac{mb}{ab};$$

$$Q_{тв.б.} = Q_{спл} \frac{ma}{ab};$$

где $Q_{спл}$ — полная масса сплава [2].

4.2. Диаграммы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

Двойные системы А—В, компоненты А и В которых неограниченно растворяются друг в друге в жидком и твердом состояниях, могут быть образованы как химическими элементами, так и соединениями, например: системы Ge-Si, Cu-Au, InSb-GaSb, AlAs-GaAs. При этом системы, образованные соединениями, называют квазидвойными, так как они представляют собой политермические сечения соответствующих многокомпонентных фазовых диаграмм (например, система InSb—GaSb — политермическое сечение тройной системы In—Ga—Sb, проходящее через соединения InSb и GaSb). Оба компонента двойной (или квазидвойной) системы должны обладать одинаковым типом как химических связей, так и кристаллических решеток (т.е. быть изоморфными).

При этом атомные радиусы компонентов (или периоды элементарных ячеек) должны различаться своими размерами не более чем на 10-15 %. Тип твердых растворов, образующихся в таких системах, — растворы замещения [14].

Линия $A'aB'$ (см. рис. 1.9), выше которой все сплавы находятся в жидком состоянии, — *линия ликвидус*. Эта линия имеет еще и другой смысл: она представляет собой геометрическое место точек, характеризующих состав

жидкого раствора с предельной концентрацией растворенного вещества при температуре ликвидус.

Линия $A'bB'$, ниже которой все сплавы находятся в твердом состоянии, — *линия солидус*. Линии ликвидус и солидус являются сопряженными: на них лежат точки, которые характеризуют составы жидкой и твердой фаз, равновесных при данной температуре (эти точки могут быть соединены конодами). Кроме того, линия солидус — геометрическое место точек, характеризующих состав твердого раствора с предельной концентрацией растворенного вещества при температуре солидус. Область, ограниченная сопряженными линиями $A'aB'$ и $A'bB'$, — двухфазная область сосуществования жидкой и твердой фаз: жидкого и твердого растворов.

Рассмотрим кристаллизацию одного из сплавов подобной системы на примере сплава системы Ge—Si, содержащего 70% Si (см. рис. 1.10, *a* и *б*). До температуры T_1 сплав находится в состоянии жидкого (Ж) раствора и при охлаждении не претерпевает фазовых превращений, но с понижением температуры в этой области возрастает степень насыщенности раствора. При температуре T_1 жидкий раствор оказывается предельно насыщенным кремнием, ниже этой температуры из жидкого раствора начинает выделяться твердый раствор α , более богатый кремнием, чем исходный жидкий раствор, в результате чего жидкий раствор обедняется кремнием. Первые выделяющиеся кристаллы α имеют состав, отвечающий фигуративной точке *a*, т. е. 90% Si и 10% Ge. В процессе охлаждения от T_1 до T_3 происходит дальнейшая кристаллизация сплава, в ходе которой количество жидкой фазы уменьшается, а твердой — увеличивается. При T_3 исчезают последние капли жидкого раствора [2].

Доли жидкой и твердой фаз, сосуществующих при каждой данной температуре, определяют по правилу рычага. Так, при T_2

$$\frac{Q_{\text{ТВ}}}{Q_{\text{Ж}}} = \frac{oc}{ob}.$$

Кроме того, в ходе кристаллизации от T_1 до T_3 (см. рис. 1.10, *a*) изменяются составы жидкой и твердой фаз. Если процесс идет с очень малой скоростью — так, что все превращения, в частности процессы диффузии, успевают совершиться в соответствии с фазовой диаграммой, то состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидус от точки m до точки d , а состав твердой фазы — по линии солидус от точки a до точки p .

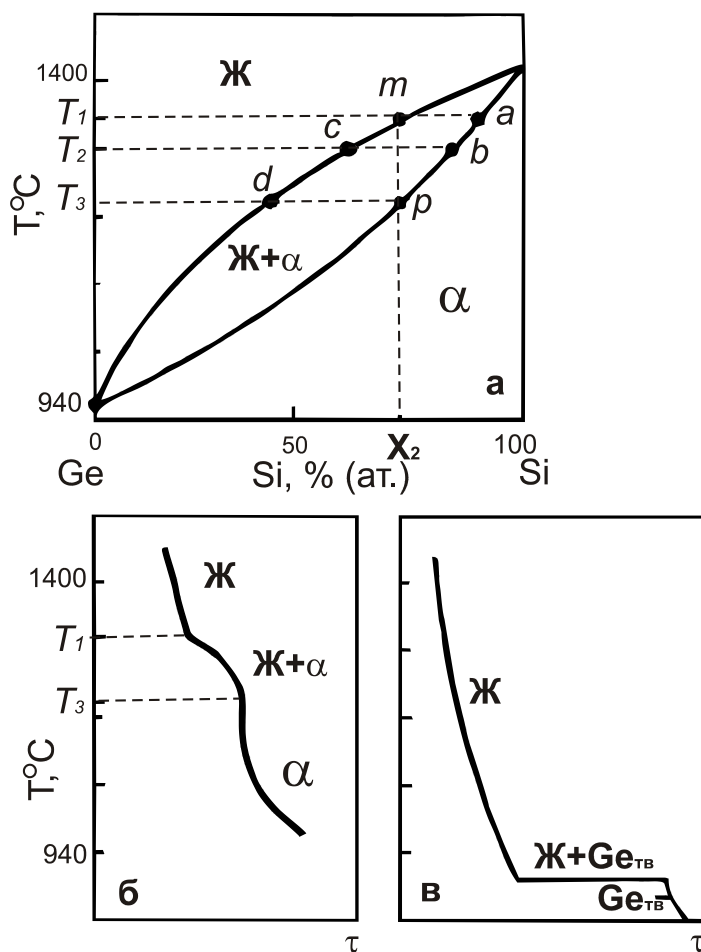


Рис. 1.10. Фазовая диаграмма системы Ge—Si (*a*) и кривые охлаждения сплава 30% Ge + 70% Si (*б*) и чистого германия (*в*), τ - время охлаждения

Важно заметить, что обе фазы — и исчезающая в процессе кристаллизации, и возникающая — обогащаются в ходе кристаллизации одним и тем же компонентом: в рассматриваемом случае — германием. Это одновременное обогащение одним и тем же компонентом происходит за счет одновременного уменьшения количества фазы, более богатой этим компонентом (в нашем случае — жидкой фазы, которая более богата германием, чем твердая фаза). По окончании процесса кристаллизации имеется

только твердая фаза. Если процесс кристаллизации прошел в равновесных условиях и процессы диффузии обеспечили выравнивание концентрации компонента в твердой фазе, ее состав отвечает составу исходного жидкого раствора (в рассмотренном примере это твердый раствор, содержащий 70% Si и 30% Ge).

Число степеней свободы для однофазных областей будет равно двум:

$$C = K - \Phi + I = 2 - 1 + 1 = 2.$$

Следовательно, в таких областях можно независимо менять два параметра — температуру и концентрацию одного из компонентов в данной фазе, не изменяя при этом числа фаз, находящихся в равновесии; на рис. 1.10, *a* в подобной области в равновесии находится одна фаза. Действительно, при данной температуре в однофазном состоянии могут находиться как жидкие, так и твердые растворы разного состава. Поэтому для однозначного определения состояния системы нужно указать два параметра: температуру и состав.

Число степеней свободы для двухфазной области будет равно единице:

$$C = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Таким образом, в двойной конденсированной системе из трех переменных параметров — температуры и концентрации одного из компонентов в двух фазах — независимым является только один. Выбрав, например, некоторую температуру, тем самым фиксируем состав равновесных при данной температуре фаз. При температуре T_2 (см. рис. 1.10, *a*) в равновесии находятся жидкая фаза, характеризуемая фигуративной точкой *c*, и твердая фаза, определяемая точкой *b*. В то же время каждому составу жидкой фазы, в частности точке *c*, соответствуют фиксированные температура T_2 и состав твердого раствора *b*.

Нонвариантное равновесие ($C = 0$) в двойной конденсированной системе (например, Ge—Si) не реализуется. Нонвариантное равновесие имеет место только при температуре кристаллизации (плавления) чистых компонентов — германия и кремния, т. е. тогда, когда эта система переходит в однокомпонентную ($K = 1$). В этих случаях $C = K - \Phi + I = 1 - 2 + 1 = 0$.

Соответственно кривая охлаждения чистого компонента (см. рис. 1.10, *в*) отличается от кривой охлаждения двухкомпонентного сплава (см. рис. 1.10, *б*).

Твердые растворы систем с неограниченной растворимостью находят широкое практическое применение: в качестве материалов оптоэлектроники, низкотемпературных термоэлектрических материалов, растворы Ge—Si — в качестве термоэлектрических материалов и материалов микроэлектроники.

Твердые растворы металлических систем с неограниченной растворимостью используют как контактные материалы (например, сплавы на основе золота), как материалы для электровакуумных приборов (в частности, Cu—Ni), как нержавеющие (Fe—Cr) и тугоплавкие (Mo—W, Mo—Ti, V—Ti) материалы [2].

§ 5. Т-Х –диаграммы фазовых равновесий двойных систем с ограниченной растворимостью компонентов

Неограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии встречается относительно редко, значительно чаще их взаимодействие носит сложный характер. В пределах одной двойной системы в различных интервалах концентраций компонентов могут реализоваться (и часто реализуются) разные фазы, что приводит к усложнению диаграмм, описывающих фазовые равновесия в таких системах.

4.1. Диаграммы фазовых равновесий с эвтектическим превращением

В двойных системах, в которых кристаллические структуры компонентов различаются, а их растворение друг в друге приводит к понижению температур кристаллизации, часто происходят эвтектические превращения [2].

Диаграмма с эвтектическим превращением схематически показана на рис. 1.11, *а*. Она состоит из семи фазовых областей: однофазные области — жидкий раствор (*Ж*), твердый раствор на основе компонента *A* (*α*), твердый

раствор на основе компонента $B(\beta)$; двухфазные области — жидкий и твердый растворы на основе компонента $A(\mathcal{J} + \alpha)$, жидкий и твердый растворы на основе компонента $B(\mathcal{J} + \beta)$, два твердых раствора α и β ; трехфазная область образована тремя фазами фиксированного состава — жидким раствором состава e и двумя твердыми растворами состава α_a и β_b . Трехфазная область существует при постоянной температуре (температуре эвтектического превращения).

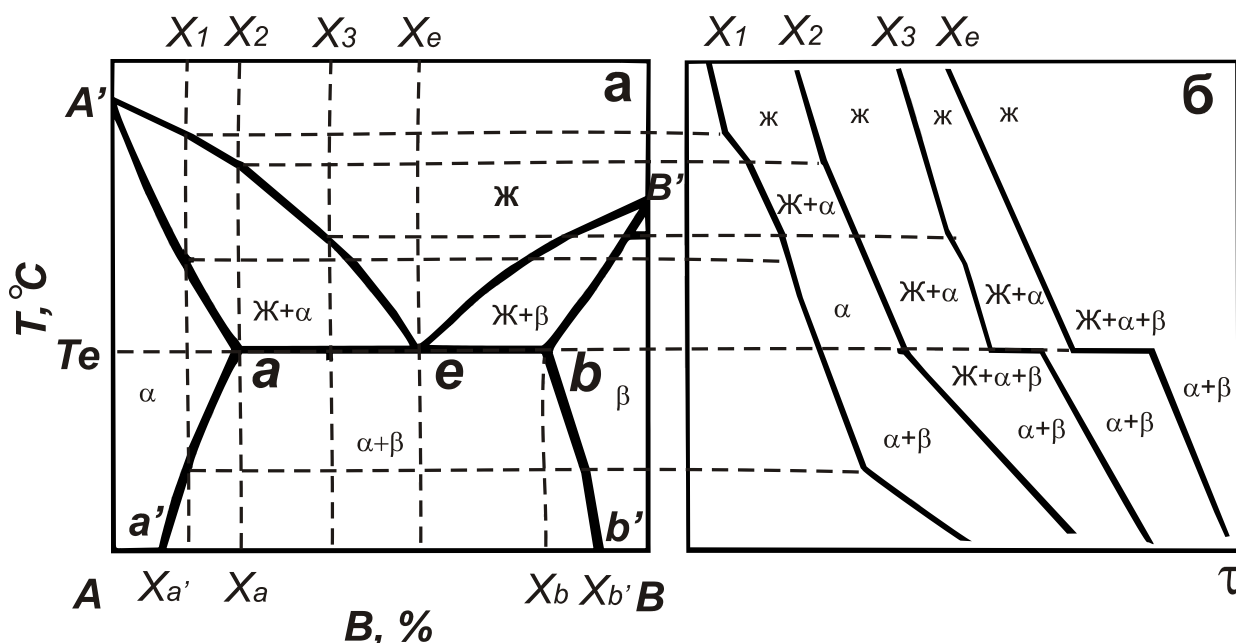


Рис. 1.11. Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе с эвтектическим разрывом растворимости:

a — фазовая диаграмма; b — кривые охлаждения сплавов, указанных на диаграмме

Наклонные линии солидуса $A'a$ и $B'b$ являются геометрическим местом фигуративных точек твердых растворов предельной концентрации, существующих при определенных температурах в равновесии с жидкими растворами, составы которых лежат на линиях ликвидуса $A'e$ и $B'e$. Линии солидуса и ликвидуса являются сопряженными элементами диаграммы фазового равновесия. В общем случае под **сопряженными элементами** фазовой диаграммы понимают геометрические элементы (точки, линии, поверхности, ...), которые фиксируют составы фаз, находящихся в равновесии друг с другом при выбранных внешних параметрах (T, P).

Горизонтальная линия aeb — *эвтектическая линия*. Только три точки на линии aeb — фигуративные, они характеризуют предельную концентрацию твердых растворов α (точка a) и β (точка b) и жидкого раствора (точка e) при температуре эвтектического превращения.

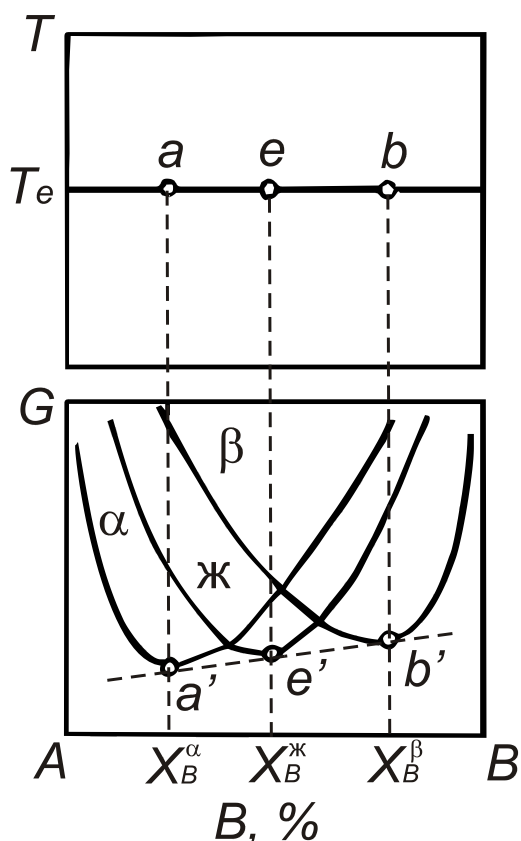


Рис. 1.12. Кривые изобарно-изотермных потенциалов жидких и твердых фаз при температуре эвтектики (T_e);
 $(\partial G^\alpha / \partial X_B^\alpha)_{a'} = (\partial G^{\text{ж}} / \partial X_B^{\text{ж}})_{e'} = (\partial G^\beta / \partial X_B^\beta)_{b'}$,

Линии aa' и bb' — линии растворимости, на них лежат составы твердых растворов, находящихся в равновесии. Кривые растворимости являются сопряженными кривыми.

На рис. 1.12 приведены кривые изобарно-изотермных потенциалов твердых растворов α и β и жидкого раствора при температуре эвтектики. Эвтектическая температура T_e и положение эвтектической точки (точки e) в случае образования в системе идеальных жидких растворов и при малой растворимости компонентов друг в друге в твердом состоянии могут быть рассчитаны из совместного решения уравнений

ликвидуса компонентов A и B :

$$\exp \left[\frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_e} \right) \right] + \exp \left[\frac{\Delta H_B}{R} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_e} \right) \right] = 1;$$

$$X_A + X_B = 1. \quad (1.16)$$

В сплавах составов от a до b при температуре T_e происходит распад жидкого раствора состава e (\mathcal{J}_e) на два твердых раствора составов a (T_{Ba}) и b (T_{Bb}) по реакции $\mathcal{J}_e \leftrightarrow T_{Ba} + T_{Bb}$. Особенность эвтектической линии aeb состоит также в том, что при эвтектической температуре в сплавах состава от a до b в

равновесии находятся три фазы указанного выше состава, поэтому при температуре T_e число степеней свободы в этих сплавах равно нулю ($C = 2 - 3 + 1 = 0$). Таким образом, эвтектическое превращение в двухкомпонентной конденсированной ($P = const$) системе является нонвариантным [17].

В ходе охлаждения однофазной области увеличивается насыщенность твердого раствора, и при температуре пересечения линии состава с наклонной линией диаграммы сплав оказывается в состоянии предельно насыщенного раствора. Ниже точки пересечения начинается распад пересыщенного раствора с выделением другой фазы, состав которой характеризуется точкой пересечения коноды со второй наклонной линией, сопряженной с первой и ограничивающей данную двухфазную область. При охлаждении в пределах двухфазной области одновременно изменяются как состав обеих фаз, так и их количественное соотношение.

На диаграмме рис. 1.11, а показаны линии составов четырех характерных сплавов и соответствующие им кривые охлаждения (рис. 1.11, б) с указанием фазового состава сплавов в различных температурных интервалах. Протяженность площадки на кривых охлаждения, связанных с нонвариантным превращением для сплавов X_3 и X_e , пропорциональна количеству жидкого расплава, претерпевающего эвтектическое превращение при температуре T_e . Для сплава X_e это количество составляет 100%, а для сплавов X_1 и X_2 — 0, для всех остальных оно определяется по правилу рычага.

Следует обратить внимание на то, что при охлаждении любого сплава, лежащего в двухфазной области ($\alpha + \beta$), начиная с температуры T_e , изменяется состав обоих твердых растворов по кривым aa' и bb' , при этом они обедняются растворенным компонентом. Количественное соотношение фаз α и β определяется по правилу рычага.

Для диаграмм с эвтектикой возникает необходимость ввести кроме понятия «фаза» еще понятие «структурная составляющая». Для диаграмм с неограниченной растворимостью в твердом состоянии эти понятия совпадают.

В области $(\alpha + \beta)$ диаграммы с эвтектикой любой сплав имеет одинаковый фазовый состав: смесь из фаз α и β , но по условиям образования этих фаз, характеру их расположения и форме частиц сплавы различаются [3].

Это различие существенно, поскольку свойства сплавов зависят не только от состава фаз, но и от геометрии и характера взаимного расположения частиц разных фазовых составляющих. Структурными составляющими являются первичные кристаллы, выделяющиеся из жидкого раствора, и кристаллы, образовавшиеся при протекании одностипных фазовых превращений. Так, например, структурные составляющие сплава X_3 (см. рис. 1.11) — это первичные кристаллы, выделяющиеся из пересыщенного жидкого раствора (их состав можно установить по линии солидуса); вторичные кристаллы — из пересыщенного твердого раствора (их состав определяют по линии растворимости); эвтектика, представляющая собой смесь кристаллов двух твердых растворов, одновременно образующихся по эвтектической реакции.

Исходя из сказанного, сплавы в системе, приведенной на рис. 1.11, включают следующие структурные составляющие: от A до $X_{a'}$ — α -первичные кристаллы; от $X_{a'}$ до X_a — α -первичные + β -вторичные кристаллы; от X_a до X_e (доэвтектические сплавы) — α -первичные кристаллы + эвтектика $(\alpha + \beta)$ + β -вторичные кристаллы; сплав состава X_e (эвтектический сплав) — эвтектика $(\alpha + \beta)$; от X_e до X_b (заэвтектические сплавы) — β -первичные кристаллы + эвтектика $(\alpha + \beta)$ + α -вторичные кристаллы; от X_b до $X_{b'}$ — β -первичные + α -вторичные кристаллы; от $X_{b'}$ до B — β -первичные кристаллы.

Подчеркнем особенность эвтектики как структурной составляющей. Эвтектика состоит из кристаллов двух твердых фаз фиксированного состава (α_a и β_b) только при температуре эвтектического превращения. При охлаждении в эвтектике идут процессы распада, в результате которого образуются вторичные кристаллы α - и β -твердых растворов.

Диаграммы с эвтектикой, схематически рассмотренные выше, характеризуются тем, что предельная концентрация растворов α и β

относительно велика. Взаимная растворимость компонентов, хотя и ограничена, но достаточно существенна и может составлять единицы и даже десятки процентов. Однако в ряде случаев, в том числе в тех, когда одним из компонентов системы является полупроводник, а другим — металл, вид фазовой диаграммы, описывающей систему, изменяется. Это изменение связано с тем, что полупроводник, обладающий направленными и насыщенными химическими связями, плохо растворяет в себе элементы с иным типом химической связи (велика $\Delta H_{см}$). В таких системах часто эвтектический состав жидкости смещается к чистому металлу. Фазовые диаграммы, характеризующие подобные системы, называют *диаграммами с вырожденной эвтектикой*. К таким системам относятся, в частности, In—Ge, Ge—Pb, Ge—Sn, Ge—Bi.

Вид растворимости, когда ее максимум соответствует температурам, превышающим эвтектическую, назван *ретроградной растворимостью*. Он наблюдается для твердых растворов многих металлов в германии и кремнии. В твердых растворах на основе металлов ретроградная растворимость встречается редко [14].

Отметим, что превращения эвтектического типа могут испытывать не только жидкие, но и твердые растворы. Нонвариантное превращение, заключающееся в распаде твердого раствора на две другие твердые фазы, принято называть *эвтектоидным*, а соответствующую структурную составляющую — *эвтектоидом*.

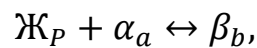
Характер диаграмм с эвтектикой в системах полупроводник—металл и полупроводник—полупроводник играет важную роль при выборе сплавов для легирования полупроводников и образования контактов методами сплавления или диффузии.

4.2. Диаграммы фазовых равновесий с перитектическим превращением

Одной из особенностей рассмотренных выше диаграмм с эвтектикой является то, что компоненты системы (A и B), растворяясь друг в друге, понижают температуру плавления раствора со стороны как компонента A , так и B [17].

Если же при ограниченной растворимости компонентов друг в друге один из них, например B , растворяясь в A , понижает температуру плавления растворов на его основе, а компонент A , растворяясь в B , наоборот, повышает $T_{пл}$ раствора, то вместо эвтектического превращения реализуется так называемое *перитектическое превращение* (рис. 1.13, а).

Эвтектическое превращение в двойной системе заключается в распаде раствора при охлаждении на две другие фазы; перитектическое превращение, наоборот, представляет собой процесс образования одной фазы в результате взаимодействия двух других фаз, полностью или частично исчезающих при этом. Эту реакцию записывают так:



где $Ж_p$ – жидкость фиксированного состава, α_a и β_b – твердые растворы фиксированных составов.

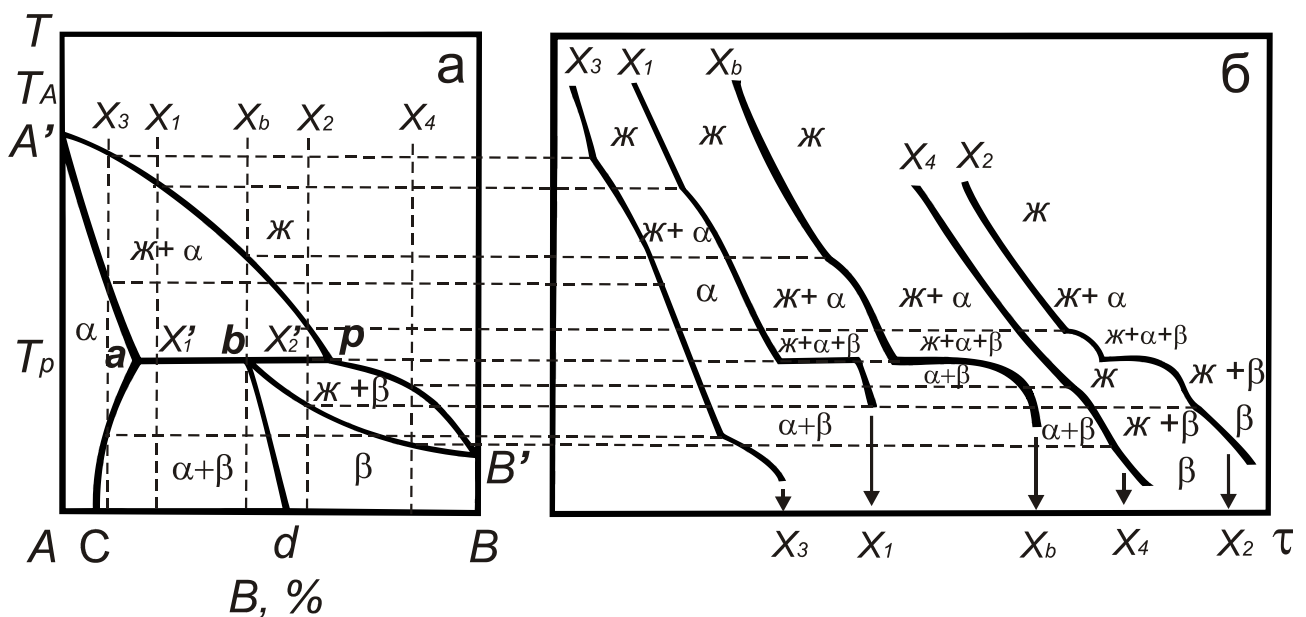


Рис.1.13. Диаграмма с перитектическим превращением (а) и кривые охлаждения (б) сплавов, указанных на диаграмме

Перитектическое превращение в двойной системе является нонвариантным ($C = 0$). Составы трех равновесных фаз, находящихся в равновесии, определяются координатами точек p , a , b . Эти точки расположены в местах пересечения линий фазовой диаграммы; между этими точками может быть проведена горизонтальная прямая - *линия перитектики* (см. точки p , a , b на рис. 1.13, *a*).

На рис. 1.13, *б* приведены кривые охлаждения для пяти сплавов X_b , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , составы которых показаны на рис. 1.13, *a*. На кривых охлаждения указан фазовый состав сплавов в различных температурных интервалах.

Протяженность площадки на кривых охлаждения при температуре плавления перитектического превращения T_p для сплавов X_b , X_1 , X_2 пропорциональна массе взаимодействующих жидкого раствора и твердой фазы (т. е. количеству фазы, образовавшейся по перитектической реакции при T_p). Для сплава X_b эта масса принимается за 100 %. Для остальных сплавов по протяженности площадки с помощью правила рычага можно определить долю сплава, претерпевающую перитектическое превращение.

Для сплавов, составы которых лежат в интервале от X_a до X_b , количество жидкой фазы при температуре T_p недостаточно, чтобы произошло взаимодействие со всей твердой фазой. В итоге после перитектического превращения, кроме новой фазы, сплавы будут содержать и избыточное количество первичных кристаллов фазы α . Для сплава X_1 при температуре чуть ниже T_p доля избыточных кристаллов α в сплаве будет равна

$$Y = (X'_1 b / ab) \cdot 100 \%$$

Для сплавов, составы которых лежат в интервале от X_b до X_p , количество фазы β при T_p будет мало по сравнению с количеством жидкой фазы. В итоге по завершении перитектического превращения в сплавах сохранится избыточное количество жидкой фазы. В сплаве X'_2 ее доля составит

$$Y = (X_2 b / bp) \cdot 100 \%$$

Важной особенностью системы с перитектикой является то, что при температуре T_p кристаллизация завершается только у части сплавов, претерпевающих перитектическое превращение. Как видно из диаграммы на рис. 1.13, *a*, для сплавов в интервале от X_b до X_p кристаллизация завершается ниже T_p на линии bB' .

Линией ликвидуса (начало кристаллизации) является линия $A'pB'$, а линиями солидуса — линии $A'a$ и bB' . Линии aC и bd — линии растворимости. Линия ap — *перитектическая горизонталь*, на ней лежат три фигуративные точки (a , b и p), отвечающие составу фаз, претерпевающих инвариантное превращение.

Если превращение, аналогичное перитектическому, происходит с участием только твердых фаз, то его называют *перитектоидным* [2].

4.3. Диаграммы фазовых равновесий с химическими соединениями.

В случае большой отрицательной величины теплоты смешения $\Delta H_{\text{см}}^{\text{ТВ}}$ т. е. при большом химическом сродстве компонентов системы, их взаимодействие приводит к образованию химических соединений.

Рассмотрим особенности фазовых диаграмм с химическими соединениями. С этих позиций все соединения можно классифицировать по двум признакам.

1. По соотношению составов соединения и жидкой фазы, образующейся при плавлении этого соединения. Соединения, для которых эти составы совпадают, называются *конгруэнтно плавящимися*, или стойкими. Если же указанные составы не совпадают, соединения называют *инконгруэнтно плавящимися*, или нестойкими.

2. По способности растворять в себе компоненты соединения. Область твердых растворов компонентов на основе соединения называют *областью гомогенности соединения*.

Различают соединения с широкой (исчисляемой процентами) и с узкой (десятыми и меньшими долями процента) областью гомогенности. Узкие

области гомогенности, как правило, не удается показать на диаграммах фазового равновесия, построенных в обычном масштабе, однако они приводятся на неполных фазовых диаграммах, представляющих «вырезки» из полных. Области гомогенности в таких вырезках из фазовых диаграмм очерчены линиями солидуса и растворимости [5].

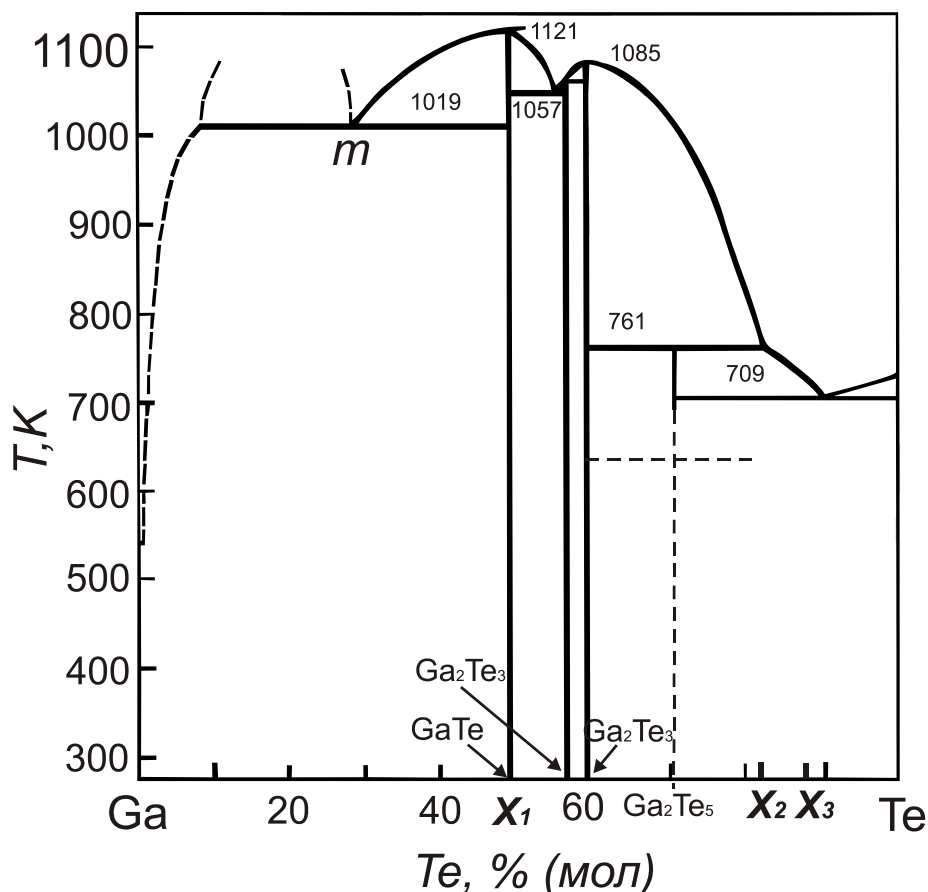


Рис. 1.14. Диаграмма фазового равновесия с химическими соединениями: система Ga-Te, в которой образуются два стойких (GaTe и Ga_2Te_3) и два нестойких (Ga_3Te_4 и Ga_2Te_5) соединения

Конгруэнтно плавящиеся соединения. Соединения этого типа образуются во многих системах типа полупроводник—полупроводник, металл—полупроводник, металл—металл. В общем случае температура плавления такого соединения отвечает стехиометрическому составу, и в этом месте на фазовой диаграмме «сходятся» максимумы ликвидуса и солидуса (рис. 1.14) Такая система обычно содержит нормальные или вырожденные эвтектики и может быть разделена на частные простые системы, при этом соединения выступают в качестве компонентов этих систем, а следовательно, ординаты

соединений делят диаграмму на частные диаграммы: $M = C + 1$, где M — число частных диаграмм; C — число конгруэнтно плавящихся соединений в системе.

Инконгруэнтно плавящиеся соединения. Плавление таких соединений, например Ga_3Te_4 (см. рис. 1.14), идет как превращение перитектического типа при нагреве, т. е. твердая фаза исчезает при плавлении, распадаясь на две новые фазы: жидкую и твердую, составы которых лежат по обе стороны состава исходного соединения.

Температура плавления инконгруэнтно плавящегося соединения лежит ниже линии ликвидуса, в результате чего линия ликвидуса не имеет максимума, связанного с составом соединения. Разбивать диаграмму состояния с нестойким соединением на частные диаграммы, принимая это соединение за компонент системы, нельзя.

Если в системе помимо инконгруэнтно плавящегося соединения есть и конгруэнтно плавящееся, то в соответствующей области концентраций на линиях ликвидуса и солидуса будут наблюдаться максимумы, как это имеет место, в том числе, в системе $\text{Ga}-\text{Te}$ (см. рис. 1.14) в случае соединений GaTe и Ga_2Te_3 [2].

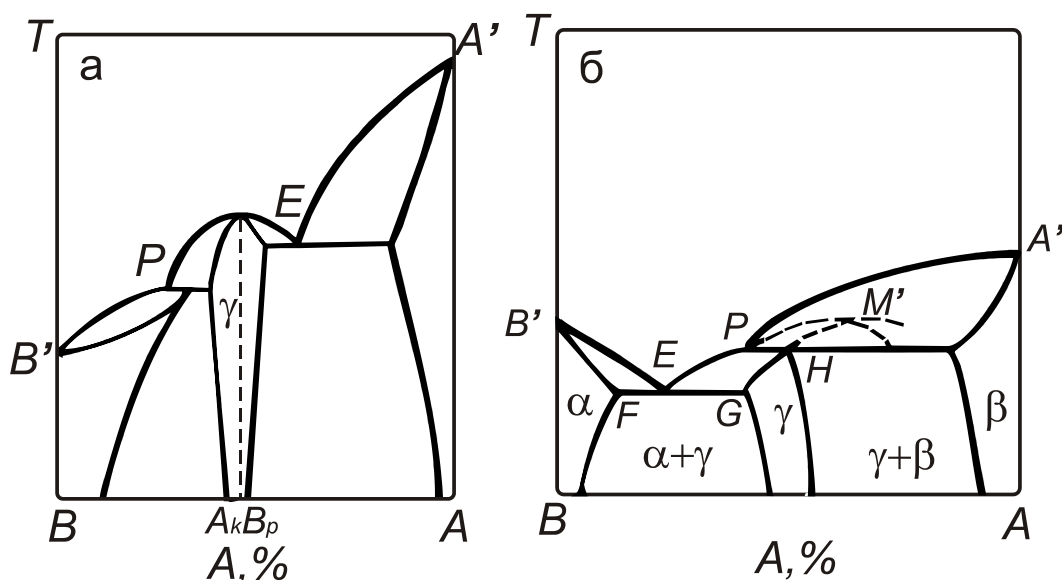


Рис. 1.15. Системы, в которых образуются дальтониidные (а) и бертоллиidные (б) фазы: а – конгруэнтно плавящееся соединение A_kB_p ; б – фаза γ со скрытым максимумом (кривая ликвидуса).

Соединения, образующие широкие области гомогенности.

Соединения этого типа весьма распространены в металлических и некоторых полупроводниковых системах. Н.С. Курнаков выделил среди подобных соединений две группы: *дальтони́ды* и *бертоллиды*.

Дальтони́ды — соединения с широкой областью гомогенности — характеризуются тем, что соединение формульного состава находится внутри области гомогенности (рис. 10.15, *а*); общим для диаграмм с дальтони́дными фазами является присутствие сингулярной точки на кривых ликвидуса и солидуса, состав в которой отвечает дальтони́ду и простым стехиометрическим соотношениям компонентов. На диаграмме состав—свойство формульному составу соединения, как правило, соответствует экстремальное значение ряда свойств.

Бертоллиды характеризуются тем, что соединение формульного состава лежит вне области гомогенности (рис. 10.15, *б*). Это означает, что соединение бертоллидного типа формульного состава не существует. Сплав, отвечающий формуле соединения, состоит из двух фаз, одна из которых представляет собой твердый раствор на основе соединения. Изобарно-изотермный потенциал этого твердого раствора меньше изобарно-изотермного потенциала соединения строго формульного состава. На диаграмме состав—свойство в пределах составов, отвечающих области гомогенности, свойства изменяются монотонно.

Соединения, образующие узкие области гомогенности. К ним относится большинство полупроводниковых соединений, которые образуют узкие области твердых растворов с компонентами, входящими в состав соединений. Так, ширина области гомогенности колеблется от десятых до сотых и даже тысячных долей атомного процента. Подчеркнем, однако, что соединения с узкими областями гомогенности в многокомпонентных системах ($K > 2$) могут образовывать на своей основе твердые растворы большой протяженности.

Несмотря на малую величину, растворимость играет важнейшую роль в формировании физических свойств соединения. Поэтому изучение свойств твердых растворов, расположенных в узкой области гомогенности (т. е. с избытком компонентов А и В), представляет собой важную и экспериментально сложную задачу [2].

4.4. Отклонения от равновесного состояния. Роль диаграмм фазовых равновесий при выборе условий кристаллизации и термической обработки

Рассмотренные нами фазовые превращения относятся к равновесным при данной температуре. Иначе говоря, предполагается, что скорость изменения температуры так мала, что при каждой данной температуре успевают совершиться все атомные перемещения, связанные с изменением химического и фазового составов, описываемые конкретной диаграммой фазовых равновесий.

Однако продолжительность этих атомных перемещений, осуществляемых, как правило, диффузионным путем, зависит прежде всего от природы диффундирующего элемента, среды, температуры, размера и степени совершенства кристаллов и других факторов. В реальных условиях время, необходимое для достижения равновесного состояния, может быть различным: от секунд и даже долей секунд до многих сотен часов. Этим объясняется тот факт, что на практике редко наблюдаются равновесные фазовые состояния. Более того, такие состояния достигаются с трудом, правилом же будут отклонения от равновесного состояния, в той или иной степени.

Примером такого отклонения служит неравномерное распределение компонентов в легированных монокристаллах, выращенных из расплава (или раствора), или легированных слитках, отлитых в изложницы. Это явление получило название ликвации, и заключается оно в том, что химические составы участков легированных монокристаллов (или легированных слитков), затвердевших в начале процесса кристаллизации и позднее, отличаются друг от

друга. Для устранения ликвации иногда используют продолжительный высокотемпературный нагрев (*гомогенизирующий отжиг*), но и он далеко не всегда обеспечивает достижение *равновесия* – выравнивание состава по всему монокристаллу (слитку). Применяют также специальные способы кристаллизации для выращивания кристаллов с однородным распределением компонентов (в том числе и примесей).

Рассмотрим подробнее явление ликвации на примере образования твердых растворов. Ликвация связана с тем, что при любой температуре кристаллизации твердая фаза отличается по составу от жидкой. Степень этого различия характеризуется коэффициентом распределения. В равновесных условиях $K = C_{\text{ТВ}}/C_{\text{Ж}}$.

На рис. 1.16 показана схема ликвации на примере сплавов с $k_0 < 1$.

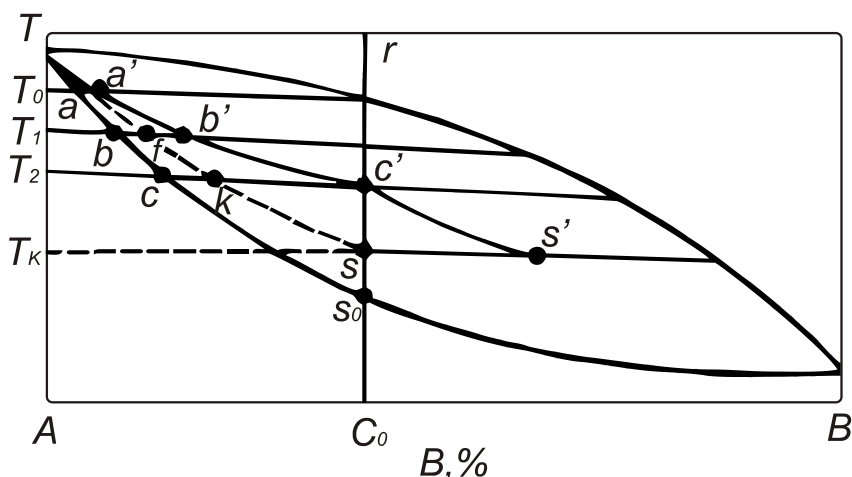


Рис. 1.16. Схема ликвации в сплавах системы с неограниченной растворимостью компонентов

Рассмотрим непрерывную кристаллизацию сплава r состава C_0 при охлаждении в температурном интервале кристаллизации. В соответствии с фазовой диаграммой при температуре начала кристаллизации T_0 в нем должны появиться кристаллы состава a , при температуре T_1 — кристаллы состава b , при T_2 — состава c и т. д. Таким образом, с понижением температуры образуются слои твердой фазы, обогащенные примесью — компонентом B .

В условиях равновесной кристаллизации состав твердой фазы, отвечающий каждому значению температуры, должен быть одинаковым по всему объему, а не только в слоях, закристаллизовавшихся при данной

температуре. Для соблюдения этих условий необходимо, чтобы успевало пройти диффузионное выравнивание: а) в жидкой фазе; б) состава слоев ранней и поздней кристаллизации в твердой фазе. Первое требование вызвано тем, что в ходе кристаллизации при $k_0 < 1$ слой жидкого расплава, примыкающий к поверхности кристалла, обогащается примесью, которая как бы «оттесняется» кристаллом в расплав, поскольку $C_{ТВ}^B < C_{Ж}^B$. При этом в реальных условиях при кристаллизации сплавов с $k_0 < 1$ эффективный коэффициент распределения $k_{эф}$ больше равновесного коэффициента распределения k_0 . В реальных условиях диффузионное выравнивание в твердой фазе из-за значительных скоростей охлаждения никогда не проходит полностью, и кристаллизация идет по неравновесному солидусу. Если же принять, что в жидкой фазе успевает пройти выравнивание состава, то неравновесный солидус — линия $a's$ — в рассматриваемом случае (см. рис. 1.16) лежит правее линии равновесного солидуса as_0 . На линии неравновесного солидуса лежат составы твердой фазы, кристаллизация которой прошла в неравновесных условиях. В условиях неравновесной кристаллизации может изменяться положение не только кривой солидуса, но и кривой ликвидуса.

За счет увеличения скорости охлаждения (правда, не очень большой) в случае сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов, состав последних порций кристаллизующегося расплава (а, следовательно, и твердой фазы) можно получить близким к составу второго (легкоплавкого) компонента. В таком процессе в значительной степени подавляются процессы выравнивающей диффузии и понижается температура кристаллизации.

В результате неравновесной кристаллизации химический состав кристалла (слитка) может быть неоднородным и по сечению; этому способствует, в частности, неровность (неплоскостность) фронта кристаллизации. Возможны случаи, когда при температурах значительно более низких, чем равновесная, на фронте кристаллизации образуются вытянутые кристаллы, которые получили название дендритов (древовидных образований). Состав дендритов отличается от состава других участков поликристалла.

Это явление получило название *внутрикристаллической*, или *дендритной ликвации*. Разный химический состав обуславливает разную химическую травимость, что позволяет хорошо выявлять внутрикристаллическую ликвацию металлографически.

Выше было сказано, что в общем случае выравнивание состава жидкой фазы в процессе кристаллизации может пройти полностью, но на практике и это условие часто не удается соблюсти по следующим причинам. Выравнивание состава расплава осуществляется прежде всего за счет диффузии. Степень эффективности этого процесса зависит от скорости диффузии примеси в расплаве и ряда других факторов. Для выравнивания состава можно создавать в расплаве конвекционные потоки с помощью перемешивания. Однако и в этом случае скорость перемещения в слое расплава, непосредственно примыкающего к поверхности твердой фазы, очень мала, и единственным способом выравнивания состава в этом слое остается диффузия. Этот слой получил название *диффузионного слоя*.

В числе прочих факторов на эффективность выравнивания состава расплава влияет скорость его охлаждения. С ее увеличением процесс выравнивания в жидком растворе будет все больше подавляться. При очень высоких скоростях охлаждения диффузионное перераспределение атомов разного сорта в расплаве и на фронте кристаллизации становится невозможным. В этих условиях состав кристаллизующегося твердого раствора окажется равным составу жидкой фазы. Такой процесс назван *бездиффузионной кристаллизацией*. Получение сплавов подобным методом представляет практический интерес.

Отклонения от равновесного состояния еще более резкие, чем в системах с неограниченной растворимостью, достигаются в условиях ускоренного охлаждения в системах с эвтектическими и перитектическими превращениями.

В системах с эвтектикой сплавы, однофазные при равновесной кристаллизации, могут оказаться двухфазными в случае неравновесной

кристаллизации. Следы такой неравновесной кристаллизации при благоприятных условиях могут быть сняты длительным выравнивающим (гомогенизирующим) отжигом.

Другим важным примером отклонения от равновесия является образование в процессе фазовых превращений *метастабильных фаз*, т. е. неравновесных фаз, представляющих собой в одних случаях переходную стадию между исходной фазой и равновесной, в других — фазу, устойчивую при определенных соотношениях давления, температуры и концентраций. Метастабильные фазы образуются только при фазовых переходах I рода, в частности при кристаллизации элементарных веществ и двойных сплавов при значительном переохлаждении расплавов (растворов). Изобарно-изотермный потенциал у метастабильной фазы меньше, чем у исходной, но больше, чем у равновесной фазы. Превращение метастабильной фазы в равновесную требует определенной энергии активации, при отсутствии которой метастабильная фаза может существовать сколь угодно долго.

Образование метастабильных фаз — явление, часто наблюдаемое и широко используемое и при превращениях в твердом состоянии. Сюда относится прежде всего образование пересыщенных твердых растворов, если их распад осуществляется при низких температурах, когда диффузия и соответственно образование равновесных фаз затруднены [17].

Есть все основания предполагать, что наблюдающееся в сильно легированных полупроводниках несовпадение концентрации электрически активной примеси и ее общей концентрации (*политропия примеси*) является в ряде случаев результатом начальных стадий распада пересыщенного твердого раствора, в процессе которого могут образоваться метастабильные фазы.

Интересно также образование метастабильных фаз при резком охлаждении твердых растворов, которые должны в равновесных условиях охлаждения испытывать эвтектоидное превращение. Иллюстрацией этого служит мартенситное превращение при закалке стали (аустенита). Многие из метастабильных состояний обуславливают в сплавах полезные, а иногда и

уникальные свойства. Задача материаловедения — установить природу этих неравновесных состояний и разработать принципиальные режимы, позволяющие получить устойчивые метастабильные состояния. Исходным моментом при решении этих задач является знание диаграмм фазовых равновесий.

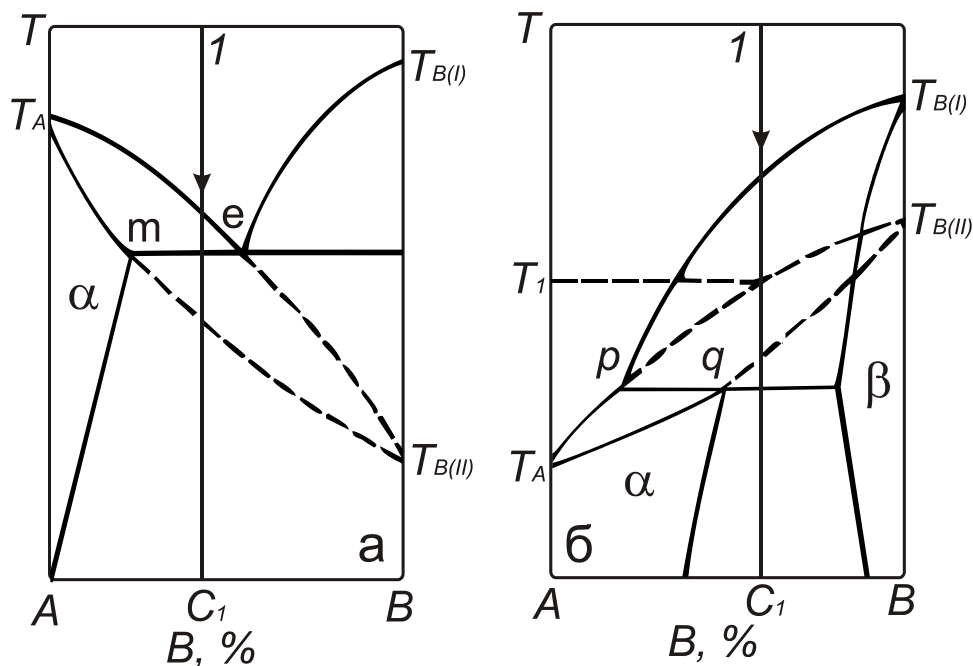


Рис. 1.17. Метастабильные фазовые диаграммы (сплошные линии — стабильное равновесие, штриховые — метастабильное): возможные метастабильные равновесия на диаграмме эвтектического (а) и перитектического (б) типа.

Для описания метастабильных фаз используют специальные диаграммы фазовых равновесий метастабильных фаз — так называемые **метастабильные диаграммы** (рис. 1.17). Вопрос о применении правила фаз к метастабильным диаграммам является дискуссионным. Величина метастабильности определяется разностью между энергиями метастабильной фазы и смеси стабильных фаз. При очень больших скоростях охлаждения (10^2 — 10^{10} К/с) из переохлажденных расплавов (растворов) ниже определенной температуры можно получить твердые метастабильные фазы не только в кристаллическом, но и в аморфном состоянии (когда в фазе есть ближний порядок и отсутствует дальний порядок). Аморфные состояния можно получать не только при кристаллизации из жидкой фазы, но и при осаждении из газовой. Для формирования в аморфном состоянии фаз с ковалентным типом связи

требуются меньшие скорости охлаждения, чем для образования фаз с металлической связью.

Знание диаграммы фазовых равновесий необходимо также при выборе составов жидкой фазы и температурных условий кристаллизации. Это особенно важно при получении монокристаллов соединений. Покажем это на примере получения монокристаллов выращиванием их из жидкой фазы по методу Чохральского. Схема метода рассмотрена в Главе 3 данного учебного пособия.

Кристаллизация происходит на монокристаллическом затравочном кристалле, ориентированном в определенном кристаллографическом направлении. Затравочный монокристалл соприкасается с расплавом, переохлажденным на ΔT ниже температуры ликвидуса. Переохлаждение поддерживается в течение всего процесса кристаллизации. По мере кристаллизации новых слоев твердой фазы на затравке кристалл вытягивают из жидкой фазы. Если в процессе вытягивания поддерживаются условия, близкие к равновесным (скорость кристаллизации мала, широко развиты процессы диффузии в твердой и жидкой фазах, $\Delta T \rightarrow 0$), состав кристаллизующейся твердой фазы приблизительно определяется диаграммой фазового равновесия.

Конгруэнтно плавящиеся соединения, например, GaTe и Ga₂Te₃ (см. рис. 1.14), можно получать из жидкой фазы того же состава, что и состав соединения, а также кристаллизацией из расплава несколько отличающегося состава: например, соединение GaTe — из расплава (раствора), состав которого изменяется от точки X_1 до точки m в интервале между 1120 и 1019 К. Однако при этом следует учитывать, что это соединение обладает определенной областью гомогенности, и выращиваемый кристалл не будет иметь стехиометрического состава, а будет представлять собой твердый раствор на основе этого соединения.

Инконгруэнтно плавящиеся соединения нельзя получать из жидкой фазы того же состава. Так, из рис. 1.14 видно, что из жидкой фазы, отвечающей составу Ga₂Te₅, при переохлаждении ниже линии ликвидуса будет кристаллизоваться твердая фаза состава Ga₂Te₃, а не Ga₂Te₅. Чтобы при

кристаллизации из жидкой фазы выделялось инконгруэнтно плавящееся соединение Ga_2Te_5 , состав жидкой фазы должен лежать в интервале концентраций от X_2 до X_3 , а кристаллизацию следует вести при температуре в интервале между 761 и 709 К. Рассмотренная выше кристаллизация инконгруэнтно плавящегося соединения — *кристаллизация из раствора*. В отличие от этого кристаллизацию из жидкой фазы, отвечающей по составу кристаллизующей твердой фазе, называют *кристаллизацией из расплава*. Вообще, понятия «расплав» и «жидкий раствор» требуют уточнения. Под расплавом следует понимать жидкую фазу, состав которой по основному (основным) компоненту (компонентам) отвечает составу элементарного вещества или соединения в пределах точности их определения и содержание фоновых примесей и легирующих добавок в котором не превышает 1—2 % (ат.). В свою очередь, *жидкий раствор* — жидкая фаза, состав которой по основным компонентам не совпадает с составом твердой фазы, а содержание фоновых примесей и легирующих добавок превышает 1—2 % (ат.) [2].

§ 6. Основные представления, используемые при построении T-X –диаграмм фазовых равновесий тройных систем

Каждый сплав конденсированной ($P = const$) системы, образованный тремя компонентами (тройной системы), имеет три независимые переменные: температуру и концентрации двух компонентов. Для геометрического изображения фазовых равновесий в такой системе строят трехмерную диаграмму, в которой для определения концентраций используют равносторонний (концентрационный) треугольник. Концентрационный треугольник располагают в основании диаграммы, а по вертикальной оси откладывают температуру. Внешне диаграмма тройной системы похожа на прямоугольную трехгранную призму.

Вершины концентрационного треугольника (рис. 1.18) соответствуют чистым компонентам A , B , C (отвечают составам чистых компонентов); точки на сторонах треугольника — составам двухкомпонентных сплавов; точки внутри концентрационного треугольника — составам трехкомпонентных сплавов.

Три вертикальные плоскости трехгранной призмы — это соответственно три двойные диаграммы систем $A—B$, $B—C$ и $C—A$, слагающих тройную диаграмму $A—B—C$.

Для количественных расчетов состава сплава, фаз и их соотношений используют два свойства равностороннего треугольника:

1) сумма трех перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на его стороны, равна высоте треугольника (см. рис. 1.17): $oa + ob + oc = BD = H$;

2) сумма трех отрезков, отсекаемых на сторонах равностороннего треугольника прямыми, проходящими через любую точку внутри треугольника параллельно его сторонам, равна стороне треугольника:

$$Ac'' + Bc' + Cc''' = AB = BC = CA.$$

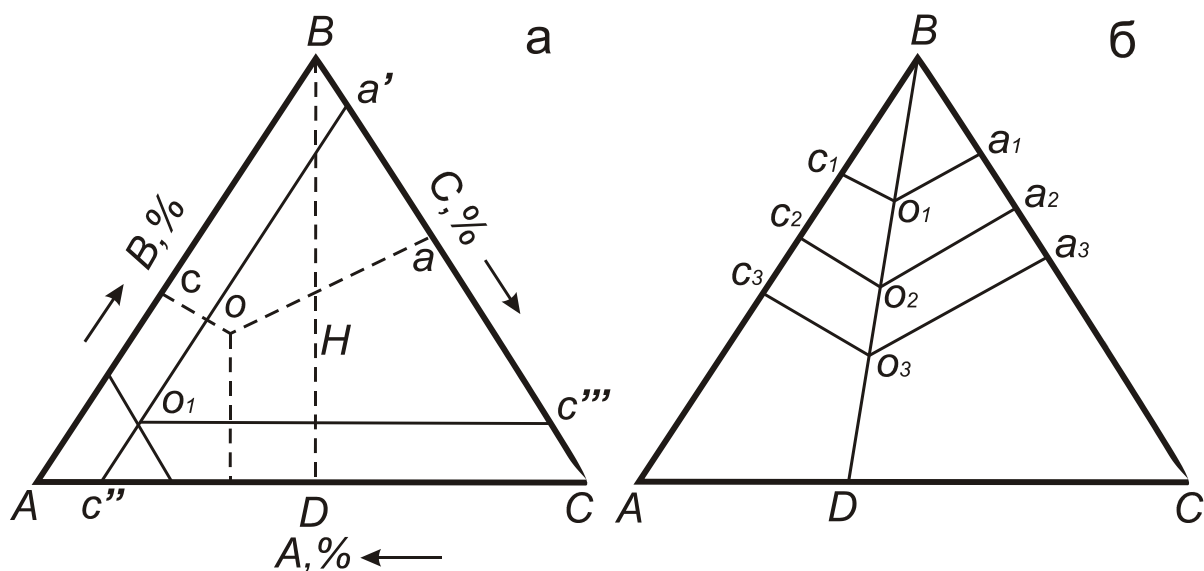


Рис. 1.18. Определение состава тройного сплава с помощью концентрационного треугольника, осуществляемое в соответствии с различными правилами: a — метод «перпендикуляров» (пунктирные линии) и «трех отрезков» (сплошные линии); b — правило об одинаковом соотношении компонентов в тройных сплавах, лежащих на луче, например BD

Учитывая эти правила, можно использовать два способа количественных расчетов состава сплава [2].

1. Если принять за 100 % (по массе или атомных) длину H , то относительная длина каждого из трех перпендикуляров oa , ob и oc характеризует процентное содержание в сплаве одного из трех компонентов; относительная длина перпендикуляра определяет содержание того компонента, который «размещен» в вершине концентрационного треугольника, в сторону которой направлен перпендикуляр.

2. Если принять за 100 % длину одной из сторон треугольника (AB , AC или BC), то относительная длина каждого из трех отрезков o_1c' , o_1a' или o_1b' , проходящих через фигуративную точку сплава параллельно сторонам треугольника, будет соответствовать процентному содержанию компонентов C , A или B .

Чаще пользуются вторым способом, на основе которого сформулирован метод «трех отрезков». Из точки, лежащей внутри концентрационного треугольника и характеризующей трехкомпонентный сплав (например, точка o_1 на рис. 1.18, a), проводят на основании треугольника две прямые, параллельные его сторонам (например, линии o_1c'' и o_1b' на рис. 1.18, a). Три отрезка, отсекаемые этими прямыми на основании треугольника, и характеризуют состав сплава. Отрезок, примыкающий к вершине треугольника, определяет состав по компоненту, 100%-ный состав которого лежит на основании, но в противоположной вершине: в частности, отрезок Ac'' характеризует процентный состав компонента C , а отрезок Cb' — компонента A (см. рис. 1.18, a). Отрезок, лежащий между ними, соответствует процентному составу третьего компонента в сплаве, 100%-ный состав которого лежит в вершине треугольника, противоположной основанию: например, отрезок $c''b'$ характеризует процентный состав компонента B (см. рис. 1.18, a). С помощью этого способа по двум концентрациям обычно находят в концентрационном треугольнике фигуративную точку трехкомпонентного сплава. Для этого нужно отложить на стороне треугольника содержание двух компонентов и провести

через эти точки прямые, параллельные соответствующим сторонам треугольника. Пересечение этих прямых и даст искомую фигуративную точку (см. рис. 1.18, *a*).

Расположение некоторых сплавов в концентрационном треугольнике подчиняется определенным закономерностям, важнейшими из которых являются следующие:

1. Все сплавы, фигуративные точки которых расположены на прямой, параллельной одной из сторон треугольника, содержат одинаковые концентрации того компонента, которому соответствует вершина, противоположная данной стороне.

2. Сплавы, фигуративные точки которых лежат на прямой, проходящей через одну из вершин треугольника, содержат в одинаковом количественном соотношении компоненты, соответствующие двум другим вершинам. Из рис. 1.18, *б* видно, что отношения $o_1c_1/o_1a_1 = o_2c_2/o_2a_2 = o_3c_3/o_3a_3$ характеризуют отношения концентраций компонентов *C* и *A* в сплавах, составы которых лежат на прямой *BD* в точках o_1 , o_2 и o_3 .

Правило фаз для описания фазовых равновесий в тройных конденсированных системах записывается следующим образом:

$$C = 3 - \Phi + 1 = 4 - \Phi . \quad (1.17)$$

В тройной конденсированной системе, исходя из уравнения (1.17), могут быть реализованы одно-, двух-, трех- и четырехфазные равновесия. В соответствии с принципами геометрической термодинамики, в том числе с принципом соответствия, геометрическими элементами, с помощью которых описывают эти равновесия, являются:

- точки (четырефазное равновесие, $C=0$, равновесие неинвариантно);
- линии (трехфазное равновесие, $C=1$, равновесие моноинвариантно);
- поверхности (двухфазное равновесие, $C=2$, равновесие дивариантно);
- трехмерный объем (однофазное равновесие, $C=3$, равновесие тривариантно).

Согласно правилу фаз, в тройных системах число степеней свободы при реализации тех же равновесий, что и в двойных системах, увеличивается на единицу. Так, число степеней свободы в трехфазных равновесиях в двойных конденсированных ($P = const$) системах соответствует нулю (инвариантные равновесия), а в тройных конденсированных системах — единице (вариантные равновесия). Таким образом, в согласии с принципом соответствия в тройных системах мерность геометрических образов, отображающих фазовые равновесия, увеличивается по сравнению с двойными на единицу. Точки, характеризующие составы фаз, участвующих в инвариантных равновесиях (эвтектических, эвтектоидных, перитектических, перитектоидных и т. п.) в двойных системах, переходят в тройных системах в линии, на которых лежат составы, участвующие в вариантных равновесиях. Линии ликвидуса, солидуса и растворимости в двойных диаграммах переходят в поверхности ликвидуса, солидуса и растворимости в тройных. При этом двойная диаграмма может рассматриваться как предельный случай тройной, когда концентрация одного из компонентов равняется нулю [2].

Существуют правила для определения относительных количеств равновесных фаз в трехкомпонентных сплавах. В соответствии с правилом фаз равновесные трехкомпонентные сплавы могут быть одно-, двух-, трех- и четырехфазными. Для определения относительного количества фаз в многофазных ($F > 2$) сплавах используют построение конод. Под конодой, как и в случае двухкомпонентных диаграмм, понимается отрезок прямой, соединяющий составы двух фаз, находящихся в равновесии при выбранной температуре.

Таким образом, в трехкомпонентных сплавах при $T = const$ двухфазные равновесия описывают с помощью отрезка прямой (коноды), трехфазные — с помощью конодного треугольника, четырехфазные — с помощью конодного многогранника. В двухфазных тройных сплавах относительное количество фаз оценивается с помощью правила рычага. На рис. 1.19, а составы фаз (x и y)

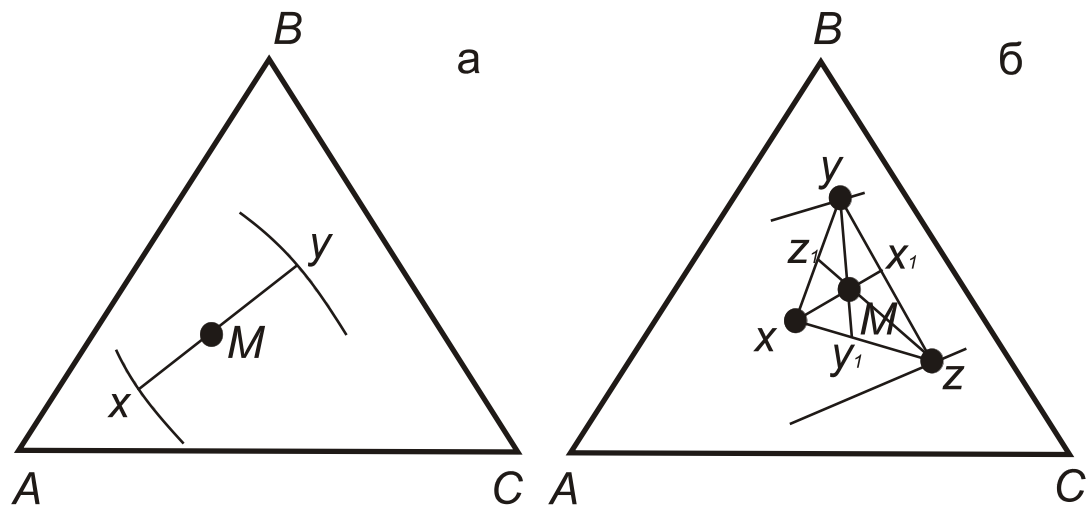


Рис. 1.19. Определение относительного количества фаз в трехкомпонентной системе: а — двухфазное равновесие; б — трехфазное равновесие

трехкомпонентного сплава M соединены конодой xy , проходящей через фигуративную точку M , отвечающую за состав сплава. Относительное количество фазы x равно отношению отрезков Mu/xu , а фазы y — Mx/xu .

В трехфазных тройных сплавах относительное количество фаз определяется с помощью правила центра тяжести конодного треугольника, когда фигуративная точка сплава принимается за центр тяжести масс его фаз, при этом массы фаз «подвешены» к вершинам конодного треугольника. При применении этого правила проводят следующие построения. Составы фаз x , y , z , находящихся в равновесии, соединяют конодами xy , yz и zx , получая конодный треугольник xuz (рис. 1.19, б). Фигуративная точка тройного сплава M лежит внутри конодного треугольника xuz . Через вершины конодного треугольника и фигуративную точку сплава M проводят прямые xx_1 , yy_1 и zz_1 до пересечения со сторонами треугольника (см. рис. 1.19, б). Относительное количество фаз в трехкомпонентном сплаве при выбранной температуре равно

отношению отрезков Mx_1/xx_1 , My_1/yy_1 и Mz_1/zz_1 . В общем случае центр тяжести конодного треугольника не совпадает с центром тяжести геометрического треугольника (точкой пересечения медиан). Случай, когда центры тяжести конодного и геометрического треугольников совпадают, возможен, если массы фаз в трехкомпонентном сплаве равны, и, следовательно, можно записать $Mx_1/xx_1 = My_1/yy_1 = = Mz_1/zz_1$.

Правило рычага и правило отрезков применимы и к определению положений фигуративных точек тройных сплавов. Так, если сплав x приготовлен из двух сплавов, фигуративные точки которых a и b , а массы сплавов равны m и n соответственно, то фигуративная точка сплава $x(x_\Sigma)$ лежит на прямой ab , причем положение ее определяется из соотношения $ab \cdot n/(m + n)$, при отсчете расстояния от точки a .

Если сплав y приготовлен из трех сплавов a , b и c , массы которых равны m , n и q соответственно, то его фигуративная точка (y_Σ) находится внутри «прямолинейного» треугольника abc , в вершинах которого лежат фигуративные точки исходных сплавов.

В двойных системах составы фаз, в частности твердой и жидкой, при кристаллизации изменяются с температурой по кривым ликвидуса и солидуса. Составы фаз, находящихся в равновесии, при каждой данной температуре лежат на соответствующих конодах, причем коноды всегда находятся в той же вертикальной плоскости, что и вся двойная диаграмма [2].

В тройной системе составы равновесных фаз в условиях двухфазного равновесия изменяются с температурой по поверхностям ликвидуса и солидуса. При этом коноды для равновесных фаз одного и того же трехкомпонентного сплава, но для разных температур, как правило, уже не лежат в одной вертикальной плоскости. Это очень важная особенность тройных диаграмм фазовых равновесий. В тех случаях, когда практическое использование объемной тройной диаграммы бывает затруднено, пользуются сечениями тройных диаграмм горизонтальными и вертикальными плоскостями, которые называют *изотермическими* и *политермическими* разрезами соответственно.

Контрольные вопросы

1. Что такое термодинамическая система? Дайте их определение, а также поясните понятия «состояние», «параметр», «процесс».
2. Что подразумевается под понятием «термодинамическое равновесие»?
3. Дайте определение понятию «компонент системы». В чем разница понятий «индивидуальное вещество» и «компонент системы»?
4. Дайте определение понятию «фаза».
5. Сформулируйте «правило фаз» Гиббса.
6. Какие типы твердых растворов вы знаете? В чем их различие?
7. Дать определение коноды. В каких областях диаграммы фазового равновесия можно провести коноду?
8. Что такое линия ликвидус и линия солидус?
9. Какое принципиальное отличие между понятиями конгруэнтное и инконгруэнтное плавление?
10. Что такое метастабильные фазовые диаграммы?
11. Что такое область гомогенности. Дальтонида и бертоллида. Чем они отличаются?
12. На каком принципе основано представление состава сплава в тройных системах?

Глава 2. Структурные дефекты в твердых телах

§ 1. Классификация дефектов в кристаллах

Реальные твердые тела (монокристаллические и поликристаллические) не бывают идеальными, а содержат так называемые структурные дефекты, типы, концентрация и поведение которых весьма многообразны и зависят от природы, условий получения материалов и характера внешних воздействий. Интерес к изучению этих дефектов и их ассоциаций обусловлен их существенным влиянием на структурно-чувствительные свойства, кинетику фазовых и структурных превращений, а также диффузионных процессов. Проблема физической природы дефектообразования и влияния дефектов на физико-химические свойства материалов является сегодня одной из центральных проблем физики твердого тела и физического материаловедения.

Дефекты кристаллического строения бывают самые разнообразные. Это и видимые искажения структуры, например, трещины макроскопического размера, внутренние плоские искажения, и дефекты структуры, различимые лишь с помощью микроскопов, дающих значительные увеличения исследуемых кристаллов. Поэтому необходимо классифицировать все встречающиеся дефекты кристаллической структуры по какому-нибудь признаку. Предлагались разные системы, например, по способу образования дефектов:

— *химические* — примесные атомы, введенные в кристалл при его выращивании, диффузии с поверхности или при ионной имплантации, а также за счет трансмутации при захвате атомами медленных нейтронов;

— *термические* — дефекты, возникающие в результате нагрева кристалла с последующей его закалкой;

— *деформационные* — дефекты, возникающие под действием пластической деформации кристаллов;

— *радиационные* — образующиеся в кристаллах при их облучении быстрыми электронами, нейтронами, γ -лучами, ускоренными ионами.

Однако наиболее удачной и универсальной системой классификации дефектов кристаллического строения является классификация по геометрическому принципу — по числу измерений, в которых дефект имеет макроскопические размеры, т. е. превышающие параметр решетки a . Поскольку искажения кристаллической структуры начинаются с изменения положения отдельных атомов, занимающих нерегулярные позиции, то, значит, параметр решетки (кратчайшее межатомное расстояние, или атомный размер) может являться той единицей измерения, сравнивая с которой размеры дефекта вдоль одного из трех направлений (x, y, z), можно отнести их к одному из следующих типов [14]:

1) *нульмерные, или точечные дефекты* — дефекты, размеры которых во всех трех направлениях сравнимы с межатомным параметром a ;

2) *одномерные, или линейные дефекты* — дефекты, у которых один из размеров существенно больше a , а два других сравнимы с параметром решетки;

3) *двумерные, или плоские дефекты*, т. е. несовершенства кристаллического строения, у которых два размера существенно превышают параметр решетки;

4) *трехмерные, или объемные дефекты*, т. е. несовершенства, у которых все три размера существенно больше межатомного параметра a .

Дислокации являются особым типом несовершенств в решетке, резко отличным по своей природе от других, в том числе и линейных, несовершенств. В настоящее время с использованием теории дислокаций рассматриваются многие процессы, протекающие в кристаллах, такие, как пластическая деформация, кристаллизация из расплава, фазовые и структурные превращения в твердом состоянии и многие другие [14].

§ 2. Точечные дефекты

2.1. Типы точечных дефектов и механизмы их образования.

К точечным дефектам относятся искажения структуры, имеющие все три размера, сравнимые с межатомным параметром решетки. Точечные дефекты могут быть *собственными дефектами* кристалла и *примесными*.

Важной особенностью точечных дефектов в веществах с ковалентной и ионной связью, существенно влияющей на их поведение, является то, что они могут находиться в электрически нейтральном или ионизованном состоянии. Электрически активные (ионизованные) дефекты могут быть акцепторами (захватывают электрон) или донорами (отдают электрон) [18].

К собственным дефектам относятся *вакансии, междоузельные атомы, антиструктурные дефекты* и *мелкие кластеры точечных дефектов (ассоциации)*.

Вакансии — это отсутствие атома в узле кристаллической решетки (рис. 2.1).

Для обозначения типа точечных дефектов используют определенную систему символов. Наиболее общепринятыми являются символы, состоящие из заглавной буквы и двух индексов: верхнего и нижнего. Заглавная буква означает тип дефекта, индекс внизу — его местоположение, индекс сверху — его электрическое состояние.

Для элементарного вещества A символы вакансий V_A (или V_A^*), V_A^- , V_A^+ означают нейтральную, акцепторную и донорную вакансии соответственно, V_A^{2-} — акцепторную дважды ионизованную вакансию. Применительно к соединению типа AB символы V_A , V_A^- , V_B и V_B^+ — нейтральную и акцепторную вакансии в подрешетке A , нейтральную и донорную вакансии в подрешетке B соответственно.

Вакансия возникает, если атом, расположенный в слое, прилегающем к поверхности или к дислокации, переходит на поверхность или в дислокацию. Освободившийся узел и есть вакансия. Такой дефект, представляющий собой

вакансию и атом на поверхности или в дислокации, называют *дефектом Шоттки* (рис. 2.1) [6].

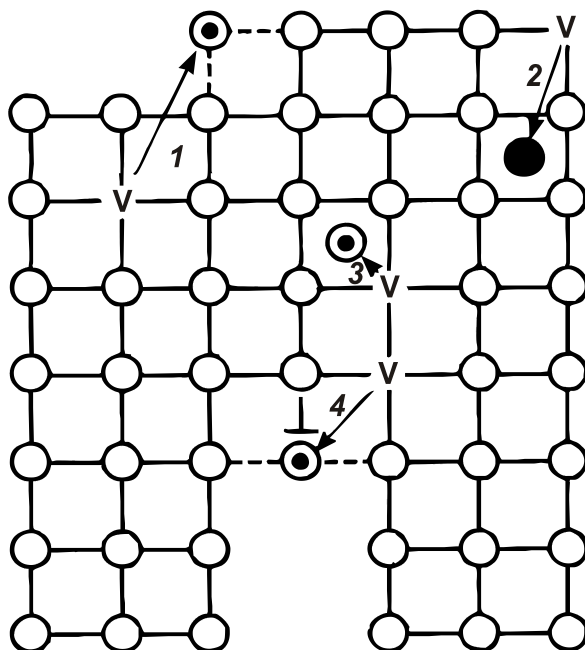


Рис. 2.1. Схема образования различных точечных дефектов: 1 — образование дефекта Шоттки за счет ухода атома на поверхность; 2 — образование межузельного атома за счет ухода атома с поверхности; 3 — образование дефекта Френкеля; 4 — образование дефекта Шоттки за счет ухода атома в дислокацию; V — вакансия; \odot — атом в новом положении; \bullet — межузельный атом

Образование вакансий сопровождается возникновением вокруг них упругих локальных напряжений растяжения. Релаксация этих напряжений приводит к смещению атомов, окружающих вакансию, в направлении ее центра (рис. 2.2). При этом возникают локальные искажения решетки (микронапряжения) и уменьшается эффективный радиус вакансии. Расчеты показывают, что в алмазоподобных решетках эффективный радиус вакансии составляет примерно 0,8 ковалентного радиуса атома; в решетках с металлическими связями он меньше (примерно 0,5—0,6 радиуса атома). Поэтому вакансии приводят к уменьшению среднего периода решетки так же, как примеси замещения, атомный радиус которых меньше, чем у матрицы.

Межузельные атомы — это такие образования в кристалле, когда около заполненного узла кристаллической решетки располагается лишний атом (рис. 2.1). Этот лишний атом может образовывать с узельным атомом

различные конфигурации. Нейтральный атом A в междоузлии обозначают через A_i (или A_i^*), донорный — A_i^+ , дважды ионизованный — A_i^{2+} . Если необходимо подчеркнуть, какое междоузлие занято, например тетраэдрическое или октаэдрическое, применяют символы A_4 или A_6 соответственно. Символом V_i пользуются, если нужно обозначить свободное междоузлие.

В чистом виде межузельный атом образуется, если в междоузлие переходит атом из поверхностного слоя. Если же в междоузлие переходит атом в объеме кристалла, то образуется **пара Френкеля** — «вакансия + межузельный атом», связанные упругими силами. Если вакансия и межузельный атом удалены друг от друга на несколько межатомных расстояний ($\geq 6-10$), их упругим взаимодействием можно пренебречь: они перестают быть парой Френкеля (см. рис. 2.1).

Межузельный атом также вызывает локальные упругие искажения (микронапряжения) за счет симметричного смещения окружающих атомов в направлении от центра межузельного атома, т. е. наблюдается эффект сжатия, противоположный по знаку эффекту, вызываемому вакансией. В результате наличие межузельных атомов приводит к увеличению среднего периода решетки. В веществах с алмазоподобной решеткой эффект от увеличения периода решетки собственным межузельным атомом больше, чем эффект от уменьшения периода решетки вакансией. Потому образование дефекта Френкеля сопровождается небольшим увеличением периода решетки матрицы. Это важно учитывать при изучении природы точечных дефектов в полупроводниках.

Антиструктурным дефектом называют точечный дефект, встречающийся в соединениях, когда атом одного из компонентов соединения, например A , занимает узел не в своей подрешетке, а в подрешетке другого компонента соединения — B (его символ A_B) [2].

Атомы примесей вызывают упругие смещения окружающих атомов матрицы (см. рис. 2.2) потому, что их размеры всегда отличаются от размеров атомов матрицы (при растворении по принципу замещения) или междоузлия, в

которое они внедряются (при растворении по принципу внедрения). Поэтому средний период решетки матрицы в случае растворов внедрения всегда увеличивается с повышением концентрации примеси. В случае растворов замещения он увеличивается, если радиус атома примеси $R_{\text{пр}}$ больше радиуса атома матрицы $R_{\text{матр}}$, и уменьшается, если $R_{\text{пр}}$ меньше $R_{\text{матр}}$. Обозначают атом примеси в общем случае символом F , а в конкретных случаях — соответствующим химическим символом. Символы F_A^* и F_A^- ; F_B^* и F_B^+ ; F_i^* означают соответственно нейтральный и ионизованный (акцептор) атом примеси в позиции атома матрицы A , нейтральный и ионизованный (донор) атом примеси в позиции атома матрицы B , нейтральный атом примеси в междоузлии.

2.2. Термодинамика точечных дефектов.

Точечные дефекты повышают энергию кристалла, так как на образование каждого дефекта затрачивается определенная энергия. Упругая деформация обуславливает очень малую долю энергии образования вакансии, так как смещения ионов не превышают 1% и соответствующая им энергия деформации составляет десятые доли эВ. При образовании межузельного атома смещения соседних ионов могут достигать 20% от межатомного расстояния, а соответствующая им энергия упругой деформации решетки — нескольких эВ. Основная доля образования точечного дефекта связана с нарушением периодичности атомной структуры и сил связи между атомами. Точечный дефект в металле взаимодействует со всем электронным газом. Удаление положительного иона из узла равносильно внесению точечного отрицательного заряда; от этого заряда отталкиваются электроны проводимости, что вызывает повышение их энергии. Теоретические расчеты показывают, что энергия образования вакансии в ГЦК решетке меди составляет около 1 эВ, а межузельного атома — от 2,5 до 3,5 эВ [6].

Несмотря на увеличение энергии кристалла при образовании собственных точечных дефектов, они могут находиться в термодинамическом

равновесии в решетке, так как их образование приводит к росту энтропии. При повышенных температурах рост энтропийного члена TS свободной энергии $F = U - TS$ из-за образования точечных дефектов компенсирует рост полной энергии кристалла U , и свободная энергия оказывается минимальной.

Равновесная концентрация вакансий:

$$\frac{n}{N} = \exp \frac{-E_0}{kT}$$

где E_0 — энергия образования одной вакансии, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Эта же формула справедлива для межузельных атомов. Формула показывает, что концентрация вакансий должна сильно зависеть от температуры. Формула для расчета проста, но точные количественные значения можно получить, только зная величину энергии образования дефекта. Рассчитать же теоретически эту величину весьма трудно, поэтому приходится довольствоваться лишь приближенными оценками.

Так как энергия образования дефекта входит в показатель степени, то это различие обуславливает громадную разницу в концентрации вакансий и межузельных атомов. Так, при 1000°C в меди концентрация межузельных атомов составляет всего лишь 10^{-39} , что на 35 порядков меньше концентрации вакансий при этой температуре. В плотных упаковках, какие характерны для большинства металлов, очень трудно образовываться межузельным атомам, и вакансии в таких кристаллах являются основными точечными дефектами (не считая примесных атомов).

Термодинамически равновесные точечные дефекты — такие дефекты, при наличии которых энергия системы меньше, чем в их отсутствие. Это уменьшение осуществляется за счет увеличения энтропии. Термодинамически равновесными могут быть только дефекты, энергия (энтальпия) образования которых может быть обеспечена флуктуациями тепловой энергии системы. (Важный вопрос об энергии миграции вакансий рассмотрен в разделе о диффузии).

В ионных кристаллах $E_S < E_F$ (см. табл. 2.1) и следовательно, создание дефектов Шоттки более энергетически выгодно, чем дефектов Френкеля, но только для термодинамически равновесных условий. В неравновесных условиях (например, низкотемпературное облучение) легко создаются условия, при которых число френкелевских дефектов значительно больше.

Таблица 2.1.

Энергии образования дефектов Шоттки и Френкеля в ионных кристаллах (в эВ) [6]

Кристалл	Энергии образования дефектов Шоттки E_S	Энергии образования дефектов Френкеля E_F
NaF	2,49	3,53
NaCl	2,26	2,88
NaBr	2,11	2,56
KF	1,92	4,27
KCl	2,20	3,46
KBr	2,13	3,16
KI	2,00	2,73
RbF	1,69	4,70
RbCl	2,05	3,71
RbBr	2,03	3,35
RbI	1,94	2,70

2.3. Ионизация точечных дефектов.

В отличие от металлов, в полупроводниках и диэлектриках точечные дефекты часто переходят в полностью или частично ионизованное (электрически активное) состояние. В результате эти точечные дефекты становятся поставщиками носителей заряда и создают в запрещенной зоне дополнительные энергетические уровни. Подобные уровни играют роль эффективных центров рекомбинации, снижающих время жизни неравновесных носителей заряда. Они также могут изменять концентрацию носителей вследствие образования комплексов с ионами примесей [2].

Однозначные представления о механизме ионизации, положении и числе энергетических уровней, создаваемых различными собственными

точечными дефектами и комплексами, во многих материалах еще отсутствуют. Это может быть связано с тем, что в реальных кристаллах дефекты, как правило, присутствуют не в чистом виде, а в виде разнообразных комплексов, в состав которых входят собственные точечные дефекты и разные примеси, конкретные зарядовые состояния которых зависят от многих факторов. Простейшая схема ионизации вакансий сводится к тому, что их наличие приводит к образованию *оборванных связей*. Если при отсутствии вакансий каждый атом отдает на связь с каждым соседним атомом по одному электрону, в результате чего и возникают парные связи, то при наличии вакансии у окружающих атомов возникает дефицит электрона для образования парной связи.

Стабильными зарядовыми состояниями вакансии в кремнии *p*-типа проводимости являются V^{2+} и V^+ , а в сильнолегированном кремнии *n*-типа — V^{2-} , т. е. в кремнии, легированном акцепторной примесью, вакансия ведет себя как донор, а в легированном донорной примесью — как акцептор.

Ниже приведены реакции ионизации точечных несовершенств (общий случай).

Уравнение реакции образования акцепторной вакансии имеет следующий вид:



где h — дырка в валентной зоне, образовавшаяся за счет захвата вакансией электрона; E_a — энергия ионизации акцепторного уровня, вносимого в запрещенную зону акцепторной вакансией.

Константа равновесия такой реакции $K_V' = [V_A^-]p/[V_A^*]$. Поскольку для данного вещества при данной температуре количество неионизованных вакансий $[V_A^*]$ есть величина постоянная, то

$$K_{V^-} = [V_A^-]p \quad (2.2)$$

Аналогично для случая образования донорных вакансий имеем

$$K_{V^+} = [V_A^+]n \quad (2.3)$$

Таким образом, в отличие от неионизованных вакансий и точечных дефектов вообще, постоянной величиной (константой) в случае ионизованных вакансий при данной температуре является не их концентрация, а произведение концентраций одинаково заряженных несовершенств.

Ясно, что вероятность наличия ионизованных дефектов тем больше, чем меньше энергия ионизации соответствующего уровня: для V^- — чем ближе уровень к потолку валентной зоны, для V^+ — чем ближе он к дну зоны проводимости.

Значения энергии ионизации донорного уровня E_D (от дна зоны проводимости) для моновакансий в Si и Ge составляют 0,15—0,30 и 0,50—0,75 эВ соответственно. Поэтому в германии при относительно низких температурах практически преобладают заряженные вакансии, тогда как в кремнии при низких температурах вакансии в основном нейтральны. Вблизи 1000 °С концентрации заряженных и нейтральных вакансий в Si и Ge примерно равны, и только при температурах выше 1200 °С преобладают заряженные вакансии.

Данные об электрическом поведении собственных межузельных атомов в кремнии и германии сводятся к следующему.

Собственные межузельные атомы могут находиться в разных зарядовых состояниях — нейтральном i^* , акцепторном i^- и донорном i^+ . Создаваемый ими глубокий донорный уровень расположен в нижней части запрещенной зоны. Так, в кремнии глубокий донорный уровень i^+ находится на ~0,4 эВ выше потолка валентной зоны, а акцепторный — на 0,4 эВ ниже дна зоны проводимости, но размещение крупных акцепторных атомов в междоузлии затруднено из-за вызываемых ими искажений в кристаллической решетке [2].

К точечным дефектам в полупроводниках часто относят также носители заряда, участвующие в электропроводности — электроны и дырки.

Таким образом, в элементарном нелегированном полупроводнике в общем случае могут присутствовать, как минимум, шесть собственных видов точечных дефектов, если принять, что ионизованные вакансии могут быть

только единожды ионизованными акцепторами, а межузельные атомы (из размерных соображений) соответственно — донорами. Это V_A^* , V_A^- , V_i^* , V_i^+ , e и h .

2.4. Особенности точечных несовершенств в соединениях

Набор возможных типов собственных точечных дефектов в соединениях, даже строго стехиометрического состава, значительно шире, чем в элементарных веществах. При отклонении же состава от стехиометрического в пределах области гомогенности появляются дополнительные типы собственных точечных дефектов уже не термического, а кристаллохимического происхождения, но они также являются термодинамически равновесными [2].

В соединениях стехиометрического состава кроме вакансий и межузельных атомов, как это наблюдается в элементарных веществах, могут встречаться еще и антиструктурные дефекты, но в виде парных комбинаций одиночных дефектов. В противном случае произойдет отклонение от стехиометрического состава.

Парные комбинации образуют девять основных типов собственного атомного разупорядочения, в том числе три симметричных и шесть асимметричных. Симметричные комбинации включают по паре дефектов одного типа:

- 1) разупорядочение по Шоттки, состоящее из пары вакансий $V_A + V_B$;
- 2) межузельное разупорядочение — $A_i + B_i$;
- 3) антиструктурное разупорядочение — $A_B + B_A$.

Асимметричные комбинации представляют собой пары несовершенств разных типов, но таких, при которых также сохраняется стехиометрическое соотношение компонентов соединения. К ним относятся комбинации следующих типов:

4) 1 и 2 ($V_A + A_i$);	7) 2 и 3 ($B_i + A_B$);
5) 1 и 2 ($V_B + B_i$);	8) 1 и 3 ($V_A + A_B$);
6) 2 и 3 ($A_i + B_A$)	9) 1 и 3 ($V_B + B_A$).

При отклонении от стехиометрии к перечисленным вариантам добавляются еще три возможных сочетания уже непарных несовершенств. Так, при отклонении в сторону избытка A сверхстехиометрические атомы могут располагаться либо в междоузлиях A_i (раствор внедрения), либо в узлах подрешетки $B - A_B$ (раствор замещения), либо в узлах своей подрешетки, но при одновременном образовании вакансий в подрешетке (раствор вычитания).

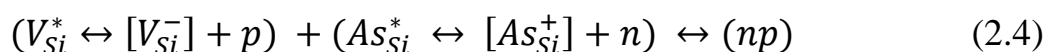
Возможен и четвертый более сложный случай: когда часть избыточного компонента растворяется по одному типу (например, внедрения), а другая — по-другому (например, вычитания). Это случай наложения (суперпозиции) двух типов твердых растворов.

Какие из несовершенств реализуются в конкретном случае, зависит от термодинамических параметров — энтальпии и энтропии их образования [2].

2.5. Влияние легирующих примесей на концентрацию и тип собственных точечных дефектов

Такое влияние играет важную практическую роль. Однако прогнозирование этого влияния затруднено и не всегда однозначно вследствие того, что оно осуществляется с учетом нескольких факторов, действующих часто в противоположных направлениях. Рассмотрим наиболее важные из них.

Обменное взаимодействие между носителями заряда, созданными примесными и собственными точечными дефектами — так называемое электронно-дырочное равновесие. При наличии акцепторных вакансий и ионизированной донорной примеси (например, мышьяка в кремнии) происходит частичная аннигиляция электронов и дырок (образование электронно-дырочных пар):



где (np) — концентрация недиссоциированных электронно-дырочных пар, тем большая, чем больше концентрация электронов и дырок и вероятность их встречи.

В этом случае оба равновесия в соответствии с принципом Ле-Шателье смещаются вправо, т. е. растет концентрация ионизованных вакансий и ионизованной примеси (электронно-дырочных пар). При наличии примеси другого знака соответствующим образом поменяется и направление изменения концентрации вакансий.

Такой ход рассуждения справедлив и в отношении ионизованных межузельных атомов.

Изменение энергии (энтальпии) образования вакансий за счет изменения знака и энергии микронапряжений, созданных в решетке матрицы атомами примеси. Растворенные атомы примеси, как отмечалось выше, создают в решетке матрицы локальные упругие микронапряжения вследствие разницы атомных радиусов примеси и матрицы. При $R_{np} > R_{матр}$ вокруг атомов примеси возникают сжимающие напряжения. Выделения из раствора должны уменьшать ΔH_V и соответственно увеличивать равновесную концентрацию вакансий и уменьшать концентрацию межузельных атомов. При $R_{np} < R_{матр}$ наблюдается обратный эффект.

Образование твердых растворов неизовалентных соединений и требование электронейтральности. Характерным примером роли этого фактора являются твердые растворы на основе ионных соединений, используемые, в частности, в качестве твердых электролитов.

При образовании твердых растворов между соединениями, характеризуемыми формулами AB и CB_2 (например, $NaCl$ и $CaCl_2$) или AB_2 и CB (в частности, ZrO_2 и CaO) и т. д., возможно возникновение твердых растворов разных типов.

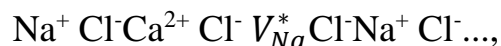
Рассмотрим в качестве конкретного примера легирование $NaCl$ молекулами $CaCl_2$. При этом двухвалентный Ca^{2+} замещает одновалентный Na^+ , один ион хлора Cl^- хлористого кальция — ион каменной соли. Второй ион Cl^- хлористого кальция может разместиться либо в междоузлии, либо заместить второй ион хлора каменной соли, но при этом неизбежно образование вакансии натрия.

Первый вариант энергетически маловероятен, так как в плотноупакованной решетке NaCl внедрение в междоузлие иона Cl⁻ больших размеров вызовет значительные искажения. Поэтому реализуется второй, энергетически более выгодный вариант.

Схематически это можно представить следующим образом: вместо расположения



возникает



т. е. для соблюдения электронейтральности на каждую растворенную молекулу CaCl₂ возникнет одна нейтральная вакансия натрия.

В рассмотренном случае происходит суперпозиция двух типов твердых растворов: замещения и вычитания. При этом твердый раствор может содержать 15—20 % и более молекул CaCl₂ и, следовательно, такое же количество вакансий в подрешетке хлора (аниона), т. е. 10^{20} — 10^{21} см⁻³.

При приложении электрического напряжения в таком сплаве ток будет реализоваться преимущественно в результате перемещения ионов в той подрешетке, которая содержит вакансии, т. е. в подрешетке Na. Вклад электронов и дырок (в зоне проводимости и валентной зоне соответственно), концентрация которых в этих диэлектрических соединениях составляет 10^{16} — 10^{17} см⁻³, будет незначителен [2].

2.6. Ассоциации точечных дефектов (комплексы)

Состояние реального кристалла, в который внешним воздействием (см. ниже) были введены точечные дефекты, является возбужденным и термодинамически неравновесным. Переход в равновесное состояние, содержащее только термодинамически равновесную часть точечных дефектов, практически удается реализовать крайне редко, как правило, только частично, через ряд промежуточных метастабильных состояний, энергия которых меньше возбужденного, но больше идеального.

Вариантов метастабильных состояний много. Какое из них реализуется, зависит от состава, условий последующей обработки и других факторов.

Одно из наиболее распространенных метастабильных состояний связано с образованием ассоциаций точечных дефектов (комплексов), энергия которых меньше суммы энергий одиночных дефектов, из которых сформирован данный ассоциат. При этом значение энтропии образования такого ассоциата тем больше, чем выше температура, причем значение энтропии выше в случае образования ассоциата из одиночных дефектов.

Наиболее важными движущими силами образования ассоциатов (кроме случая, когда они являются продуктами предраспадных процессов в пересыщенных твердых растворах) являются следующие:

- 1) упругое взаимодействие, вызванное разностью размеров атомов, входящих в дефекты, и атомов матрицы или размеров разных взаимодействующих дефектов;
- 2) кулоновское взаимодействие ионизованных дефектов разного знака между собой, а также с носителями заряда (электронами, дырками);
- 3) химическое взаимодействие точечных дефектов, характеризующихся высоким химическим сродством.

Упругое взаимодействие более слабое по абсолютной величине и менее дальнедействующее, чем другие. Оно убывает пропорционально $1/r^2$, а кулоновское — пропорционально $1/r$, где r — расстояние между взаимодействующими частицами.

Реакцию образования ассоциатов (комплексов) можно записать как



Константа этой реакции равна

$$K = \frac{[A_nB_m]}{[A]^n[B]^m} = c \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right), \quad (2.6)$$

где $c = \text{const}$.

Значения K и, следовательно, правой части уравнения являются для данных условий константой. Из этого вытекает, что концентрация комплексов

$[A_nB_m]$ тем больше, чем выше концентрация одиночных компонентов комплекса в соответствующей степени. Физический смысл этого заключается в том, что чем выше концентрация одиночных атомов (дефектов), тем больше вероятность их встречи.

Комплексы могут быть нейтральными или ионизованными, что существенно влияет на их свойства. Комплексы принято обозначать следующим образом: это взятые в круглые скобки символы компонентов комплекса с указанием их исходной электрической активности и активности комплекса.

Многие часто встречающиеся комплексы получили название «центров». Их обозначают определенными буквами, однако универсального подхода здесь нет, и поэтому в литературе иногда разные по природе комплексы в полупроводниках и диэлектриках обозначаются одинаковыми буквами.

Типичным комплексом в кремнии, обозначаемым в литературе как А-центр, является комплекс, образованный акцепторной вакансией и нейтральным межузельным кислородом: $(V\cdot O^*)$.

Особый интерес представляют комплексы в щелочно-галоидных соединениях с участием электронов. С таким случаем связано формирование центров окраски — F -центров (Farbzentrum). В этих кристаллах F -центры возникают в результате локализации электрона вблизи вакантного анионного узла (Таблица 2.2). В щелочно-галоидных кристаллах F -центр является простейшим из целого ряда других типов центров, для которых, как и для F -центра, характерно объединение вакантных узлов с захваченными ими электронами. Оптическое поглощение F -центра обусловлено электрическим дипольным переходом этого центра в предельное возбужденное состояние.

Такие центры формируются в щелочно-галоидных кристаллах под воздействием рентгеновских или γ -лучей, или света соответствующей области собственного поглощения. F -центры, возникающие при фотохимическом образовании, разрушаются при нагревании, как разрушается и большинство комплексов вообще.

Кроме F -центров к электронным центрам окрашивания относится еще целый ряд дефектов, характеристики и схематические изображения которых приведены в таблице 2.2. Наряду с электронами, на дефектах решетки могут локализоваться дырки. Вследствие этого, наряду с электронными, выделяют еще и дырочные центры поглощения (табл.2.2, продолжение). Наиболее известным дырочным центром является V_k -центр. Считается, что в идеальном щелочно-галогидном кристалле дырка может быть захвачена любым ионом галогена и таким образом образуется V_k -центр [6].

Электронные центры могут при известных условиях отдать избыточный электрон, а дырочные - принять, следовательно, электронные центры являются донорами электронов, а дырочные - акцепторами.

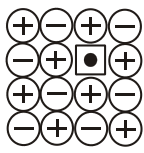
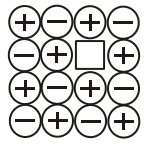
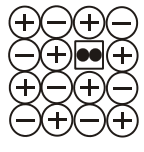
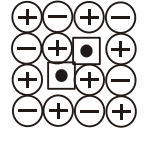
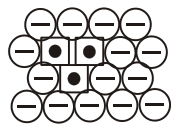
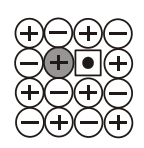
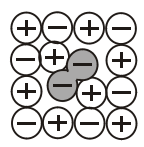
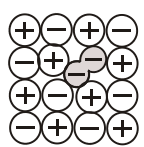
Центром люминесценции называют такой дефект, в котором при переходе его электронной или колебательной подсистемы из возбужденного состояния в основное энергия выделяется в виде фотона. В принципе, все центры окраски, в которых поглощение обусловлено электронными переходами, могут быть центрами люминесценции, так как переходы с возбужденного уровня на основной (люминесценция) разрешены в той же мере, что и с основного уровня на возбужденный (поглощение). Отсутствие люминесценции при электронных переходах в некоторых центрах окраски обусловлено внутрицентровым и/или внецентровым тушением.

Электроны и дырки, образующиеся в процессе генерации, испытывают кулоновское взаимодействие. Это взаимодействие приводит к тому, что неравновесные электроны и дырки следует рассматривать в координатном пространстве как связанную электронно-дырочную пару – экситон.

Экситон – это квазичастица, возникающая при бестоковых возбуждениях в полупроводниках и диэлектриках.

В зависимости от характера связи существует два типа экситонов.

Обозначения и модели некоторых электронных центров окраски в ионных кристаллах.

Обозначение	Модель дефекта	Схема дефекта
F	Электрон локализован на анионной вакансии	
F^+ или α	Незаряженная анионная вакансия	
F^- или F'	Анионная вакансия, захватившая два электрона	
F^2 или M	Спаренные F-центры, каждый из которых входит во вторую координационную сферу	
R	Состоит из трех F-центров, т.е. представляет собой группу из трех анионных вакансий, расположенных в плоскости (111) структуры типа NaCl, и трех электронов, связанных с этой группой. (Плоскость (111), содержащая R-центр, заключена между плоскостями, состоящими из положительных ионов)	
F_A	В ближайшем окружении F-центра один из катионов основы замещен примесным ионом щелочного металла	
V_k	Образуется парой отрицательных ионов, захватившей дырку, и напоминает, в устойчивом состоянии, отрицательный ион молекулы галогена. В кристалле NaCl V_k -центр подобен иону Cl_2^- .	
H	Один из анионных узлов решетки занят молекулярными ионами Cl_2^- , ориентированным вдоль направления (110)	

- 1) свободные экситоны большого радиуса - *экситоны Ванье–Мотта*, характерные размеры которых достигают десятков межатомных расстояний.
- 2) связанные экситоны малого радиуса - *экситоны Френкеля* - размеры которых не превышают одного межатомного расстояния.

Если экситон локализуется вокруг V_k -центра ($V_k + e^-$), формируется автолокализованный экситон. Такие экситоны носят название *on-center экситоны*. При преобразовании V_k -центра в H -центр, электрон локализуется на анионной вакансии с образованием F -центра. Такие $F-H$ пары называются *off-center экситонами*.

2.7. Источники образования точечных несовершенств

К основным процессам и явлениям, вызывающим формирование точечных дефектов, относятся следующие:

1. Нагрев на высокие температуры (образующиеся при этом точечные дефекты называют термическими или тепловыми). Дефекты являются в этом случае термодинамически равновесными.
2. Отклонение состава соединений от стехиометрического.
3. Радиационное воздействие.
4. Пластическая деформация (пересечение движущихся дислокаций) и отжиг, вызывающий образование комплексов точечных дефектов.
5. Встречная диффузия с разными парциальными коэффициентами диффузии (так называемый эффект Киркендалла).

При охлаждении равновесные при высоких температурах точечные дефекты становятся неравновесными, а раствор пересыщенным. В зависимости от наличия или отсутствия стоков (дислокации, малоугловые границы и т.п.) эти точечные несовершенства ведут себя различно. Такой случай особенно характерен для кристаллов с ковалентными связями.

Возникающие при высоких температурах точечные дефекты представляют собой не только вакансии, но включают и собственные

межузельные атомы. В процессе охлаждения пересыщенность раствора вакансиями и особенно междузельными атомами и его распад играют в полупроводниках очень важную роль.

Вообще, влияние точечных дефектов на свойства материалов весьма велико. Наиболее заметно такие несовершенства влияют на электрофизические свойства. Ионизованные несовершенства изменяют концентрацию и знак носителей заряда, их подвижность, создают в запрещенной зоне дополнительные энергетические уровни — центры излучательной и безызлучательной рекомбинаций.

Роль вакансий как ускорителей процессов диффузии, фазовых превращений (распад пересыщенных твердых растворов, коагуляция дисперсных частиц второй фазы), процессов легирования крайне важна. Они повышают радиационную стойкость материала, ускоряют химико-термическую обработку, технологические процессы, связанные с диффузией [13].

§ 3. Линейные несовершенства (дислокации)

3.1. Типы дислокаций и их основные характеристики.

Под *дислокациями* понимают особый вид линейных несовершенств в кристаллической решетке, возникающих при нарушениях правильного чередования атомных плоскостей. Величина и характер этого нарушения, а также связанной с этим упругой энергии определяются *вектором Бюргерса*, физический смысл которого вытекает из понятия о так называемом контуре Бюргерса [15].

Вставим в решетку лишнюю полуплоскость ABCD (рис. 2.2, а), край этой полуплоскости DC и есть ось (линия) простейшей (краевой) дислокации. Вектор полной краевой дислокации является трансляционным вектором. Он равен

$$\mathbf{b} = na\langle uvw \rangle,$$

где a — период решетки; n — целое число; $\langle uvw \rangle$ — символ кристаллографического направления вектора Бюргера.

Проведем в одной из атомных плоскостей, перпендикулярных к оси дислокации, замкнутый контур A—B—C—D—A (рис. 2.2, б), начав его из произвольного узла A и откладывая против часовой стрелки определенное число межатомных расстояний.

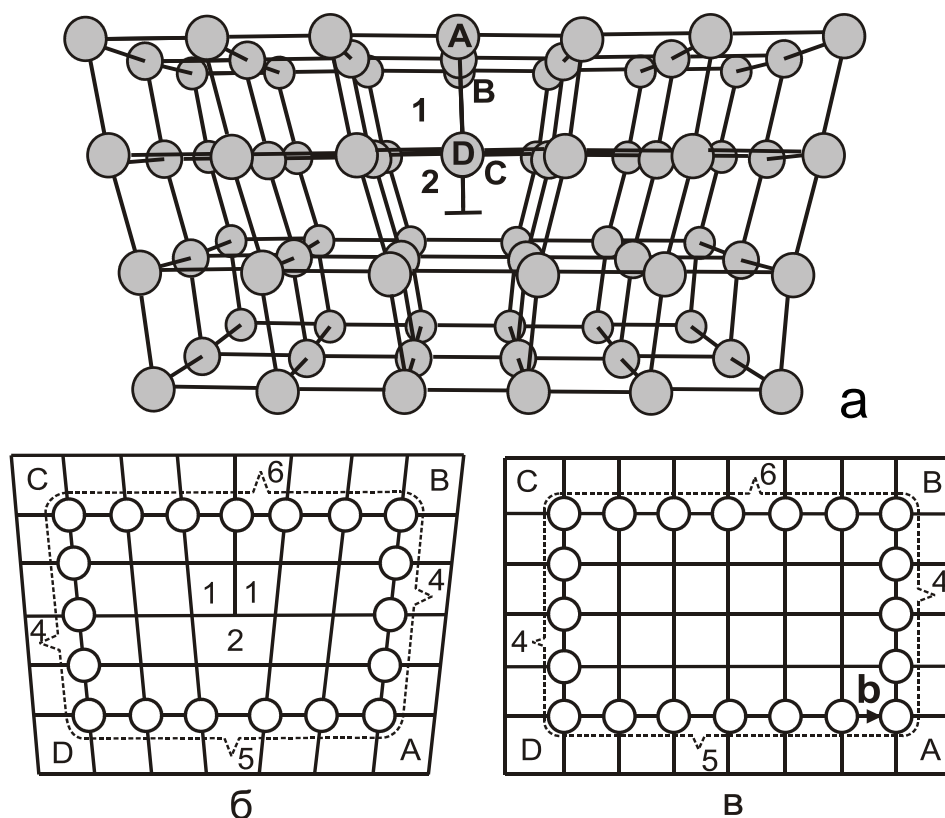


Рис. 2.2. Схематическое изображение краевой дислокации в простейшей кубической решетке (а), контур и вектор Бюргера краевой дислокации при наличии в решетке лишней полуплоскости (б) и без неё (в).

Если такой же контур, с таким же числом межатомных расстояний провести в решетке, не содержащей лишней полуплоскости, то контур окажется незамкнутым (рис. 2.2, в). Вектор EA, который нужно провести, чтобы замкнуть контур, и есть **вектор Бюргера** дислокации, а сам контур — **контур Бюргера**. В случае, когда вектор Бюргера перпендикулярен к линии дислокации, дислокацию называют **краевой** (см. рис. 2.2, а).

Понятие о дислокации было введено в 40-е годы XX в. Я. И. Френкелем и Тейлором для объяснения механизма процесса пластической деформации (сдвига) в кристалле. По их схеме, такой сдвиг в реальных условиях

осуществляется не одновременным перемещением одной части кристалла относительно другой (что требует скалывающих напряжений, на несколько порядков превышающих реально наблюдаемые), а последовательным, как бы эстафетным, перемещением атомных плоскостей в кристалле (рис. 2.3). Как видно из схемы, представленной на рис. 2.3, перемещение краевой дислокации через весь кристалл приводит к сдвигу части кристалла на одно межатомное расстояние. Вектор Бюргерса в этом случае служит мерой величины элементарного сдвига. Пластическая деформация в реальных условиях, приводящая к значительным смещениям, есть результат последовательного перемещения большого числа дислокаций.

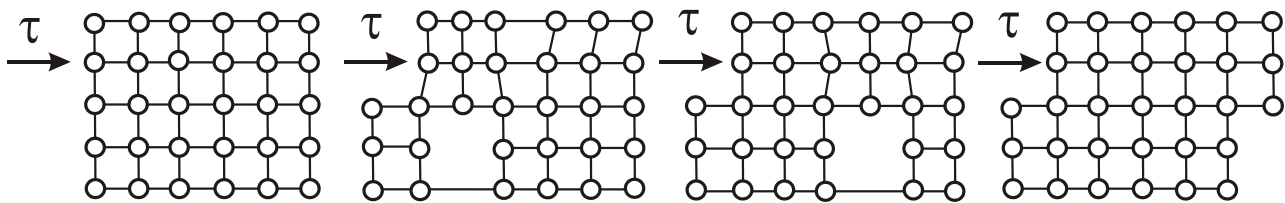


Рис. 2.3. Пластическая деформация как результат движения краевой дислокации

Если лишняя полуплоскость находится в верхней части кристалла, то дислокацию называют *положительной* и обозначают значком \perp , если в нижней части — отрицательной и обозначают знаком ∇ .

Другим важным типом дислокаций является винтовая дислокация. В отличие от краевой ось винтовой дислокации (линия AD на рис. 2.4, а) не перпендикулярна, а параллельна вектору Бюргерса, т. е. направлению сдвига. При наличии винтовой дислокации кристалл можно считать построенным из одной атомной плоскости, образующей винтовую поверхность вокруг линии дислокации. На рис. 2.4, б показано расположение атомов на винтовой поверхности $aAcdd'c'$, ближайшей к линии винтовой дислокации AD . Начальная стадия зарождения винтовой дислокации представлена на рис. 2.4, в.

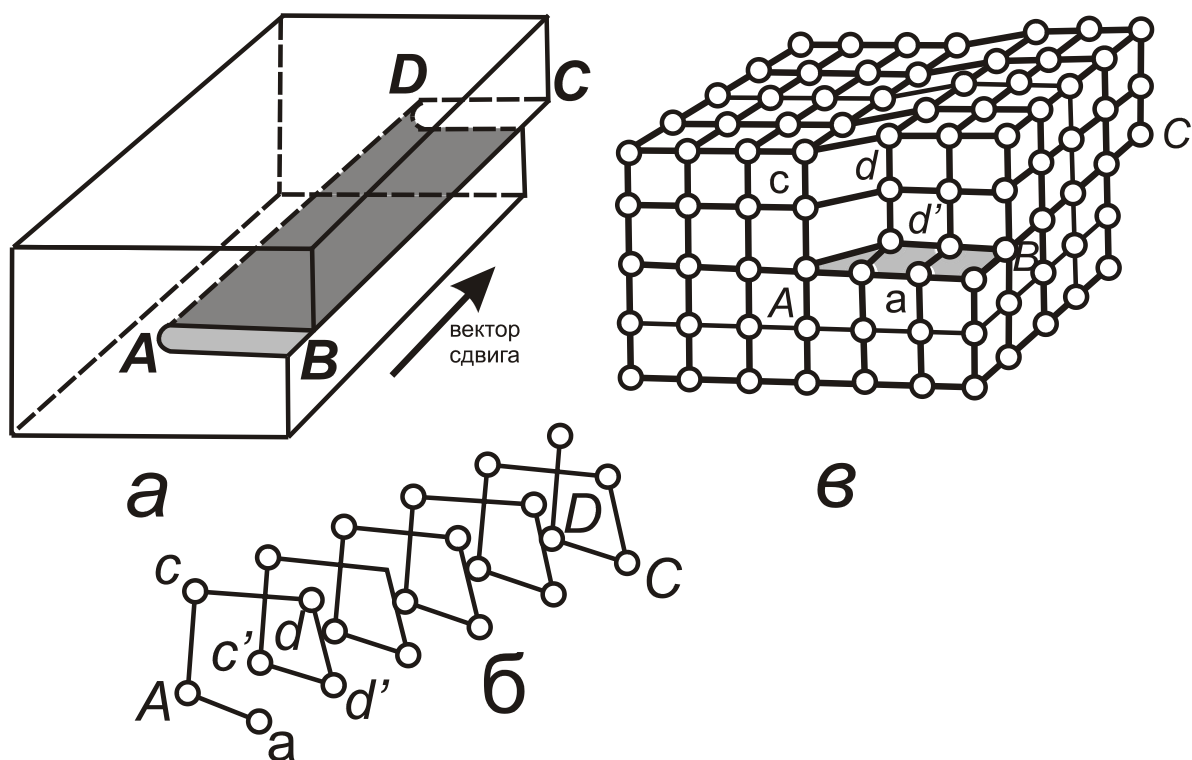


Рис. 2.4. Схема деформации скольжения винтовой дислокации.

Кроме углов между линией дислокации l и вектором Бюргерса b , равных 90° (краевая дислокация) и 0 (винтовая), возможны и другие углы, в частности 60° и др. **60-градусная дислокация** — третий важный тип дислокации в алмазной решетке.

Эти характеристики (l , b и угол между ними), лежащие в одной плоскости, являются важнейшими параметрами дислокаций. Так как в окрестности линии дислокации атомы смещены из положения равновесия, то дислокации окружены полем упругих напряжений. Краевая дислокация создает вокруг себя поле нормальных и касательных напряжений. Область над линией краевой дислокации (область 1 на рис. 2.2, а) испытывает напряжения сжатия, под ней (область 2 на рис. 2.2, а) — напряжения растяжения.

Вокруг винтовых дислокаций существует только поле сдвиговых (касательных) напряжений. Величина напряжений убывает обратно пропорционально расстоянию от линии дислокации. Интенсивность этого убывания зависит от характера химической связи, типа решетки и дислокации.

Величина упругой энергии, вызываемой дислокацией, пропорциональна квадрату вектора Бюргерса ($\sim b^2$).

Для краевой дислокации удельная (на единицу длины дислокации) упругая энергия равна

$$E_{\text{упр.кр.}} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\mu)} \ln\left(\frac{R}{R_0} - 1\right), \quad (2.7)$$

для винтовой

$$E_{\text{упр.винт.}} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{R_0} - 1\right) \quad (2.8)$$

где G – модуль сдвига, μ – коэффициент Пуассона, R – конечный радиус поля напряжений (размер кристалла, кристаллита); R_0 — радиус ядра дислокаций, $R_0 \sim (2\div 3)b$;

Таким образом, удельная упругая энергия винтовой дислокации примерно на 1/3 меньше, чем энергия краевой.

Выражения (2.7) и (2.8) получены, исходя из теории упругости для дисконтинуума. Их ограниченность вытекает из того, что для $R_0 \rightarrow 0$ (т. е. на линии дислокации) упругая энергия дислокации должна быть бесконечно большой, что лишено смысла. Из этого следует, что приведенные выражения неприменимы вблизи линии дислокации. Эта область составляет 3—4 межатомных расстояния, где истинное расположение атомов остается неясным. Трубку вокруг линии дислокации диаметром в несколько межатомных расстояний, в пределах которой неприменима теория упругости дисконтинуума, называют **ядром дислокации**.

По абсолютной величине линейная упругая энергия, приходящаяся на одну атомную плоскость, пересекаемую краевой дислокацией, равна нескольким электрон-вольтам (для германия ~ 7 эВ). Если учесть, что реальная длина дислокаций составляет, как минимум, десятки межплоскостных расстояний, то ясно, что энергия упругих искажений вокруг дислокации очень велика (десятки и сотни электрон-вольт). Поэтому даже под влиянием термических флуктуаций вблизи температуры плавления они не могут образоваться. Этим, а также пренебрежимо малым влиянием дислокаций на

энтропию объясняется, что дислокации всегда являются термодинамически неравновесными дефектами.

Упругие напряжения обуславливают в дислокациях линейное натяжение. Они создают движущую силу взаимодействия дислокаций — эффект самосогласования (формирование дислокационных сеток с уравновешенным линейным натяжением, притяжение, слияние, отталкивание), сокращая их протяженность и кривизну и, следовательно, уменьшая упругую энергию.

Взаимодействие краевых дислокаций, расположенных в параллельных плоскостях, определяется скалывающим напряжением $\tau_{x,y}$, которое создает каждая дислокация, воздействуя на другую дислокацию, лежащую в плоскости и направлении скольжения. Если две такие дислокации обладают одинаковым знаком (рис. 2.5, а), то

$$\tau_{x,y} = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\mu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}. \quad (2.9)$$

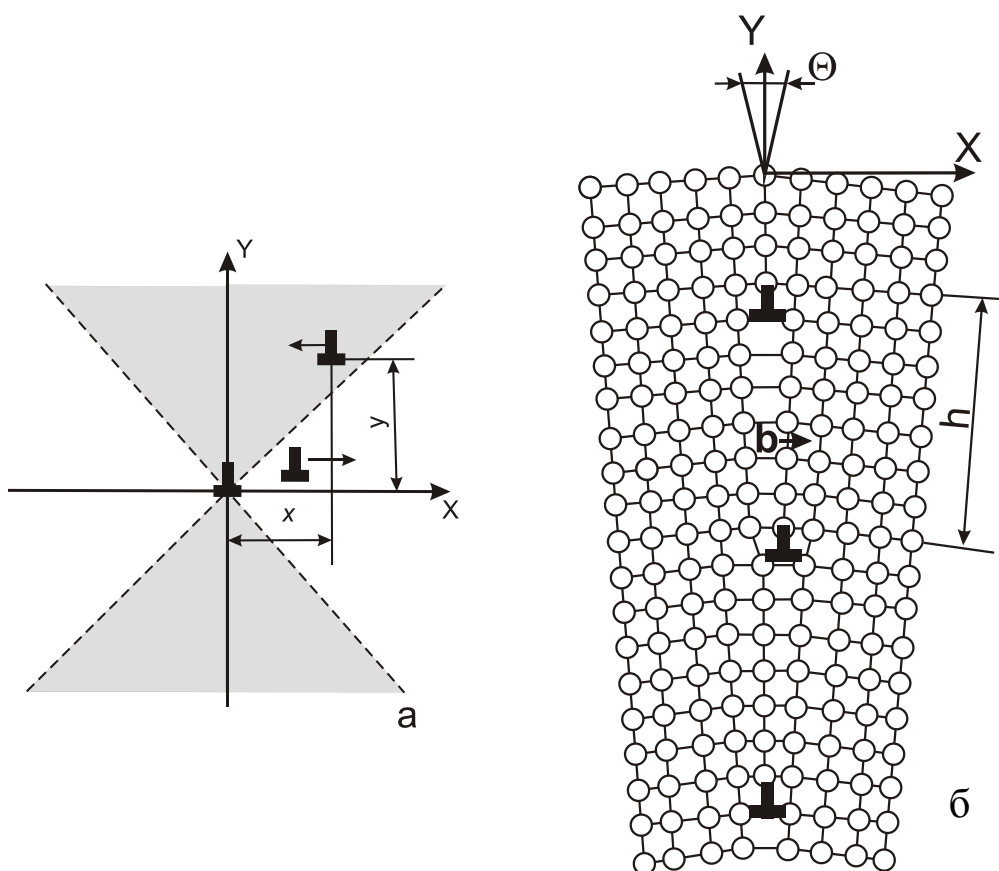


Рис. 2.5. Результат упругого взаимодействия краевых дислокаций одного знака, расположенных в параллельных плоскостях, (а) с образованием малоугловой дислокационной границы (б).

Из выражения (2.9) следует, что при $x = y$, когда дислокация расположена под углом 45° к данной дислокации, $\tau_{x,y} = 0$; при $x < y$ величина $\tau_{x,y} < 0$ и дислокации будут притягиваться; при $x > y$ $\tau_{x,y} > 0$ и дислокации должны отталкиваться. В результате дислокации, находящиеся в пределах заштрихованных конусов (см. рис. 2.5, а), располагаясь друг над другом, образуют малоугловые дислокационные границы (рис. 2.5, б). Энергия дислокации (упругие поля вокруг них) при этом ослабляется. Объясняется это тем, что вдоль такой малоугловой границы упругие напряжения от данной краевой дислокации ослабляются за счет напряжений противоположного знака от соседней дислокации. В итоге энергия малоугловой границы уменьшается.

Краевые дислокации одного знака, лежащие вне этих конусов, в том числе дислокации, расположенные в одной плоскости, под влиянием упругих напряжений будут отталкиваться от данной дислокации.

Винтовые дислокации, поля напряжений которых обладают симметрией вращения, ведут себя иначе. Винтовые дислокации одного знака всегда отталкиваются (независимо от расположения), разных знаков всегда притягиваются. Схема деформации скольжением винтовой дислокации будет показана ниже.

Суммарная энергия двух взаимно удаленных дислокаций пропорциональна $b_1^2 + b_2^2$, а при слиянии этих дислокаций — $(b_1 + b_2)^2$. Поэтому при $b_1^2 + b_2^2 > (b_1 + b_2)^2$ дислокации будут притягиваться и объединяться, при обратном неравенстве — отталкиваться. Эта закономерность известна как **критерий Франка**: реакция слияния дислокаций идет в таком направлении, чтобы квадрат суммы векторов Бюргерса дислокаций, образующихся при реакции, был меньше суммы квадратов векторов Бюргерса исходных дислокаций [2].

3.2. Движение дислокаций и барьеры Пайерлса

Важной характеристикой материала, связанной с движением дислокаций, являются напряжения — так называемые напряжения (или барьеры) Пайерлса.

Рассмотрим изменение сил, действующих на дислокацию при ее перемещении на вектор Бюргерса (рис. 2.6, а). В исходном положении силы отталкивания, испытываемые дислокацией со стороны соседних плоскостей, одинаковы и симметрично направлены в противоположные стороны. С началом перемещения дислокации из исходного положения 1 напряжение отталкивания увеличивается и достигает максимума, пройдя путь $d/4$, (где d — межплоскостное расстояние), и затем вновь уменьшается до минимума под влиянием сил притяжения при переходе в положение 1', равное $d/2$ (рис. 2.6, б). Процесс повторяется при переходе из положения 1' в положение 2. При этом полуплоскость 2 сместиться вправо в положение 2'. Такое циклическое изменение напряжения происходит в течение всего времени движения дислокации в решетке. Таким образом, при перемещении дислокации в решетке она испытывает периодические изменения тормозящих упругих напряжений, качественный характер которых показан на рис. 2.6, б. Образно говоря, дислокация при своем движении в кристалле испытывает как бы силы трения решетки.

Положение, соответствующее $E_{\Pi}=0$, называют **долиной потенциального рельефа**. Характер зависимости потенциальной энергии краевой дислокации E_{Π} от смещения из равновесного положения определяется типом химической связи и другими факторами. В первом приближении ее принято считать синусоидальной:

$$E_{\Pi} = \frac{G}{1-\mu} \exp\left(-\frac{2\pi}{1-\mu} \frac{d}{b}\right) \sin\left(2\pi \frac{x}{a}\right), \quad (2.10)$$

где b — вектор Бюргерса, равный трансляционному вектору в направлении перемещения дислокаций; x — текущая координата; $d/(1 - \mu)$ — ширина дислокации ω_D ; a — ближайшее межатомное расстояние в направлении движения дислокации.

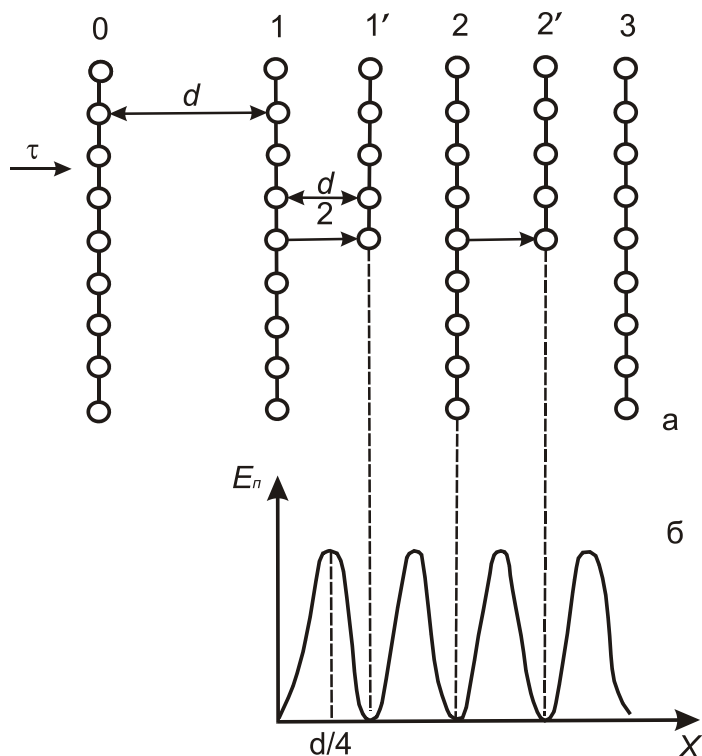


Рис. 2.6. Перемещение дислокации в решетке (а) и периодический характер изменения при этом ее потенциальной энергии E_p (трение решетки) (б). 0, 1, 2, 3 — исходные положения атомных плоскостей; 1', 2' — равновесные положения экстраполуплоскости

Максимальное (амплитудное) значение E_p и есть **напряжение Пайерлса** $\tau_{\text{п}}$ (**барьер Пайерлса**), впервые установившего это явление и зависимость

$$\tau_{\text{п}} = \frac{G}{1 - \mu} \exp\left(-\frac{2\pi d}{1 - \mu b}\right) = \frac{G}{1 - \mu} \exp\left(-\frac{2\pi\omega_D}{b}\right) \quad (2.11)$$

Чем меньше $\tau_{\text{п}}$, тем меньшая энергия необходима для движения дислокаций.

Каждая система скольжения характеризуется своим значением напряжения Пайерлса. Для того, чтобы дислокации двигались в данной системе скольжения, фактическое сдвиговое напряжение (приложенное) $\tau_{\text{пр}}$ должно быть больше напряжения Пайерлса ($\tau_{\text{пр}} > \tau_{\text{п}}$). Это означает, что при приложении к кристаллу (кристаллиту) сдвигового напряжения пластическая деформация

начнется раньше в той системе скольжения, в которой раньше, чем в других, $\tau_{пр}$ окажется выше напряжения Пайерлса [15].

Это поясняет рассмотренный ниже закон Шмида.

Пусть на слиток действует растягивающее напряжение σ (рис. 2.7, а). Пластическую деформацию может вызвать только тангенциальное напряжение τ . Если взять произвольную плоскость в слитке, наклоненную к σ под углом ψ , то тангенциальное напряжение в этой плоскости, равное $\tau_{пр}$ (приложенное), будет равно по Шмиду

$$\tau_{пр} = \sigma \cos\psi \cdot \cos\theta \quad (2.12)$$

где θ — угол между нормалью к рассматриваемой плоскости и осью растяжения.

Максимальное значение $\tau_{пр}^{\max}$ будет иметь место в плоскости, ориентированной под углом 45° к σ . В некристаллическом теле сдвиг начнется под этим углом. Но в кристаллическом слитке это произойдет только при условии, что в этой области $\tau_{п} > \tau_{кр}$ ($\tau_{кр}$ — критическое напряжение сдвига).

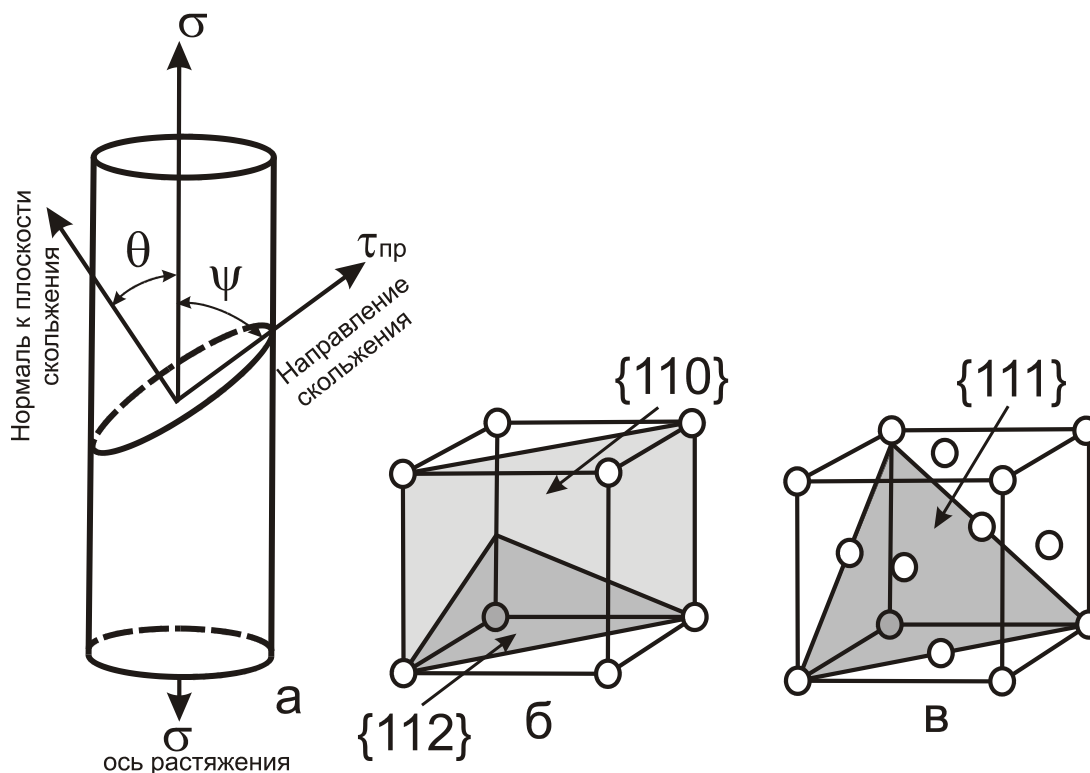


Рис. 2.7. Схема, поясняющая закон Шмида, (а) и наиболее вероятные системы скольжения в ОЦК (б) и ГЦК (в) решетках.

Если это условие не будет соблюдено, то пластическая деформация под углом 45° не произойдет. Пластическая деформация начнется в той плоскости, для которой τ_{π} будет $\geq \tau_{кр}$, хотя оно будет и меньше $\tau_{пр}^{max}$, т.е. начнется в той системе скольжения, которая наиболее благоприятно ориентирована к действующей силе.

С увеличением σ пластическая деформация может начаться и в другой системе скольжения, менее благоприятно ориентированной, в которой τ_{π} больше, чем $\tau_{кр}$ в первом случае.

Напряжение Пайерлса τ_{π} максимально для материалов с ковалентно направленными связями и уменьшается по мере усиления ионной и металлической составляющих.

Из выражения (2.10) следует, что энергия дислокации экспоненциально, т. е. очень резко, зависит от отношения d/b . Чем больше межплоскостное расстояние d (т. е. чем больше ретикулярная плотность), тем меньше барьер Пайерлса и легче перемещение дислокации.

Этим и объясняется, что дислокации, как правило, возникают и движутся по плоскостям и направлениям, наиболее густо усеянными атомами (с максимальной ретикулярной плотностью). Эти плоскости и направления называют системами скольжения (рис. 2.7, б и в). Им соответствуют плоскости, в которых лежат линия дислокации и минимальный по величине вектор Бюргерса.

Дислокации, у которых векторы Бюргерса равны трансляционному вектору, называют *полными дислокациями*.

В ОЦК решетке минимумом энергии обладает дислокация с вектором Бюргерса — $1/2\langle 111 \rangle$, в ГЦК и алмазной решетках — $1/2\langle 110 \rangle$, в ГК решетке — $1/3\langle 1120 \rangle$ и т. д.

Модуль вектора Бюргерса в кубических кристаллах определяется как

$$|\mathbf{b}| = na\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}. \quad (2.13)$$

Так, полная дислокация в ГЦК и алмазной решетках, символ которых $a/2\langle 110 \rangle$, имеет длину $a\sqrt{2}/2$.

Помимо полных дислокаций, важную роль в процессах деформации, упрочнения, разупрочнения, взаимодействия с примесями и др. играют так называемые частичные дислокации и связанные с ними расщепленные дислокации и дефекты упаковки. **Частичные дислокации** — это такие дислокации, вектор Бюргерса которых меньше полного вектора Бюргерса, т. е. меньше трансляционного [2].

3.3. Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами

Без учета взаимодействия собственных и примесных точечных дефектов с дислокациями нельзя объяснить многие важнейшие особенности поведения дислокаций и свойства реальных твердых тел, в частности поведение дислокаций как геттеров (поглотителей) точечных дефектов.

Наиболее важны два типа взаимодействия: 1) упругое (размерное); 2) электрическое (кулоновское). Третий тип взаимодействия — химическое. Вызванное им образование скоплений примесей у дислокации (так называемые атмосферы Сузуки) играет в полупроводниках меньшую роль, чем в металлах.

Упругое взаимодействие обусловлено полями упругих нормальных напряжений вокруг дислокации и примесного атома (точечного дефекта). Знак напряжений вокруг атома примеси зависит от соотношения атомных радиусов вещества основы R_o и примеси R_{np} . В растворах замещения при $\Delta R = (R_{np} - R_o) > 0$ в матрице растворителя возникают напряжения радиального сжатия, если $\Delta R < 0$ — растяжения. В растворах внедрения напряжения всегда сжимающие. Атом, создающий растягивающие напряжения, будет стремиться в сжатую область вокруг дислокации; атом, создающий сжимающие напряжения, — в растянутую. Взаимодействие этого типа связано с краевыми дислокациями.

Под влиянием упругой энергии E_y совершается работа по замене атома растворителя примесным атомом (по Коттреллу):

$$E_y \approx GbR_0^3 \frac{\Delta R}{R_0} \sin \frac{\theta}{r}, \quad (2.14)$$

где G — модуль сдвига; b — модуль вектора Бюргерса; θ и r — сферические координаты растворенного атома примеси после замещения.

Таким образом, знак отношения $\Delta R/R_0$ показывает, куда стремится растворенный атом примеси: в растянутую или сжатую область решетки.

Такую же работу E_i надо затратить и для отрыва дислокации от примесного атома. Расчеты показывают, что уже примерно на 3—5 межатомных расстояниях от линии дислокации энергия $E_i \approx kT$, т. е. дальше этого расстояния от ядра дислокации «облако» атомов примеси рассасывается тепловым движением.

Чем сильнее тепловое движение, тем меньше концентрация атомов примеси в облаке. Поэтому зависимость равновесной концентрации примесных атомов в облаке от температуры имеет вид

$$C = C_0 \exp \frac{E}{kT}, \quad (2.15)$$

Где C_0 — начальная равновесная концентрация атомов примеси в облаке.

Электрическое взаимодействие проявляется главным образом в полупроводниках и диэлектрических ионных кристаллах. Оборванные связи в дислокациях действуют как акцепторы. В полупроводниках n -типа эти связи захватывают электроны проводимости и тем самым создают кулоновское взаимодействие между дислокацией и положительными ионами. Максимальная величина электрического взаимодействия равна

$$E_{эл} \approx \frac{fq^2}{a}, \quad (2.16)$$

где f — доля свободных оборванных связей; a — расстояние между висячими связями вдоль линии дислокации; q — заряд электрона. При комнатной температуре максимальное значение $E_{эл} \sim 0,02$ эВ.

Важнейшим видом геттерирующего воздействия дислокаций является упругое размерное взаимодействие. Однако, когда оно невелико (ΔR мало),

вклад взаимодействия других видов сопоставим с ним. Следует учитывать, что электрическое взаимодействие является более дальнедействующим [2].

3.4. Плотность дислокаций.

Широко используемой характеристикой структурной дефектности полупроводников и металлов является плотность дислокаций N_D . Под величиной N_D , строго говоря, понимают суммарную длину линий всех дислокаций, приходящихся на единицу объема кристалла (как правило, на 1 см^3):

$$N_D = \frac{\sum l}{V}, \quad (2.17)$$

где $\sum l$ — длина всех линий дислокаций в образце объемом V (см^3).

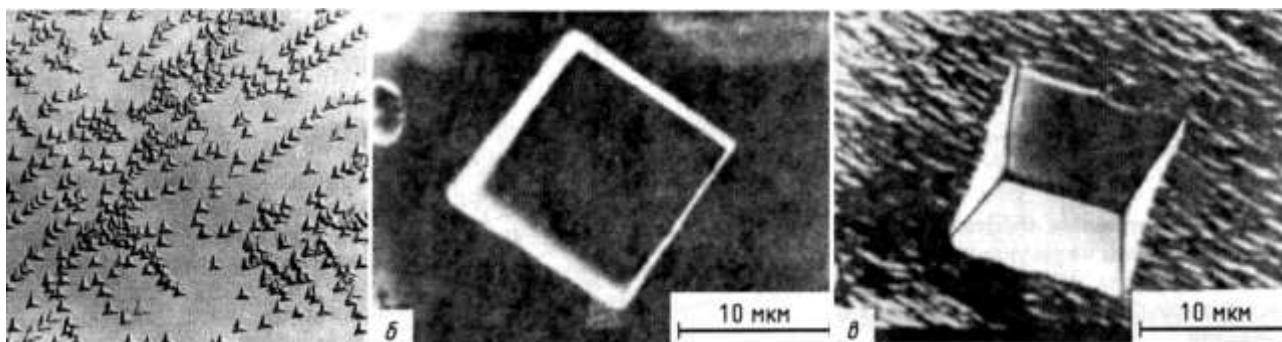


Рис.2.8. Ямки травления, используемые для определения плотности дислокаций.

Экспериментально значение N_D можно определить трудоемким методом просвечивающей электронной микроскопии. На практике чаще всего пользуются оценкой N_D по числу ямок травления n (рис. 2.8), отвечающих числу пересечений линиями дислокаций поверхности образца площадью 1 см^2 ($n/\text{см}^2$). Произведение этого числа на толщину образца дало бы значение $\sum l$ при условии, что линии всех дислокаций ориентированы строго перпендикулярно к поверхности образца. Однако такой случай на практике встречается крайне редко. Поэтому подсчет N_D по числу ямок травления дает, как правило, несколько заниженные оценки.

Метод ямок травления позволяет, вместе с тем, легко оценить, как приблизительно велика суммарная длина линий дислокаций. Так, если на

поверхности пластины площадью 1 см^2 и толщиной 1 мм выявлено 10^6 ямок травления, то Σl в образце составляет $10^6 \cdot 10^{-1} = 10^5 \text{ см} = 1 \text{ км}$. Реальная длина будет еще больше. Следует также учитывать, что при большой плотности дислокаций ($\geq 10^7$ — 10^8 см^{-2}) оба метода дают весьма приближенные значения, так как дислокации образуют скопления, крайне затрудняющие выявление отдельных линий в электронном микроскопе, и ямки травления сливаются. В этом случае о плотности дислокаций можно косвенно судить по анализу уширения рентгеновских дифракционных максимумов. Однако точность и этого метода невелика [20].

3.5. Источники зарождения дислокаций.

Образование дислокаций представляет собой основной механизм релаксации упругих напряжений, превышающих значение $\tau_{кр}$. Значения $\tau_{кр}$ для полупроводников при температурах $T < 0,57T_{пл}$ гораздо выше, чем для материалов с металлической и ионной природой связи.

Согласно теоретическим расчетам, зарождение дислокаций в идеальном кристалле (т. е. начало пластической деформации) требует напряжений $\tau_{кр} = G/30$ (G — модуль сдвига). Однако экспериментальные данные, полученные на чистых полупроводниковых кристаллах при температуре вблизи $T_{пл}$, дают значения на три-четыре порядка ниже. Этот факт расценивается как доказательство того, что даже в относительно совершенных кристаллах зарождение дислокаций происходит на каких-то концентраторах напряжений, т. е. гетерогенно. Такими концентраторами могут быть различные поверхностные и объемные неоднородности.

Примеси, образующие примесные атмосферы вокруг исходных дислокаций, тормозят их размножение. Это подтверждается тем фактом, что с понижением температуры, когда затрудняется отрыв дислокаций от примесных атмосфер, доля подвижных ростовых дислокаций, участвующих в размножении дислокаций, уменьшается.

Образованию дислокаций при выращивании слитков способствуют температурные градиенты. Ростовые дислокации, сформировавшиеся при выращивании кристаллов, отличаются от дислокаций, введенных при деформации, тем, что вследствие высокой температуры их образования и соответственно большой диффузионной подвижности собственных и примесных точечных дефектов около них успевают возникнуть примесные атмосферы.

Важную роль в монокристаллах и слоистых композициях играет наследование дислокаций из затравки или подложки.

В приборных структурах основной вклад дают напряжения, возникающие за счет разности КТР на краях диэлектрических слоев, играющих роль концентраторов напряжения, на границе полупроводникового материала и материала контактных слоев, на границе *p-n*-перехода (в случае резкого градиента состава в диффузионном профиле).

На стадиях изготовления пластин из слитков и последующих технологических операций изготовления приборов образование дислокаций может быть вызвано процессами пластической деформации и хрупкого разрушения при операциях резки, скрайбирования, шлифовки и полировки. При этом, как показали исследования, существенную роль играет анизотропия механических свойств.

Движение дислокаций от царапин по поверхности $\{111\}$ идет легче всего в направлениях $\langle 110 \rangle$, труднее — в направлении $\langle 112 \rangle$, по поверхности $\{001\}$ — соответственно в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Накапливание дислокаций, движущихся по разным системам, ведет при их пересечении к образованию барьеров Ломер—Коттрелла и образованию микротрещин.

Повышение температуры способствует пластической деформации скольжением дислокаций, понижение ее — трещинообразованию и хрупкому разрушению. При деформации по плоскости $\{111\}$ трещины возникают преимущественно в направлении $\langle 121 \rangle$, а по плоскостям $\{100\}$ и $\{110\}$ — $\langle 110 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ соответственно.

Эти закономерности можно с пользой применять в практических целях. Так, скорость съема материала при операции шлифования и полирования будет выше, если эти операции вести кристаллографически ориентированно.

У металлов и их сплавов, где барьеры Пайерлса значительно ниже, чем у ковалентных кристаллов, критическое напряжение сдвига для образования дислокаций достигается при значительно более низких макронапряжениях, чем в полупроводниках. Это основная причина того, что выращивание бездислокационных монокристаллов металлов затруднено, в то время как выращивание бездислокационных монокристаллов кремния реализуется в промышленных масштабах. Получение бездислокационных монокристаллов германия и полупроводниковых соединений значительно труднее, чем выращивание аналогичных монокристаллов кремния, и пока практически удается редко. Причина та же — низкие напряжения Пайерлса вследствие большой доли в них металлической и ионной связи. В этих условиях выращивание бездислокационных кристаллов требует очень малых температурных градиентов. Даже небольшие температурные градиенты

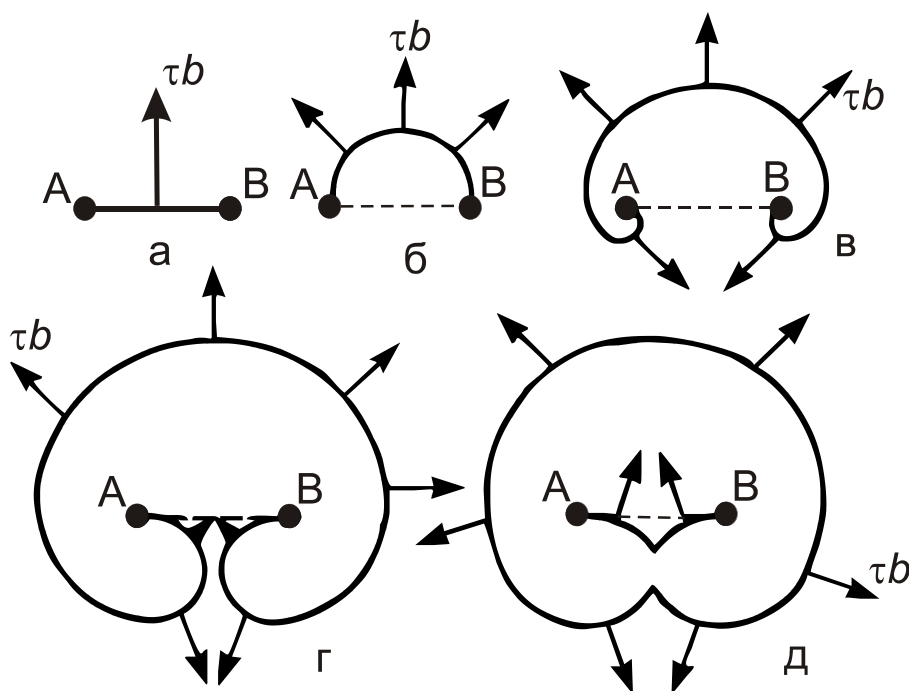


Рис. 2.9. Источник образования дислокаций Франка-Рида: (a-д) – последовательные положения дислокаций.

вызывают появление дислокаций в монокристаллах металлов в количестве $N_d = 10^4 \div 10^6 \text{ см}^{-3}$. Поэтому в композициях полупроводник—металл релаксация напряжений реализуется преимущественно путем образования дислокаций (пластической деформации) в металле.

Наиболее распространенным видом обработки, вызывающим появление дислокаций в металлических материалах, является обработка давлением: прокатка, волочение, ковка, экструзия.

Зарождение дислокаций во всех случаях происходит прежде всего на концентраторах напряжений. Размножение дислокаций осуществляется разными механизмами, наиболее распространен *механизм Франка—Рида* (рис. 2.9).

В этом случае под действием приложенных напряжений закрепленный в двух точках участок дислокации изгибается и становится источником дислокационной петли и новых дислокаций (см. рис. 2.9).

Радиус дуги устойчивой дислокационной линии определяется уравнением

$$\frac{Gb}{2r} = \tau, \quad (2.18)$$

где r — радиус дуги; τ — напряжение сдвига.

При $\tau = Gb/l$ дуга принимает форму полукруга и равновесие становится неустойчивым. При любом, даже самом небольшом, увеличении напряжения сдвига дислокационная петля начнет самопроизвольно расширяться. Боковые части петли, имеющие винтовые компоненты, движутся в стороны. Два участка дислокации противоположного знака с винтовыми компонентами, сближаясь позади источника, в конце концов взаимно уничтожаются. При этом источник дислокации принимает первоначальный вид, а отделившаяся самостоятельная замкнутая дислокационная петля свободно расширяется. Этот процесс может повторяться многократно.

При использовании специальных методов выращивания получают практически бездислокационные кристаллы кремния. Значительно сложнее и

пока недостаточно результативно это удается в германии и тем более в соединениях [2].

3.6. Влияние дислокаций на механические и электрофизические свойства

Введение дислокаций в бездислокационный кристалл вначале приводит к его некоторому разупрочнению за счет того, что облегчается процесс размножения дислокаций. С увеличением плотности дислокаций ($N_d > 10^4 \div 10^5 \text{ см}^{-2}$), когда начинается пересечение дислокаций, движущихся по нескольким системам, и происходит формирование дислокационных сеток, проявляется эффект резкого упрочнения. Узлы пересечения дислокаций играют роль барьеров для движущихся дислокаций. В поликристаллических материалах этот эффект проявляется, начиная с очень небольших степеней деформации.

В металлах при еще более высоких плотностях дислокации ($N_d > 10^9 \div 10^{10} \text{ см}^{-2}$), когда начинается процесс интенсивного поперечного скольжения и формирования ячеистой структуры, ослабляется эффект дальнейшего упрочнения и даже наступает некоторое разупрочнение (так называемая *стадия динамического возврата*).

Значительно сложнее трактовка влияния дислокаций на электрофизические свойства полупроводников. Оно может быть, как прямым, так и косвенным; последнее вызвано интенсивным взаимодействием дислокаций с точечными дефектами. Это взаимодействие меняет свойства и дислокаций, и точечных дефектов, вуалируя электрические свойства тех и других.

В общем случае дислокации влияют на концентрацию, подвижность и время жизни носителей тока, на оптические свойства кристаллов (спектры поглощения и люминесценции, излучательную и безызлучательную рекомбинацию).

Непосредственное (прямое) влияние дислокаций на электрофизические свойства полупроводников обусловлено прежде всего тем, что они вносят в

запрещенную зону разрешенные уровни энергии. Но по вопросу о том, с чем связаны эти уровни, существуют разные точки зрения. Наиболее распространено представление о том, что эти уровни связаны с оборванными связями в ядре дислокации (по теории Шокли и Рида). Захват этими связями электронов создает акцепторные уровни, как это наблюдается в кремнии и германии *n*-типа.

Плотность электронных состояний, вносимых собственно дислокациями, невелика и становится ощутимой при введении в чистые (не содержащие примесей) кристаллы дислокаций плотностью $N_D = 10^6 \div 10^8 \text{ см}^{-2}$, что соответствует концентрации оборванных связей $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Косвенное воздействие, обусловленное взаимодействием дислокаций с точечными дефектами, экспериментально подтверждается тем, что спектр энергетических уровней, вносимых дислокациями в полупроводниковые материалы, существенно зависит от условий деформации (температура, время), последующей термообработки, содержания примесей.

Так, в кремнии *n*-типа, деформированном при 600—650°C, образуется акцепторный уровень 0,44 эВ над E_g . При большой плотности дислокаций может произойти даже инверсия типа проводимости. Если же кремний содержит $\sim 10^{17}—10^{18} \text{ см}^{-3}$ атомов кислорода (кристалл, полученный методом Чохральского), то последующий нагрев на 600—660°C приводит уже к образованию донорных центров (*термодоноры*). Связь этого изменения с присутствием кислорода подтверждается тем, что в кристалле, полученном методом бестигельной зонной плавки, оно не обнаруживается.

Акцепторное действие дислокаций в кремнии и германии может быть практически использовано для создания *p-n*-перехода за счет введения дислокаций в локальные объемы бездислокационных кристаллов, а также повышенной концентрации дислокаций.

Влияние дислокаций на оптические свойства можно проиллюстрировать такими примерами. Пластическая деформация кристаллов сульфида кадмия смещает край поглощения в спектре в область красного свечения и изменяет

его спектр люминесценции. Предполагается, что это связано с сильным взаимодействием дислокаций с экситонными комплексами.

Легирующие примеси, используемые в оптоэлектронных кристаллах, как, например, теллур в GaAs, до определенных концентраций $C_{пр}$ (предела насыщения) увеличивают люминесценцию. Выше этой концентрации люминесценция ослабляется вследствие безызлучательной рекомбинации.

Из этого следует важный практический вывод. Ростовые дислокации в кристаллах, содержащих примесь в количестве $\leq C_{пр}$, будут дополнительно уменьшать концентрацию примеси в растворе в результате образования примесных «облаков» и тем самым ухудшать эффект люминесценции, а в кристаллах, содержащих примесь в количестве $> C_{пр}$, — наоборот, усиливать этот эффект.

Дислокации влияют также на подвижность носителей заряда, снижая ее. Это связано с тем, что вокруг заряженных дислокаций возникает область пространственного заряда, что приводит к усилению рассеяния носителей заряда. Примеси изменяют геометрию и заряд этих областей и усложняют картину [2].

§ 4. Двухмерные несовершенства

К несовершенствам этого рода относятся внутрифазные и межфазные границы раздела. Двухмерные несовершенства нарушают правильную периодичность и ориентировки соседних областей в кристаллической решетке реальных кристаллов.

4.1. Внутрифазные границы.

Это поверхности контакта различно ориентированных областей кристаллической решетки одной и той же фазы. Если углы разориентировки этих областей невелики ($5—10^\circ$), то границы называют *малолугловыми* или

субграницами, а окаймленные ими области решетки — *субзернами*. Это относится и к монокристаллам, и к кристаллитам поликристаллов.

Если же углы разориентировки превышают $\sim 10^\circ$, то границы называют *высокоугловыми* (или *большеугловыми*), а окаймленные ими области — *зернами* или *кристаллитами*. Они имеют место только в поликристаллах. Таким образом, наличие высокоугловых границ — основной признак поликристалличности. Монокристаллы не могут содержать высокоугловые границы.

Внутрифазные границы, как и дислокации, являются термодинамически неравновесными дефектами. Малоугловые границы имеют отчетливое дислокационное строение.

На рис. 2.5, б показана дислокационная модель для простейшего случая, когда идентичные атомные плоскости с одинаковыми индексами перпендикулярны к плоскости рисунка и развернуты на угол θ относительно оси, нормальной к плоскости рисунка. Такая граница состоит из параллельных краевых дислокаций, расположенных друг над другом, и называется границей наклона. Угол θ , среднее расстояние h между соседними дислокациями в границе и их вектор Бюргера связаны зависимостью

$$\frac{b}{h} = 2 \sin \frac{\theta}{2}, \quad (2.19)$$

Для границ с углом $\theta = 2 \div 5^\circ$ можно принять $b/h = \theta$ (где θ измеряется в радианах).

Малоугловые границы, образованные винтовыми дислокациями — *границы кручения*.

Малоугловые границы формируются в результате полигонизации при взаимодействии упругих полей одиночных дислокаций, расположенных в параллельных плоскостях скольжения, приводящем к уменьшению суммарной энергии. Образование таких границ является типичным примером самоорганизации дислокаций под влиянием собственных упругих полей.

Поля упругих напряжений вокруг малоугловых границ слабые. Соответственно упругое взаимодействие между такими границами, точечными дефектами и атомами примесей невелико. Поэтому слаба роль подобных границ в качестве геттеров.

Малая плотность дислокаций в таких границах также слабо влияет на поведение носителей заряда. В отличие от этого они весьма значительно препятствуют скольжению дислокаций (барьерное действие).

Субграницы и границы зерен особенно сильно упрочняют металлы и вообще вещества с низкими барьерами Пайерлса. Эту зависимость количественно отражает уравнение Петча—Холла:

$$\delta_T = a_i + k_\gamma d^{-1/2}, \quad (2.20)$$

где δ_T — нижний предел текучести; k_γ и a_i — константы, зависящие от материала (типа связей, величины и рельефа напряжений Пайерлса) и температуры (с повышением температуры k_γ уменьшается, но по-разному в зависимости от типа связей); d — размер субзерна или зерна.

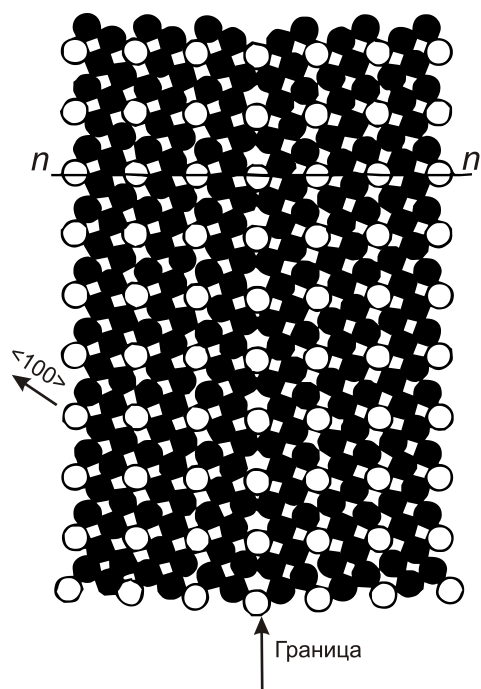


Рис. 2.10. Решетка совпадающих узлов (PCY) в алюминии. Узлы PCY выделены светлыми точками.

Высокоугловые (большеугловые)

границы по первоначальным взглядам — это аморфная прослойка между соседними зернами толщиной несколько межатомных расстояний. Исходя из подобной точки зрения, энергия таких границ должна была бы монотонно расти с увеличением угла разориентировки до 45° . Позднее возникли представления об островковой модели границы (Мотт), по которой она состоит из участков хорошего совпадения решеток соседних зерен (островки), чередующихся с участками хаотично расположенных атомов (аморфное состояние).

По современным представлениям, возникшим на основе учения о дислокациях, высокоугловые границы обладают определенным кристаллическим строением, отличающимся от строения зерен и зависящим от структуры последних и угла разориентировки между ними. Подтверждением этого могут служить косвенные данные о немонотонной зависимости ряда свойств большеугловых границ (подвижность, энергия, скорость граничной диффузии и др.) от угла разориентировки θ .

При определенных углах разориентировки решеток двух соседних зерен часть атомов в большеугловой границе занимает позиции, общие для решеток обоих зерен. Такие границы получили название *специальных*, а остальные — *случайных (или границ общего типа)*.

Специальные границы возникают тогда, когда при развороте соседних зерен на определенные углы часть узлов соседних зерен занимает общие позиции (совпадает). В результате возникает как бы решетка совпадающих узлов (PCY), элементарная ячейка которой отличается от элементарной ячейки исходных решеток, т. е. своеобразная сверхрешетка (рис.2.10).

Объемную долю совпадающих узлов принято обозначать символом Σ_n или Σ^{-1} , который означает *обратную плотность совпадающих узлов*. Этим символом обозначают и границу.

Значение Σ_n PCY равно отношению объема элементарной ячейки PCY к объему простой элементарной ячейки исходной решетки. Чем меньше Σ_n , тем меньше период повторяемости в плоскости границы и, следовательно, выше ее упорядоченность. Например, Σ_3 и Σ_7 означают, что каждый третий и каждый седьмой атомы в решетке занимают узлы, общие для решеток обоих граничащих зерен.

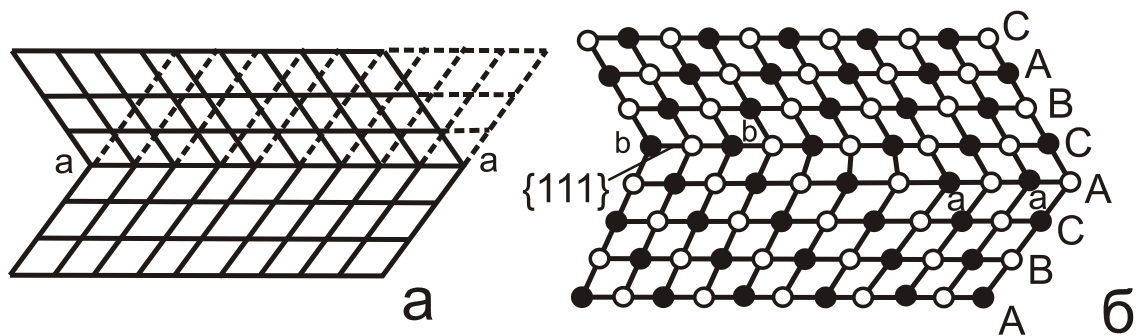


Рис.2.11. Когерентная двойниковая граница:
а – схема; б – торцевая дислокационная граница

Разориентировки, отвечающие малым значениям Σ_n , и называют специальными потому, что свойства соответствующих границ значительно отличаются от свойств границ общего типа. Так, специальные границы, обладающие малыми величинами зернограницной энергии и поверхностного натяжения, высокими энергиями активации процесса диффузии (малая скорость диффузии), слабо сказываются на поведении носителей заряда и т. д.

Частным случаем специальных границ являются когерентные двойниковые границы (рис. 2.11). Они, как правило, проходят по максимально плотно упакованным плоскостям. Двойниковая граница связана с однократным нарушением правильности чередования плотноупакованных плоскостей.

Двойниковая граница разделяет две области кристалла, являющиеся зеркальным отражением друг друга. Двойник обычно имеет две параллельно когерентные границы и представляет собой как бы пластину двойниковой ориентации в материнском кристалле. Торцевая граница двойника, как правило, не является когерентной и часто бывает образована двойнивающей частичной дислокацией.

Схема двойнивающей частичной дислокации, лежащей в плоскости $\{111\}$ ГЦК решетки, перпендикулярной к плоскости $\{110\}$ (плоскость чертежа), вектор Бюргера которой $\langle 112 \rangle$, показана на рис. 2.11, б. Двойниковая плоскость не лежит в одной атомной плоскости по всей длине двойниковой границы. В ходе движения дислокации эта граница переходит из одной

плоскости $\{111\}$ в соседнюю, параллельную ей движением скользящей дислокации $\langle 112 \rangle$.

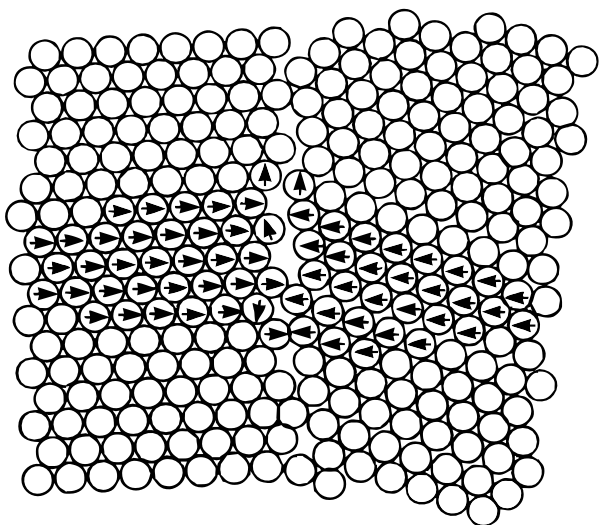


Рис. 2.12. Схема возникновения вакансий на стыке большеугловых границ.

Таким образом, двойник растет в ширину не миграцией своей когерентной границы, которая практически неподвижна и обладает минимальной энергией и слабыми упругими полями, а миграцией торцевой границы, т. е. движением двойнивающей частичной дислокации.

Движущей силой миграции такой дислокации являются

напряжения (механические, термические). При длительном отжиге кристаллов (поликристаллов) двойники часто исчезают, но также не путем движения своих когерентных границ, а вследствие движения вспять двойниковых торцевых границ, укорачиваясь по длине или утончаясь, как бы состругиваясь.

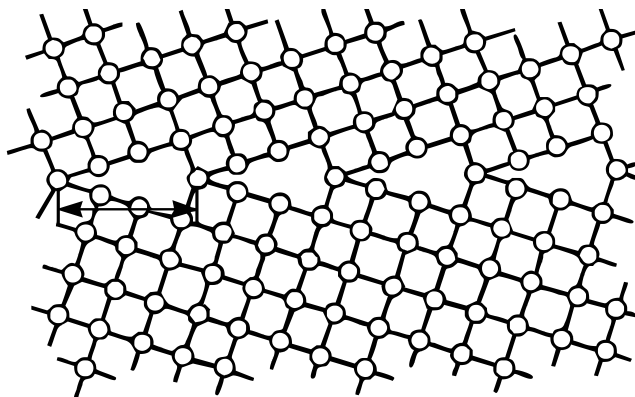


Рис. 2.13. Схема специальной границы с сегментами повторяемости и совпадающими узлами.

У границ общего типа (случайных) значение Σn велико. Такая модель объясняет наличие в большеугловых границах не только узлов совпадения, но также вакансий (рис. 2.12) и зернограничных дислокаций (см. ниже). Случайные границы, и даже специальные с большим значением n , окружены

дальнодействующими полями упругих напряжений. Эти поля ответственны за взаимодействие таких границ с точечными несовершенствами — примесями, вакансиями, межузельными атомами и за обогащение последними приграничных объемов, т. е. делают случайные границы хорошими геттерами.

Границы, окруженные «облаком» точечных дефектов, малоподвижны. Их отрыв от указанных «облаков» должен привести к тому, что точечные дефекты окажутся в объеме зерен.

PCY с определенным значением образуется при строго определенных значениях углов разориентировки соседних зерен. Этим углам соответствуют и экстремальные значения структурно-чувствительных свойств. Исходя из этого, следовало ожидать, что при небольших отклонениях от этих углов свойства должны резко изменяться. Однако экспериментальные данные говорят о довольно размытом характере изменения свойств при отклонении углов разориентировки от углов, строго отвечающих значениям в PCY.

Современные математические модели границ дают возможные объяснения этому. Границы PCY имеют сложное периодическое строение. Они состоят из сегментов повторяемости (см. рис. 2.13) одного или нескольких типов.

В процессе релаксации энергии парного взаимодействия совпадающих атомов соседних зерен часть атомов изменяет свое положение и перемещается

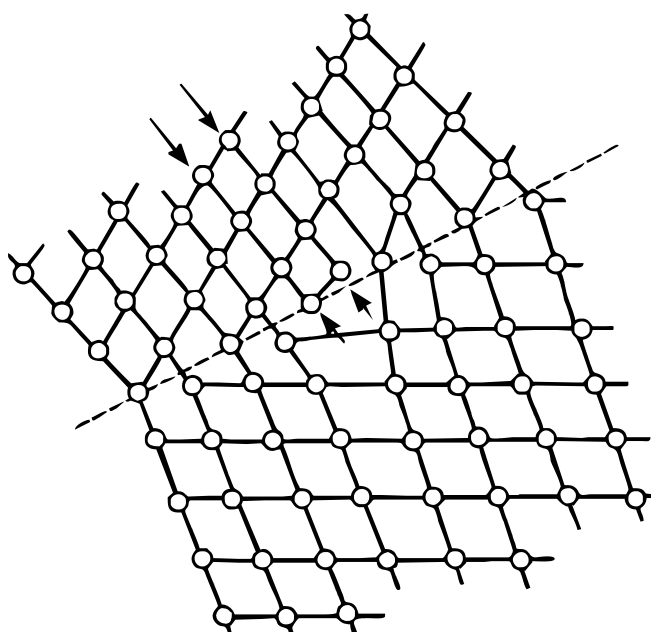


Рис. 2.14. Модель строения границы зерен со скользящей зернограничной дислокацией (стрелками отмечены две экстраплоскости).

на небольшие расстояния. При этом решетка в границе слегка деформируется, размеры сегментов несколько уменьшаются, но периодичность строения границ сохраняется. Специальные границы с пониженной энергией характеризуются малым размером сегментов (малым числом образующих их атомов).

Еще одной характерной чертой границ зерен, особенно случайных, с большим числом n ,

является наличие в них различного рода структурных дефектов: зернограницных дислокаций, вакансий. *Зернограницные дислокации (ЗГД)* представляют собой линейные дефекты границ зерен. В зависимости от их происхождения, поведения в границе и влияния на свойства различают два типа ЗГД — собственные и привнесенные (внедренные).

Собственные ЗГД — это неотъемлемый элемент данной границы. Они являются следствием отличий угла разориентировки соседних зерен от угла соответствующего РСУ. В этом случае наличие сегментов повторяемости разной длины приводит к образованию в некоторых из них ЗГД (рис. 2.14). Они способствуют приспособлению (аккомодации) границы к разориентировке зерен, отличающейся от ориентировки в РСУ, и обеспечивают минимум энергии высокоугловой границы. Роль ЗГД в этом случае аналогична роли дислокаций несоответствия на межфазной границе (И. И. Новиков). Собственные ЗГД подвижны, они могут обладать разными векторами Бюргерса и соответственно передвигаться по разным механизмам. Существенной особенностью собственных ЗГД является то, что их упругие поля взаимно скомпенсированы и поэтому они не создают дальнедействующих упругих полей, и их взаимодействием с точечными дефектами можно пренебречь.

Привнесенные ЗГД — это результат внедрения в высокоугловые границы дислокаций из объема зерен (решеточные дислокации) в процессах пластической деформации и др. Вектор Бюргерса привнесенных дислокаций больше вектора Бюргерса собственных дислокаций, и такие дислокации могут в границе распадаться на частичные. Упругие поля внедренных дислокаций не скомпенсированы и этим их взаимодействие с точечными дефектами и другими дислокациями принципиально отличается от взаимодействия собственных дислокаций.

У специальных границ встречается также дефект топологического характера — так называемые *фасетки*. Граница в этом случае является как бы изломанной, состоящей из отдельных плоских участков (фасеток). Ориентация отдельных фасеток соответствует кристаллографическим плоскостям, как

правило, с минимальной энергией (высокой ретикулярной плотностью) и тем самым обеспечивает минимальную суммарную энергию границы, которая зависит от расположения плотноупакованных плоскостей РСУ данной разориентировки.

Если специальная граница закреплена в стыках, то ее энергия может быть снижена за счет разделения границы на участки (фасетки) с минимальной энергией (с плотной упаковкой атомов). Фасеточное строение границы наблюдается в металлах и полупроводниках.

Ясно, что границы обладают повышенной энергией по сравнению с объемом зерен. Эту энергию называют *зернограничной* (в отличие от поверхностной для межфазных границ), а натяжение — соответственно *зернограничным натяжением* $\sigma_{н.згр}$. Поскольку зернограничная энергия поликристаллов стремится к минимуму, границы зерен стремятся к уменьшению своей протяженности (к спрямлению границ) и «поглощению» мелких зерен. Этот процесс осуществляется миграцией изогнутых границ к центрам своей кривизны.

Отметим, что внутрифазные границы всегда являются термодинамически неравновесным дефектом. Благоприятные кинематические условия — высокая подвижность границ, отсутствие барьеров для их движения, достаточно высокая температура и большая продолжительность нагрева — должны привести к укрупнению зерен и уменьшению числа внутрифазных большеугловых границ за счет их миграции и уменьшения их протяженности [2].

4.2. Межфазные границы

К ним относят границы раздела, которые разграничивают области, находящиеся в разном фазовом состоянии. Это поверхности (грани) кристалла, отделяющие его от внешней среды; поверхности, отделяющие затравку или растущий кристалл от расплава, стенок тигля, растущую пленку от газовой среды, осаждением из которой эта пленка получается; границы фаз (слоев) в

гетероэпитаксиальных композициях; границы между частицами различных фаз в гетерофазных сплавах.

Межфазные границы в гетерофазных системах могут при определенных условиях быть термодинамически равновесными. В этом случае они должны обладать минимальной поверхностной энергией. К таким границам относятся, например, в системе кристалл—вакуум грани кристалла с максимальной ретикулярной плотностью. Однако в реальных условиях равновесные межфазные границы — явление весьма редкое.

Атомы, расположенные по обе стороны от этой границы, отличаются друг от друга по своему расположению, химической природе и др. Под влиянием этого различия атомы на межфазной границе обладают повышенной потенциальной энергией, которую называют *поверхностной энергией* $\sigma_{\text{пов.}}$. Наглядным подтверждением повышенной энергии на границе является тот факт, что на образование новой поверхности или увеличение ее площади за счет перевода атомов из объема на поверхность необходимо затратить работу.

Работу изотермического образования единицы площади раздела двух фаз, находящихся в равновесии, называют *поверхностным натяжением* σ_{1-2} . Размерность σ_{1-2} выражается отношением A/S (работа/площадь) или F/L (сила/длина), т. е. соответственно [Дж/м²] или [Н/м]:

$$\sigma_{1-2} = \frac{A}{S_{1-2}} \quad (2.21)$$

Поверхностное натяжение на границе двух фаз должно быть тем больше, чем больше разница в прочности межатомных связей по обе стороны от границы, а на границе твердое тело—воздушная среда (или газ, вакуум) поверхностное натяжение тем больше, чем больше прочность связи в этом твердом теле. Если исходить из этого, то для данного вещества $\sigma_{\text{ТВ-Ж}} < \sigma_{\text{Ж-Г}} < \sigma_{\text{ТВ-Г}}$, а $\sigma_{\text{ТВ-Г}}$ для разных веществ тем больше, чем выше их температура плавления, чем меньше длина связи для соединений, т. е. чем больше доля ковалентной и ионной связи и чем меньше доля металлической составляющей связи. То обстоятельство, что атомы, расположенные на внешних поверхностях

кристалла, окружены разными соседними атомами с разных сторон, существенно меняет поведение атомов в приповерхностных слоях. Изменяется спектр их тепловых колебаний, величина межплоскостных расстояний и др. Меняется и энергетическая структура электронов, положение уровня Ферми у полупроводников. Особенно резко эти различия проявляются в свойствах материалов в виде тонких и сверхтонких пленок и ультрадисперсных частиц толщиной (размером) до нескольких десятков нанометров, у которых велик вклад в макросвойства приповерхностных слоев. В приповерхностных слоях таких материалов часто образуются фазовые состояния, отличающиеся от объемных, ослабленные связи в приповерхностных слоях приводят к резкому снижению температуры плавления сверхтонких пленок и т. д. [2].

Среди межфазных границ важное практическое значение имеют границы между двумя твердыми фазами. К ним относятся границы между слоями разных веществ в гетероэпитаксиальных композициях, между полупроводником и диэлектрическим или (и) контактным слоем, между частицами, выделившимися при распаде пересыщенного твердого раствора, и самим раствором и др.

Если обе фазы являются кристаллическими, то межфазные границы могут быть *когерентными* (сопряженными) или *некогерентными* (несопряженными, случайными).

Смысл этого различия поясняет рис. 2.15. В случае когерентных границ кристаллические решетки обеих фаз закономерно связаны между собой (когерентно рассеивают электромагнитные волны), и атомные плоскости одной фазы продолжают с некоторым упругим смещением в другой. Некогерентные границы характеризуются отсутствием отмеченной закономерности и большим значением энергии по сравнению с энергией когерентных границ.

Важной особенностью внешних граней кристалла, поверхностей подложек для эпитаксиальных композиций и других поверхностей, находящихся в равновесии с газовой фазой, является то, что они практически никогда не бывают атомарно гладкими. Они всегда содержат неровности и шероховатости в виде моноатомных слоев, ступенек, изломов и т. п. Они играют важную роль в процессах эпитаксиального роста, нанесения защитных слоев и др. По мере перехода к наноразмерной микроэлектронике роль этих неровностей возрастает.

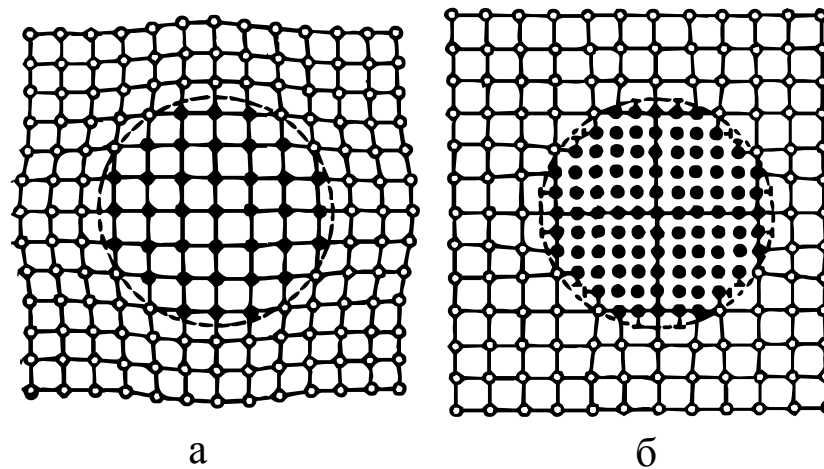


Рис. 2.15. Когерентная (а) и некогерентная (б) межфазные границы.

Шероховатости вызваны условиями роста, обработкой поверхности, средой, температурой и т. п. Возможные механизмы образования неровностей — флуктуации тепловой энергии, сублимация и десорбция. Число таких неровностей N зависит от температуры по закону

$$N = \exp\left(-\frac{U_i}{RT}\right), \quad (2.22)$$

где U_i — энергия образования i -го дефекта, близкая по величине к энергии сублимации. Она является величиной анизотропной, зависящей от прочности межатомных связей во внешних плоскостях (гранях) кристалла, подложки.

Прочность связи тем больше, чем больше ретикулярная плотность атомов в данной плоскости. В алмазной и ГЦК решетках она максимальна в плоскости $\{111\}$ и убывает в порядке $\{111\} \rightarrow \{110\} \rightarrow \{100\}$. Исходя из этого, шероховатость у таких веществ должна быть минимальна на плоскости $\{111\}$ и

возрастать в направлении плоскостей с меньшей ретикулярной плотностью [15].

§ 5. Объемные (трехмерные) несовершенства

5.1. Разновидности объемных несовершенств

К объемным несовершенствам относятся упругие напряжения (упругие деформации), возникающие в объеме кристаллов (твердых телах вообще) под воздействием градиента действующих внешних или внутренних сил: механических, тепловых, градиента межатомных расстояний в сопрягающихся телах и др.

Под упругими напряжениями понимают упругие изменения межплоскостных расстояний на величину меньше межатомных под влиянием напряжений, не превышающих предела упругости. Атомы, бывшие соседними до упругих деформаций, остаются соседними и при наличии упругих напряжений. Упругие напряжения подчиняются закону Гука (1660 г.), устанавливающему количественную связь между величиной сил, вызвавших упругую деформацию, и величиной этой деформации.

В зависимости от объема тела, в котором действуют напряжения, и сил, вызывающих их, различают макро- и микронапряжения. Макронапряжения возникают всегда под влиянием градиента внешних сил: механических, тепловых и др.

В простейшем случае растяжения имеют место упругое изменение длины образца l : $\varepsilon = \Delta l/l = E\sigma$ и упругое уменьшение площади поперечного сечения $S\varepsilon = \Delta S/S = E\sigma$, где E — модуль упругости (модуль Юнга); $\Delta S/S$ — относительное изменение площади поперечного сечения образца.

Графически упругое состояние замкнутой системы изображают в виде эпюр. Важно уяснить, что в замкнутой системе не могут существовать только напряжения одного знака, причем упругие напряжения разных знаков всегда уравниваются. На эпюре напряжений площади, соответствующие напряжениям разных знаков, должны быть равны. Ясно, что удаление части

материала нарушает уравновешенность и вызывает перераспределение напряжений.

Простейшим примером уравновешенных макронапряжений могут служить напряжения, возникающие в замкнутой системе, состоящей из слитка, подвешенного к держателю (рис. 2.16, а). В атомных плоскостях слитка возникнут напряжения растяжения, а межплоскостные расстояния возрастают на величину $+\Delta d$. В атомных плоскостях держателя, перпендикулярных к действующей силе, — напряжения сжатия, а межплоскостные расстояния d_0 уменьшатся при этом на величину $-\Delta d$. Величина упругих напряжений в соответствии с законом Гука в держателе σ_d и в слитке σ_c равна соответственно

$$\sigma_d = \frac{E_d}{1 - \mu} \varepsilon_0 = \frac{E_d}{1 - \mu} (\Delta H - H)_d;$$

$$\sigma_c = E_c \left(\frac{\Delta H}{H_0} \right)_c. \quad (2.23)$$

где E_d и E_c — модули Юнга вещества держателя и слитка; μ — коэффициент Пуассона; ε — упругая деформация, равная $\Delta d/d_0$; H — толщина рассматриваемого слоя.

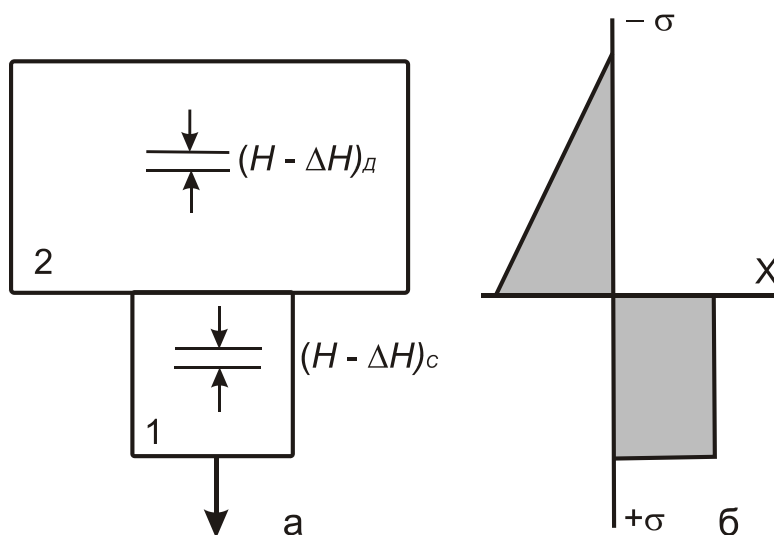


Рис. 2.16. Система «слиток (1) — держатель (2)» (а) и схема эпюры упругих напряжений, возникающих в этой системе: напряжения растяжения в слитке кремния, выращенного по методу Чохральского в стационарном температурном поле, и напряжения сжатия в держателе (б)

Площади на эпюре напряжений (рис. 2.16, б), соответствующие напряжениям растяжения и сжатия, равны.

Под влиянием макронапряжений все атомные плоскости, одинаково ориентированные к действующим силам, испытывают одинаковую относительную деформацию. В случае сжимающих напряжений межплоскостные расстояния будут уменьшаться, в случае растягивающих — увеличиваться. Это означает, что в соответствии с формулой Вульфа—Брэгга угол дифракции от этих плоскостей равен углу, синус которого пропорционален порядку отражения $(n) \sin \theta = n\lambda/[2(d \pm \Delta d)]$. Линии рентгенограммы при дифракции от соответствующих атомных плоскостей будут смещаться на угол $\pm\Delta\theta$.

Под **микронапряжениями** понимают напряжения в кристаллическом теле, возникающие за счет разных структурных или фазовых микронеоднородностей внутри этого тела и уравнивающиеся в малых по сравнению с объемом всего тела объемах.

Основные внутренние источники микронапряжений — точечные дефекты, дислокации и их скопления, частицы вторых фаз, отличающихся удельным объемом от матрицы и др. Особенностью этих микронапряжений является то, что они в большинстве случаев являются анизотропными и потому вызывают анизотропные изменения межатомных расстояний. Характерный пример — напряжения, создаваемые дислокациями. В области, расположенной над линией положительной дислокации, экстраполуплоскость создает напряжения сжатия, под линией дислокации отсутствие полуплоскости вызывает напряжения растяжения. В результате межплоскостные расстояния не будут однородно изменять свою величину в большую или меньшую сторону, как в случае макронапряжений, а будут характеризоваться неоднородным их изменением. В растянутой области значение d будет максимальным у линии дислокации, а выше нее — убывать до исходного значения. В сжатой области значение d изменяется от минимального у линии дислокации до исходного по мере удаления вниз от линии дислокации. Таким образом, каждая система

плоскостей характеризуется не значением d , а значением $d \pm \Delta d$. Соответственно дифракция рентгеновских лучей будет происходить не строго под углом θ , а в интервале углов $\theta \pm \Delta\theta$. Это означает, что дифракционные максимумы (линии рентгенограммы) под влиянием микронапряжений будут размываться (расширяться), а не смещаться, как под влиянием макронапряжений.

Если количество положительных и отрицательных дислокаций приблизительно одинаково, то образец, находясь в напряженном состоянии, не испытывает изгиба. Если же под влиянием тех или иных причин дислокации разных знаков будут аннигилировать, то избыточные дислокации одного знака вызовут изгиб образца. Этот эффект проявляется тем резче, чем тоньше образец.

Релаксация макронапряжений чаще всего осуществляется возникновением и движением дислокаций, т. е. пластической деформацией. Но для этого величина приведенного напряжения сдвига $\tau_{пр}$ должна быть выше критического напряжения сдвига $\tau_{кр}$.

Значения $\tau_{кр}$ сильно зависят от температуры, особенно в полупроводниковых материалах, уменьшаясь с повышением температуры по экспоненциальному закону. Деформация, являющаяся упругой при температурах, когда $\tau_{пр} < \tau_{кр}$, может перейти в пластическую при повышении температуры до значения, когда $\tau_{пр} > \tau_{кр}$. Если же $\tau_{пр}$ окажется выше даже временного сопротивления σ_v , то напряжения могут привести к разрушению кристалла (изделия). Поэтому макронапряжения особенно опасны при высоких температурах [2].

5.2. Основные источники возникновения макронапряжений в массивных материалах и тонкопленочных композициях полупроводниковой электроники

В общем случае макронапряжения в теле или системе возникают вследствие различного характера тех или иных действующих на него внешних или внутренних силовых полей.

Рассмотрим наиболее важные случаи.

1. Монокристаллические слитки:

а) градиент температур в различных макрообъемах и направлениях в слитке, вызванный разными скоростями нагрева (охлаждения) и размерами слитка;

б) градиент химического состава, обусловленный отличием коэффициента распределения легирующих и фоновых примесей от единицы в условиях кристаллизации;

в) резка слитка на пластины (ясно, что удаление части материала нарушает уравниваемость макронапряжений и вызывает их перераспределение).

2. Эпитаксиальные композиции:

а) гомоэпитаксиальные композиции — различие межатомных расстояний (периодов решетки) в подложке и слое (из-за различия и концентрации примеси) и различия в толщине подложки и слоя;

б) гетероэпитаксиальные композиции — различие химического и фазового состава разных слоев, межатомных расстояний и значений α (КТР), а также их толщин.

3. Межсоединения (металлизация):

а) градиент α (КТР) между основным полупроводниковым материалом и материалами слоев металлизации.

4. Пластически деформированные материалы:

а) однослойные материалы — разница в скорости течения материала внешних и внутренних слоев за счет действия сил трения между инструментом и деформируемым материалом (экструзия, волочение, прокатка и др.);

б) многослойные материалы — то же плюс различие в α (КТР) у материалов разных слоев в случае деформации при повышенных температурах [2].

§ 6. Диффузионная подвижность дефектов и перенос вещества

6.1. Движущие силы и разновидности диффузии

Имеющиеся в кристалле или создаваемые под внешними воздействиями концентрации точечных дефектов изменяются из-за того, что дефекты могут перемещаться по кристаллу - *диффундировать*. В процессе такой миграции дефектов может происходить не только рост скоплений точечных дефектов, но и исчезновение подвижных дефектов в результате либо ухода на дефекты более высокой размерности (дислокации, внешняя поверхность, трещины, поры и т. д.), либо их взаимодействия с другими точечными дефектами (например, подвижных межузельных атомов с менее подвижными вакансиями) и рекомбинации с ними.

Под *диффузией* понимают процесс направленного переноса частиц (атомов, ионов или молекул) в газах, жидкостях и твердых телах, связанный с тепловым движением этих частиц. Элементарный акт диффузии состоит в скачке одиночных частиц или их небольших групп на расстояния порядка межатомного.

Если в твердом теле имеется градиент концентрации примесных атомов или вакансий, то их поток будет двигаться через твердое тело. При равновесии примеси будут распределены равномерно и имеют место случайные, беспорядочные, ненаправленные скачки атомов или атомных групп, т. е. ненаправленное их перемещение.

При наличии градиента концентрации, т. е. в случае существования поверхности раздела между объемами с разной концентрацией частиц, число

частиц, попадающих в единицу времени на единицу площади этой поверхности с разных сторон от нее, будет различно. Возникает результирующий поток частиц M , пропорциональный разности концентраций по обе стороны от данной поверхности.

Количество вещества, продиффундировавшего в единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной к направлению диффузии — так называемая плотность диффузионного потока атомов M — пропорционально этому градиенту. Эта зависимость описывается первым законом диффузии (первым законом Фика):

$$M = -L \frac{d\mu}{dx}, \quad (2.24)$$

где L — коэффициент пропорциональности, определяющий скорость выравнивания химического потенциала. Минус перед правой частью уравнения (2.24) означает, что поток направлен в сторону уменьшения градиента.

Наиболее распространена **свободная диффузия**, когда градиент химического потенциала вызван градиентом концентрации $dC/dx \neq 0$. Свободная диффузия направлена в сторону выравнивания концентрации. Именно она описывается зависимостью (16.1).

Следует различать два случая свободной диффузии: гетеродиффузию и самодиффузию. **Гетеродиффузия** — это диффузия чужеродных атомов при наличии градиента их концентрации; **самодиффузия** — это случай диффузии в чистом веществе атомов этого же вещества под влиянием градиента изотопного состава. Процесс идет в сторону выравнивания этого градиента. Искусственным путем такой градиент создают чаще всего нанесением на поверхность образца слоя того же вещества, но обогащенного одним из изотопов. Этот градиент используют для экспериментального определения коэффициентов самодиффузии.

Кроме свободной различают **вынужденную диффузию**, возникающую под воздействием направленных внешних сил. Вынужденная диффузия, как правило, приводит не к выравниванию, а к увеличению градиента

концентраций. Различают следующие основные виды вынужденной диффузии: термо-, электро-, баро- и восходящая диффузия.

Термодиффузия происходит под действием градиента температуры dT/dx . Поток направлен при этом в сторону более низких температур; пример — диффузия носителей заряда от горячего спая к холодному в термоэлектрических преобразователях энергии.

Электродиффузия протекает под действием электрического поля (градиента потенциала dE/dx). При этом заряженные частицы (ионы) диффундируют в сторону полюса противоположного знака; пример — диффузия в полупроводниках под влиянием внутренних электрических полей, электродиффузия в тонкопленочных алюминиевых проводниках, электролитические процессы.

Бародиффузия осуществляется под действием поля тяжести или давления dP/dx ;

пример — ликвация по химическому составу в кристаллизующемся слитке, вызванная различием удельного веса компонентов сплава (обогащение нижней части слитка тяжелыми элементами).

Восходящая диффузия возникает под действием градиента упругих напряжений $d\sigma/dx$. Поток атомов больших размеров при этом направлен в область, испытывающую напряжения растяжения, а поток атомов малых размеров — в сжатую область; пример — образование при нагреве примесных атмосфер вокруг дислокаций [15].

6.2. Количественные закономерности диффузии

Для совершения элементарного акта диффузии атом (группа атомов) должен преодолеть определенный энергетический барьер, величину которого характеризует *энергия активации диффузии* Q .

В зависимости от конкретного механизма диффузии в твердом теле Q по порядку величины колеблется примерно от 0,5 до нескольких электрон-вольт.

Средняя тепловая энергия колеблющихся атомов ($3/2 \cdot kT$) в твердом теле в зависимости от температуры составляет $\sim 0,025—0,2$ эВ, что значительно меньше Q . Следовательно, чтобы диффузия атомов стала возможной, нужна флуктуация тепловой энергии. Вероятность элементарного акта диффузии (т. е. перескока) f пропорциональна вероятности таких флуктуаций. Так как распределение квантов тепловой энергии в кристалле подчиняется статистике Максвелла—Больцмана, то указанная вероятность, в свою очередь, пропорциональна $\exp[-Q/(kT)]$, как и вероятность всех термически активируемых процессов. Вероятность перескока f , кроме того, пропорциональна частоте колебаний атомов ν и числу мест в ближайшей координационной сфере Z_k , на которые атом может перескочить. Отсюда

$$f = cZ_k\nu \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (2.25)$$

Здесь c — константа, близкая к единице; Z_k — координационное число; ΔS — изменение энтропии при перескоке, связанное с нарушением упорядоченного расположения атомов в решетке (поэтому $\Delta S > 0$).

Сколько резко зависит частота перескока от температуры, вытекающая из выражения (2.25), видно из следующего примера: при диффузии углерода в железе ($Q = 0,9$ эВ) атом углерода совершает при 20 и 1545 °С соответственно $2,5 \cdot 10^{-2}$ и $2 \cdot 10^{11}$ скачков в секунду.

Количественные закономерности свободной диффузии, независимо от ее атомного механизма, описываются с помощью первого и второго законов диффузии. Для случая свободной диффузии под влиянием градиента концентрации dC/dx первый закон диффузии имеет вид

$$M = -D \frac{dC}{dx}, \quad (2.26)$$

где D — коэффициент диффузии, в первом приближении равный $D = \frac{1}{6} f d^2$ (d — длина атомного скачка). D измеряется в квадратных сантиметрах в секунду, $\text{см}^2/\text{с}$.

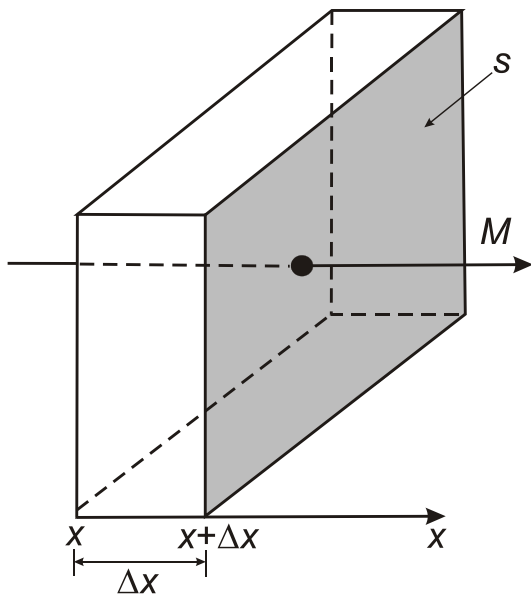


Рис. 2.17. Плотность потока частиц M через элемент объема сечением $s = 1 \text{ см}^2$ и толщиной Δx

Для практических целей большой интерес представляет количественная зависимость изменения концентрации диффундирующего вещества (*диффузанта*) не только как функции расстояния x , но и как функции длительности диффузии τ , т. е. двух переменных. Поэтому указанная зависимость выражается в частных производных. Она представляет собой **второй закон диффузии (второй закон Фика)**.

Рассмотрим плотность диффузионного потока атомов через две плоскости, смещенные одна относительно другой на расстояние Δx (рис. 2.17). Для упрощения принимаем значение D независимым от концентрации и направления скачка, а размер плоскости s равным 1 см^2 . Поток через первую плоскость составляет $D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_x$, а через вторую $D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x+\Delta x}$. В результате за время $\Delta \tau$ в объеме $V = s\Delta x = 1 \cdot \Delta x$ останется количество вещества

$$\Delta M = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_x \Delta \tau - D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} \Delta \tau;$$

Учитывая, что $\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_x + \Delta x \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$,

получаем $\Delta M = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Delta x \Delta \tau$, и второй закон диффузии можно записать

как

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (2.27)$$

При более строгом подходе необходимо учитывать дополнительные факторы, такие как зависимости коэффициента диффузии от концентрации, меняющейся в ходе диффузии, от наличия внутренних электрических полей, от возможного комплексообразования между диффузантом и другими примесями и несовершенствами.

Общим для всех случаев диффузии является параболический характер зависимости между временем диффузии и расстоянием, пройденным за это время диффузантом.

Рассмотрим характер этой зависимости на простейшем примере одномерного пространства, в котором в начале процесса имеет место градиент концентрации (рис. 2.18). Принимаем для упрощения, что диффузант сконцентрирован в координате 0. При этом $C(x > 0) = 0$.

Пусть длина одного скачка во всех случаях равна δ , а направления скачков носят случайный характер, т. е. скачки вправо и влево равновероятны. Тогда при большом числе скачков среднеалгебраическое расстояние \bar{x}^2 , на которое каждый атом удалится от места начала скачков, будет равно нулю. Однако среднеквадратичное расстояние x^2 (под которым понимают среднее из значений x^2 для множества атомов, каждый из которых совершил N скачков), являющееся мерой общего расстояния, пройденного атомами от начала отсчета, не будет равно нулю.

Для каждого атома имеет место равенство

$$\begin{aligned} \bar{x}^2 &= (\delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_N)(\delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_N) = \\ &= \delta_1^2 + \delta_2^2 + \dots + \delta_N^2 + 2\delta_1\delta_2 + \dots + 2\delta_{N-1}\delta_N. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Поскольку δ_i для упрощения имеет одинаковые значения и с равной вероятностью является положительным или отрицательным, то для скачков множества атомов сумма всех удвоенных произведений будет равна нулю. Тогда $\bar{x}^2 = N\delta^2$ и $\sqrt{\bar{x}^2} = \sqrt{N\delta^2}$.

Число скачков N определяется как произведение частоты скачков f на время их совершения τ . Отсюда

$$\sqrt{\bar{x}^2} = \sqrt{f\delta^2}. \quad (2.29)$$

Поскольку для трехмерной диффузии $f\delta^2/6 = D$, то для одномерной диффузии справедливо соотношение

$$\sqrt{\bar{x}^2} = x = \sqrt{2D\tau}, \quad (2.30)$$

т.е. $\tau \approx x^2$, где x - так называемая **диффузионная длина**, т. е. расстояние, на которое пройдет диффузия за время τ .

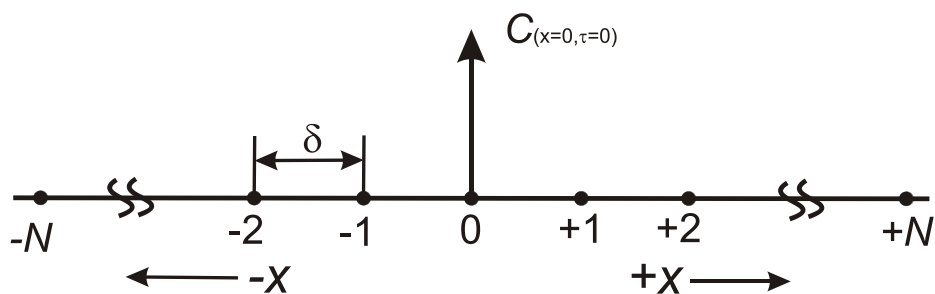


Рис. 2.18. Диффузия в одномерном пространстве при наличии градиента концентраций. В начале процесса ($\tau = 0$) все количество диффузанта сконцентрировано в точке $x = 0$; δ — длина одного скачка

Следовательно, чтобы диффузия прошла на расстояние, в k раз большее данного, время диффузии должно быть увеличено в k^2 раз. Это и означает, что диффузионная длина меняется во времени по параболическому закону.

Эта зависимость позволяет оценивать коэффициент диффузии из данных о времени и пути диффузии, а также проверять, имеет ли данный процесс диффузионную природу [2].

6.3. Механизмы диффузии

Попробуем ответить на вопрос: каким образом данный атом может перемещаться из одного места в кристалле в другое? Упорядоченная кристаллическая структура ограничивает число возможных движений атома и позволяет легко определить перемещения каждого выбранного атома. Основное предположение, которое делается при описании диффузии, заключается в том, что каждый диффундирующий атом совершает ряд скачков между различными равновесными положениями в решетке. Эти скачки осуществляются в более

или менее случайных направлениях и обуславливают миграцию атомов через кристалл.

В зависимости от типа элементарного скачка, который переводит данный атом из одного равновесного положения в другое, можно представить себе ряд возможных механизмов диффузии (рис. 2.19).

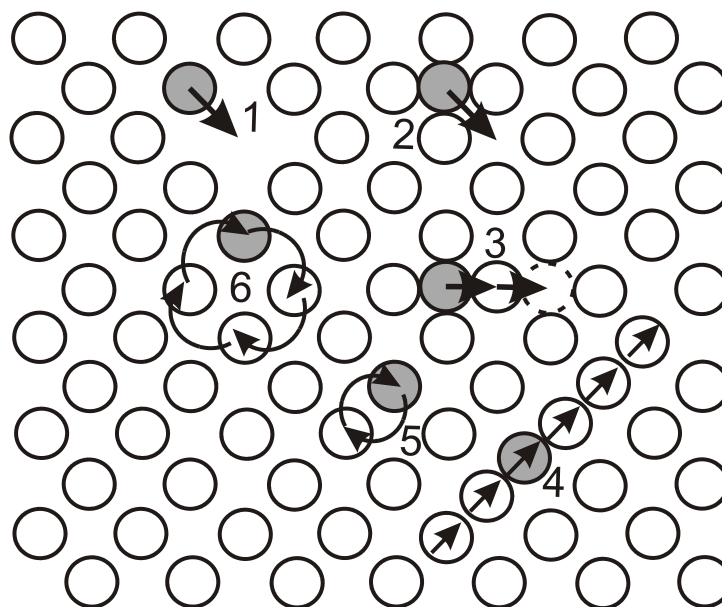


Рис. 2.19. Возможные механизмы диффузии:

1 — вакансионный; 2 — межузельный; 3 — межузельный вытеснения; 4 — краудинный; 5 — обменный; 6 — кольцевой

Вакансионный механизм. При наличии вакансии в объеме или поверхностном слое решетки какой-либо из соседних с ней атомов может скачком занять ее место (рис. 2.19, 1), а вакансия займет место атома. Многократное повторение такого акта и будет представлять собой диффузию атомов в одном направлении и соответственно диффузию вакансий в обратном. Однако даже при переходе атомов в соседнюю вакансию, находящуюся в ближайшей координационной сфере, они должны преодолеть определенный энергетический барьер. Это вызвано необходимостью частичного разрыва связей с атомами, соседними в исходном состоянии, и упругого смещения атомов, окружающих вакансию. Если атом переходит в вакансию, расположенную во второй координационной сфере, то это смещение еще больше, а барьер соответственно еще выше.

Энергетический барьер, который атому необходимо преодолеть для перехода в имеющуюся соседнюю вакансию, представляет собой энергию активации миграции по вакансиям Q_{mV} . В общем же случае для диффузии по вакансионному механизму нужно еще затратить энергию на образование вакансии Q_V . Таким образом, суммарная энергия активации диффузии по вакансионному механизму равна

$$Q_{\Sigma V} = Q_V + Q_{mV}. \quad (2.31)$$

В результате выражение для вероятности перескоков атомов по вакансиям имеет вид

$$f = cZ_k v \exp\left(\frac{Q_V}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Q_{mV}}{RT}\right). \quad (2.32)$$

Здесь c — константа, близкая к единице; Z_k — координационное число; v — частота колебаний атомов.

Вакансионный механизм является основным для самодиффузии и гетеродиффузии примесей замещения. Энергия активации гетеродиффузии по вакансионному механизму, как правило, меньше, а скорость диффузии больше, чем в случае самодиффузии.

Важнейшим следствием, вытекающим из сказанного выше, является высокая чувствительность скорости диффузии по вакансионному механизму к структурным дефектам. Наличие вакансий, а также источников внутри кристалла, облегчающих образование вакансий (дислокаций и их порогов и др.), способствует уменьшению энергий активации диффузии по вакансионному механизму и ускорению последней.

Междузельный механизм. В этом случае атом, расположенный в междоузлии (раствор внедрения), скачком перемещается в одно из ближайших свободных междоузлий (рис. 2.19, 2). Скорость диффузии при этом лимитируется энергией активации Q_{mi} атомов, мигрирующих по междоузлиям. Значение Q_{mi} , как правило, тем выше, чем больше атомный радиус атома-диффузанта. Это связано с искажениями решетки, обусловленными размещением атома в междоузлии. Эти искажения тем больше, чем плотнее

упаковка кристаллической решетки. Поэтому в металлах они больше, чем в веществах с ковалентной связью — полупроводниках. В металлах вероятность самодиффузии и гетеродиффузии по междоузлиям атомов больших размеров, образующих растворы замещения, настолько мала, что фактически с ней можно не считаться. В металлах по междоузлиям диффундируют практически только примесные атомы малых размеров, растворимые по принципу внедрения (H, B, C, N).

В полупроводниках, компактность решеток которых вдвое меньше, чем у металлов, вероятность гетеродиффузии по междоузлиям и даже самодиффузии достаточно велика, и на практике с ней часто встречаются, особенно при повышенных температурах. Практически важным для полупроводников является случай диффузии по междоузлиям атомов примесей и даже собственных компонентов при распаде пересыщенных твердых растворов на основе полупроводников, а также при образовании в них микровыделений.

Значения Q_{mi} намного больше Q_{mv} , но заметно меньше суммарной энергии активации диффузии по вакансиям, включающей энергию образования вакансий и их миграции. В первом приближении $Q_{mi} = (0,5 \div 0,7)Q_v$. Значения Q_{mi} составляют 1,0—1,5 эВ для Si, Ge, Cu и 1,0 эВ для Fe.

Таким образом, если в металлах самодиффузия происходит только по вакансиям, то в полупроводниках помимо вакансионного при определенных условиях параллельно реализуется и межузельный механизм.

Межузельный механизм вытеснения. Он состоит в том, что межузельный атом выталкивает ближайшего соседа из узла и занимает его место (рис. 2.19, 3). Вытесненный в междоузлие атом выталкивает соседа и т. д. Происходит как бы эстафетное перемещение. Энергия активации диффузии по такому механизму меньше, чем по-обычному межузельному. Предполагают, что этот механизм реализуется при диффузии катионов в некоторых ионных соединениях.

Краудионный механизм. Под краудионом (*Crowding* — по-англ. «сжатие») понимают группу атомов, расположенных вдоль направления с максимально плотной упаковкой, в которой по сравнению с идеальной решеткой содержится один лишний атом. Диффузия реализуется небольшими смещениями всего ряда атомов вдоль этого ряда (рис. 2.19, 4). Энергия активации процесса относительно мала. По-видимому, краудионный механизм встречается при отжиге радиационных дефектов, а также при локальных деформациях решетки под действием напряжений.

Обменный и кольцевой механизмы. В ходе такой диффузии (рис. 2.19, 5 и 6) в едином акте обмениваются местами два соседних атома (случай обменной диффузии) или группа, например, из четырех атомов (кольцевой механизм).

Наибольшей энергией активации (в 3—4 раза превышающей Q_v) обладает обменный механизм, связанный со встречным перемещением атомов, вызывающим наибольшую локальную деформацию решетки. Расчеты показывают, что активационный барьер при кольцевом механизме меньше, чем при обменном. По-видимому, кольцевой механизм вполне вероятен в менее компактных решетках (ОЦК и алмазной).

Диссоциативная диффузия. В полупроводниках с решеткой алмаза весьма распространена так называемая *диссоциативная диффузия*, механизм которой состоит как бы из нескольких процессов: формирования дефекта Френкеля, независимой миграции образовавшихся вакансии и межузельного атома, рекомбинации последнего с встретившейся вакансией. При этом одновременно часть примеси диффундирует по межузельному, а часть — по вакансионному механизму. Типичным примером является диффузия меди в кремнии, германии и арсениде галлия. Медь, размещаясь в узлах, ведет себя как донор. Но реально наблюдаемая скорость диффузии оказывается значительно больше, чем следовало ожидать, исходя из вакансионного механизма диффузии, и гораздо меньше, чем должна быть при межузельном механизме диффузии [14].

6.4. Основные параметры диффузии

Из законов диффузии следует, что $D = \frac{1}{6} f d^2$. Подставляя значение f из (2.25), получим

$$D = \frac{1}{6} Z_k v d^2 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \quad (2.33)$$

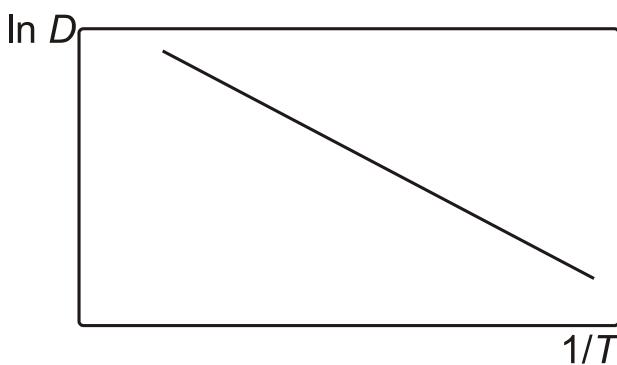
Заменяя vd^2 на D_0 и принимая $Z_k/6 \approx 1$ (на самом деле это отношение может изменяться для разных решеток от 0,5 до 2), получим основное уравнение диффузии (*уравнение Аррениуса*):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2.34)$$

связывающее коэффициент диффузии D , энергию активации Q и предэкспоненциальный (частотный) множитель D_0 .

Энергия активации диффузии. Энергию активации оценивают с помощью выражения (2.34) графически или аналитически по экспериментальным значениям D для нескольких температур [2].

Найденное таким образом значение Q всегда характеризует температурную зависимость скорости процесса. При корректном использовании формулы (2.34) Q определяет величину энергетического барьера, который необходимо преодолеть диффундирующему атому для протекания процесса.



Необходимым условием подобной корректности является независимость механизма процесса, т. е. значений D_0 и Q , от температуры в изучаемом интервале температур. Для проверки этого необходимо построить

зависимость $\ln D = f(1/T)$ по данным, полученным экспериментально (рис. 2.20).

Интервал температур, в котором точки хорошо укладываются на прямую,

соответствует указанным условиям. Если точки ложатся на ломаную прямую, то это означает, что по каким-то причинам условия и механизм, а, следовательно, и энергия активации процесса диффузии различны в разных температурных интервалах и для каждого из них должно быть найдено свое значение энергии активации. Точки могут ложиться и на кривую линию. Это может быть обусловлено наложением нескольких факторов, влияющих на скорость диффузии, роль и вклад каждого из которых существенно зависят от температуры. Такой случай требует специального анализа, а найденные значения Q представляют собой **эффективные энергии активации $Q_{эф}$** .

Чтобы величина Q имела смысл истинной энергии активации процесса, состояние системы в ходе процесса в исследуемом интервале температур не должно изменяться. Если же оно изменяется, например, меняется число источников и концентрация вакансий, число центров захвата примеси, зарядовое состояние примеси и др., то Q является лишь эффективной энергией активации и ее истинный физический смысл следует выяснить.

Графически значение Q определяется по тангенсу угла наклона прямых на графике $\ln D = f(1/T)$. Аналитическое выражение для определения Q выводится следующим образом: логарифмируя (2.34) для двух температур, соответствующих одной прямой графика, представленного на рис. 2.20, и вычитая из одного уравнения другое, получим

$$\begin{aligned} \ln D_1 &= \ln D_0 - \frac{Q}{R} \frac{1}{T_1} \\ \ln D_2 &= \ln D_0 - \frac{Q}{R} \frac{1}{T_2} \\ \hline \ln D_1 - \ln D_2 &= \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \end{aligned}$$

откуда

$$Q = R \frac{\ln D_1 - \ln D_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}. \quad (2.35)$$

Предэкспоненциальный множитель D_0 имеет ту же размерность, что и коэффициент диффузии. Величину D_0 характеризует отрезок, отсекаемый на оси ординат линией зависимости $\ln D = f(1/T)$.

Если исходить из приведенной выше упрощенной зависимости (2.33)

$$D_0 = d^2\nu$$

(где ν – характеристическая частота тепловых колебаний, равная для большинства металлов и полупроводников 10^{12} — 10^{13} с⁻¹; d — межатомные расстояния, равные $\sim 10^{-8}$ см), то по порядку величины $D_0 = (10^{-8})^2(10^{12}$ — $10^{13}) = 10^{-3}$ см²/с.

На величину D_0 может повлиять изменение механизма диффузии в том или ином температурном интервале и, следовательно, изменение значения Q . При определенных условиях в элементарном акте диффузии могут участвовать не одиночные атомы, а атомные группы, и процесс примет кооперативный характер. Последнее может также стать причиной высоких значений D_0 . Возможны и другие причины. Диффузия сопровождается изменением не только энергии системы за счет преодоления потенциального барьера, но и ее энтропии. В переходном (активированном) состоянии, когда атом находится на вершине потенциального барьера и решетка менее упорядочена, чем в равновесном, система обладает большей энтропией. В результате выражение для коэффициента диффузии должно принять вид

$$D = \nu d^2 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

а для предэкспоненциального множителя

$$D_0 = \nu d^2 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right), \quad (2.36)$$

Где ΔS – конфигурационная энтропия активации, отнесенная к 1 молю диффундирующего вещества.

Особое значение имеет необходимость учета **эффекта корреляции** в элементарных актах диффузии, который при предыдущих рассуждениях о

статистической вероятности атомных перескоков игнорировался с целью упрощения. Заключается этот эффект в следующем.

Зависимость $x^2 = 2D\tau$ (см. рис. 2.18) и выражение для предэкспоненциального множителя (2.36) получили, исходя из представлений о случайных блужданиях. Иначе говоря, подразумевалось, что между каждым предыдущим и последующим скачками нет корреляции. Однако в действительности, по крайней мере при вакансионном механизме, это не так.

Пусть при вакансионном механизме диффузии атом в данный момент обменялся местами с вакансией. Тогда в следующий момент при условии, что в ближайшем окружении других вакансий нет, наиболее вероятным будет скачок атома в обратном направлении, т. е. в исходную позицию. Если по соседству окажется еще одна вакансия, то вероятность обратного скачка будет равна 0,5 и т. д. Чем выше концентрация вакансий, тем меньше вероятность обратного скачка.

Но это означает, что атомные скачки являются не совсем случайными, а скоррелированными, и предэкспоненциальный множитель (или коэффициент диффузии) следует умножить на корреляционный множитель или так называемый *фактор корреляции* f' , меньший единицы. Тогда выражение (2.36) для D_0 примет вид:

$$D_0 = vd^2f' \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right), \quad (2.37)$$

Значение f' зависит от типа решетки (координационного числа) и механизма диффузии. Оно уменьшается с уменьшением координационного числа. При вакансионном механизме само- и гетеродиффузии f' тем ближе к единице, чем больше концентрация вакансий. В случае диффузии вакансий эффект корреляции отсутствует и $f' = 1$, так как по соседству с диффундирующей вакансией всегда имеется атом, с которым она может обменяться местами. Эффекта корреляции нет так же при обменном и кольцевом механизме. При межузельном механизме эффектом корреляции можно пренебречь, если концентрация межузельных атомов (число занятых междоузлий) очень мала.

Методы определения параметров диффузии. Методы изучения диффузии и определения ее параметров (D , Q , D_0) сводятся к экспериментальному нахождению коэффициента диффузии D для нескольких температур. Затем из зависимости $\ln D = f(1/T)$ определяют значения Q и D_0 .

Экспериментальные методы оценки коэффициента диффузии можно разделить на две группы: прямые и косвенные [2].

Все **прямые методы** основаны на послойном определении концентрации диффузанта по глубине диффузионного слоя $C(x,\tau)$. По полученным из эксперимента для разных x и τ значениям $C(x,\tau)/C_0$, устанавливают коэффициент диффузии D . Зная D , можно вычислить для данного τ значения $C(x,\tau)/C_0$ для интересующей нас глубины.

Практически определение (x , τ) осуществляется следующим образом:

а) последовательным снятием слоев и определением их состава одним из методов — химическим, радиоактивных изотопов, контактной радиографии (методы, связанные с радиоактивными изотопами, единственно пригодные для изучения самодиффузии);

б) последовательным стравливанием слоев и оценкой содержания диффузанта на поверхности методом спектроскопии Оже-электронов, который наряду с высокой чувствительностью обладает высокой локальностью (до 1 мкм), что очень важно в условиях все возрастающей миниатюризации электронных устройств.

К **косвенным методам**, основанным на анализе изменения свойств в зависимости от состава, относятся следующие:

а) электрофизические — для определения поверхностной электрической проводимости и эффекта Холла (метод Ван-дер-Пау и др.; четырехзондовый, метод сопротивления растекания, ёмкостные), а также глубины залегания p - n -перехода;

б) оптические (по спектрам отражения).

Контрольные вопросы

1. Что такое точечные дефекты и каковы их основные типы?
2. Каковы основные механизмы создания точечных дефектов?
3. Что такое центры окраски и каковы их основные модели?
4. Что такое краевая и винтовая дислокации? Какие характеристики дислокаций существуют?
5. Чем отличаются движения краевой и винтовой дислокаций?
6. Что такое барьер Пайерлса?
7. Каковы могут быть источники зарождения дислокаций?
8. Что такое внутрифазные и межфазные границы раздела? Перечислите их основные типы.
9. Что такое диффузия, и каковы ее разновидности?
10. Что такое энергия активации диффузии?
11. Сформулируйте первый и второй законы диффузии?
12. Каковы возможные атомные механизмы диффузии в твердых телах?

Глава 3. Рост кристаллов

§ 1. Основные представления о росте кристаллов

1.1. Зарождение кристаллов

Кристаллическое вещество может образовываться путем фазового перехода из любого неупорядоченного состояния: из паров, растворов, расплавов, из стеклообразного (аморфного) состояния или же путем перекристаллизации из другой кристаллической фазы. Переход в кристаллическое состояние — это качественный скачок, который начинается при строго определенной температуре кристаллизации [20].

Процесс кристаллизации всегда осуществляется в два этапа независимо от того, идет ли кристаллизация в газовой, жидкой или твердой фазе. Первый этап — это возникновение субмикроскопического зародыша кристаллической фазы, способного к дальнейшему росту. Второй этап — дальнейший рост этого зародыша.

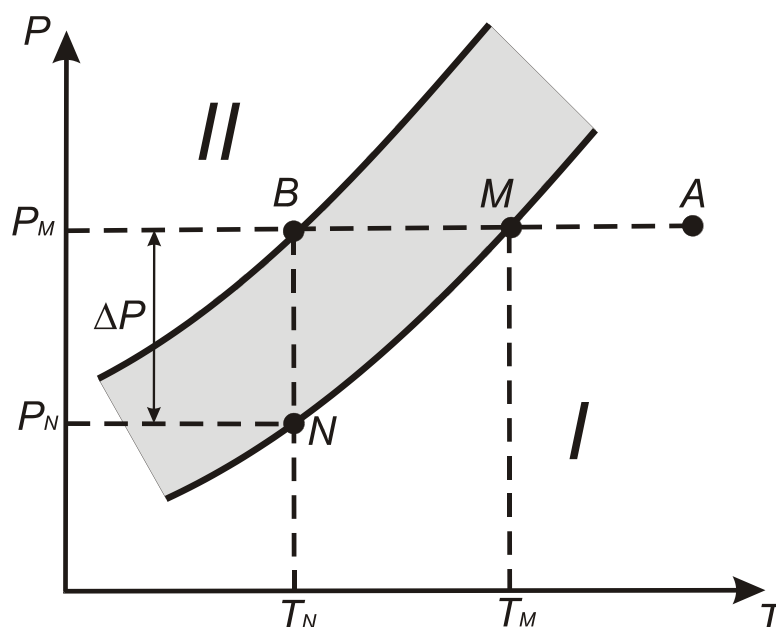


Рис. 3.1. P-T-диаграмма к объяснению вероятности образования зародышей новой фазы

Условием для возникновения зародыша, способного к дальнейшему росту, является наличие переохлаждения или пересыщения. Рассмотрим P-T-

диаграмму, т. е. связь между давлением P и термодинамической температурой T при постоянном объеме для случая существования неупорядоченной фазы I, например, пара, и кристаллической фазы II (рис. 3.1). Линия MN — линия равновесия кристалл-пар разграничивает эти области. Для всех точек, лежащих на ней, обе фазы сосуществуют в равновесии. Пусть температура пара падает от A к M , в точке M обе фазы находятся в равновесии. При дальнейшем понижении температуры (от M к B) пересекается линия равновесия; если бы существовал готовый кристалл, он в этом состоянии стал бы расти. Но новые кристаллы здесь еще не возникают, хотя фаза I в этой области становится метастабильной, или пересыщенной. Степень пересыщения в точке B измеряется разностью давлений $P_M - P_N = \Delta P$. Если нет кристалла, который мог бы служить зародышем, спонтанное (самопроизвольное) возникновение зародышей в газовой фазе начинается только при достаточном пересыщении, т. е. не в точке M , а в B , не при температуре T_M , а при переохлаждении до температуры T_N , которой отвечает равновесное давление P_N .

Кристаллизацию из пересыщенного раствора рассмотрим с помощью диаграммы $C-T$, т. е. концентрация — температура; в этом случае на рис. 3.1 по оси ординат нужно отложить не P , а C . Зародыши кристаллической фазы образуются лишь при наличии пересыщения, характеризуемого разностью концентраций $\Delta C = C_M - C_N$, где C_M — концентрация пересыщенного, C_N — насыщенного раствора [20].

Для того чтобы в метастабильной фазе началась кристаллизация, нужно затратить работу на создание зародыша. Эта работа, соответствующая энергии активации, необходимой для образования зародыша новой фазы, зависит от числа n частиц (атомов, молекул, ионов), из которых слагается зародыш. При некотором значении n достигается критическая величина зародыша, после чего он может расти спонтанно, вырастая в кристалл. Работа образования зародыша рассчитывается как разность энергии, которую необходимо затратить на создание поверхности раздела двух фаз — стабильной (кристалл) и метастабильной (среда), и уменьшения свободной энергии системы,

обусловленного тем, что кристаллическому состоянию соответствует внутренняя энергия, наименьшая по сравнению с газом или жидкостью; первая из этих энергий пропорциональна площади поверхности зародыша, вторая — его объему. Если зародыш достиг критической величины, кристаллизация дальше идет спонтанно, так как она сопровождается уменьшением свободной энергии системы.

Вероятность образования зародышей зависит от степени переохлаждения (или пересыщения): если эта степень незначительна, то вероятность зарождения новой фазы может быть крайне малой, т. е. практически зарождение не начнется. Стекла и немногие аморфные минералы, затвердевшие не закристаллизовавшись, — это метастабильные системы с крайне малой вероятностью зарождения кристаллической фазы.

В отличие от описанного *гомогенного зарождения*, т. е. самопроизвольного образования зародыша кристаллизации внутри метастабильной фазы, при *гетерогенном зарождении* зародыши образуются на частицах другой фазы — пылинках, частицах примеси или на стенках сосуда, на инородных предметах, в частности, на введенных в расплав или раствор кристалликах, от которых начинается рост нового кристалла, — так называемых затравках. В промышленных методах кристаллизации чаще используют именно гетерогенное зарождение, применяя затравки из выращенного вещества или из изоморфных ему веществ. Употребляя затравки с определенной кристаллографической ориентацией или придавая им особую форму, можно выращивать кристаллы заданной ориентировки или профилированные, т. е. требуемой формы [20].

Для того чтобы кристалл мог начать расти из пара, жидкости или из твердой фазы, необходимо, чтобы образовался зародыш кристаллизации. Если зародыш уже есть, дальше происходит спонтанное отложение вещества на нем, растут и развиваются отдельные грани, образующие кристаллический многогранник.

Стадию роста можно рассматривать в случае фазового перехода «жидкость—твердое» как кристаллизацию на подложке из того же вещества. Изменение свободной энергии в этом случае связано с созданием новых поверхностей и зависит от морфологии поверхности «подложки», от того, на каком участке этой поверхности происходит рост и какова толщина слоя, наращиваемого в каждом отдельном акте роста. Ясно, что минимальная толщина слоя при образовании новой поверхности будет равна толщине монокатомного (мономолекулярного) слоя. Слой такой толщины называют двухмерным.

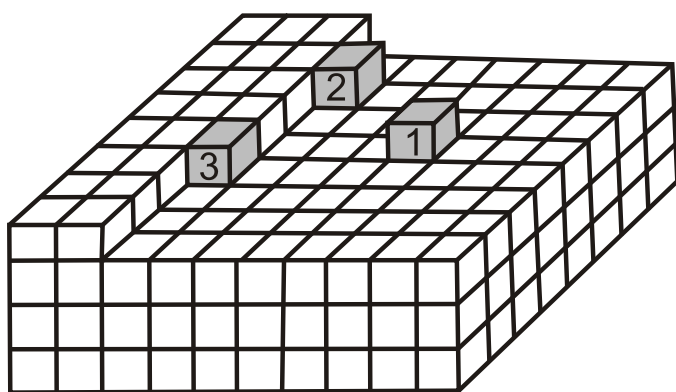


Рис.3.2. Двухмерные зародыши на гладкой поверхности (1), ступенях (2) и изломах(3)

Рассмотрим возможные случаи роста двух- и трехмерных зародышей на поверхности (рис. 3.2). Наиболее сложно возникновение двухмерного зародыша на гладком участке поверхности (1). Его образование (для простоты примем, что он имеет форму куба)

сопровождается появлением пяти новых граней. Встраивание же зародыша в ступеньки (2) или изломы (3) поверхности раздела энергетически «облегчено», так как образует меньшее число новых граней: в случае ступеньки — четыре, в случае излома — три. Суть, однако, заключается в том, что в случаях 2 и 3 насыщается большее число химических связей, чем в случае 1. Размеры критических зародышей при гетерогенной кристаллизации оцениваются по следующему эмпирическому критерию: устойчивым является тот зародыш, при встраивании которого в подложку насыщается половина или большее число его химических связей. Поэтому процесс образования и роста зародышей при гетерогенной кристаллизации зависит от морфологии фронта кристаллизации и наличия на нем центров зарождения [1].

При росте монокристаллов морфология фронта кристаллизации определяется термодинамической устойчивостью той кристаллографической плоскости, которая образует его.

С позиций термодинамической устойчивости кристаллографические плоскости могут быть разделены на атомно-гладкие и атомно-шероховатые поверхности. *Атомно-гладкие поверхности* обладают минимальной свободной поверхностной энергией, когда они почти полностью застроены атомами, а *атомно-шероховатые* — когда они застроены атомами наполовину. Как правило, атомно-гладкими являются плоскости с максимальной ретикулярной плотностью атомов. Так, например, для веществ, кристаллизующихся в структуру алмаза, атомно-гладкими плоскостями

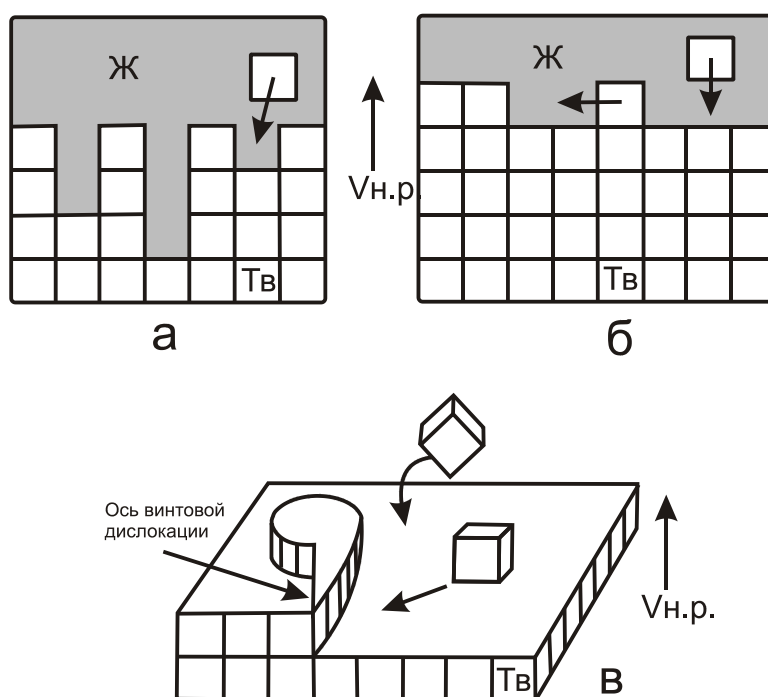


Рис.3.3. Схема роста монокристалла:

а — фронт кристаллизации является атомно-шероховатой поверхностью, монокристалл растет по нормальному механизму; б — фронт кристаллизации является атомно-гладкой поверхностью, монокристалл растет по слоистому механизму; в — фронт кристаллизации является атомно-гладкой поверхностью и содержит выход винтовой дислокации, монокристалл растет по слоисто-спиральному механизму.

$V_{н.р.}$ — нормальная скорость роста кристалла.

являются плоскости $\{111\}$. Атомно-шероховатые поверхности образуются тогда, когда поверхность фронта кристаллизации совпадает с

кристаллографическими плоскостями с небольшой ретикулярной плотностью атомов. В случае веществ, кристаллизующихся в структуру алмаза, атомно-шероховатые поверхности могут возникать, когда фронт кристаллизации совпадает с плоскостями с большими индексами (рис. 3.3, а).

Атомно-гладкие поверхности (если на них нет ступеней или изломов) не содержат центров зарождения: образующийся зародыш твердой фазы встраивается в растущий кристалл, если размеры зародыша обеспечивают при его встраивании насыщение половины или больше химических связей (рис. 3.3, б). На атомно-шероховатых поверхностях присутствует огромное число центров зарождения: в пределе половина атомов, выходящих на поверхность фронта кристаллизации, может выступать в качестве центров зарождения. Размеры устойчивых зародышей твердой фазы при росте на атомно-шероховатых поверхностях меньше, чем на атомно-гладких. Так, для веществ, кристаллизующихся в структуру алмаза, устойчивый зародыш, если оценивать его размеры по эмпирическому критерию, на поверхности (111) будет состоять из трех атомов, а на поверхности (100) — из одного.

Особыми центрами зарождения как на атомно-гладких, так и на атомно-шероховатых поверхностях являются выходы винтовых дислокаций или дислокаций с большой винтовой компонентой, которые создают в месте выхода на фронт кристаллизации не зарастающую ступеньку (рис. 3.3, в).

Рост зародышей твердой фазы в случае атомно-гладких плоскостей связан с формированием и распространением ступеней по фронту кристаллизации, при этом *тангенциальная скорость роста* (вдоль фронта кристаллизации) много больше, чем *нормальная скорость роста* $V_{н.р.}$ (по нормали к фронту кристаллизации) твердой фазы.

Поверхности реальных кристаллов редко бывают идеально атомно-гладкими и всегда содержат то или иное количество неровностей, шероховатостей в виде различных ступеней или изломов, выходов дислокаций и других несовершенств. Их существование, вызванное рядом причин, в том

числе тепловыми и другими флуктуациями, уменьшает работу образования двумерных зародышей и ускоряет рост кристаллов.

Вероятность возникновения ряда несовершенств пропорциональна $\exp[-E/(kT)]$, где E — энергия, затрачиваемая на их образование. Эта энергия будет зависеть от прочности межатомных связей, плотности упаковки атомов на поверхности и конкретного места образования несовершенства.

Рост кристалла вследствие присоединения двумерных зародышей к ступеням и изломам энергетически выгоднее, чем рост в результате «оседания» их на атомно-гладких поверхностях.

Различие в плотности центров кристаллизации на кристаллографически разных гранях приводит к анизотропии скорости роста. Менее плотноупакованные грани кристалла растут с большей нормальной скоростью роста [2].

1.2. Кристаллизация из расплавов и растворов

Расплав и раствор представляют собой конденсированные среды, поэтому процессы их кристаллизации имеют ряд общих черт и отличаются от процессов кристаллизации из газовой фазы. **Расплав** — это жидкая фаза, состав которой соответствует составу кристаллизующегося вещества. **Раствор** — это жидкая фаза, состав которой отличается от состава кристаллизующегося вещества. Строго говоря, кристаллизация в реальных условиях всегда происходит из раствора. Однако жидкую фазу, состав которой всего на 1—2 % (ат.) отличается от нелегированного вещества или соединения, принято называть расплавом. Ясно, что инконгруэнтно плавящиеся соединения в большинстве случаев кристаллизуются из растворов, а не из расплавов [2].

Рост кристаллов из расплавов и растворов, являющийся фазовым переходом I рода, по существу представляет собой процесс гетерогенной кристаллизации.

Величина переохлаждения расплава или пересыщения раствора определяет образующуюся макроформу роста. При минимальном

переохлаждении (пересыщении) образуются неограниченные монокристаллы (наиболее равновесная форма роста), при больших переохлаждениях (пересыщениях) — ограниченные, при еще больших переохлаждениях — дендриты (наиболее неравновесная форма роста). Помимо основных возможны промежуточные формы роста, в том числе частично ограниченные монокристаллы. Внешняя форма неограниченных монокристаллов зависит от симметрии теплового поля, в котором происходит рост кристалла.

Наиболее существенное различие процессов роста кристалла из раствора и из расплава заключается в том, что в случае роста из раствора лимитирующей стадией процесса является скорость диффузии к фронту кристаллизации компонентов кристаллизующейся фазы. Отметим, что макроформы роста кристаллов отличаются от равновесных форм кристаллов.

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

Поэтому вещества, которые плавятся без разложения, обычно стремятся выращивать из расплава. Даже если вещество разлагается при плавлении, часто оказывается возможным подавить процесс диссоциации выращивая кристаллы при избыточном давлении летучего компонента в газовой среде или создавая высокое давление над слоем расплавленного флюса, покрывающего зеркало расплава вещества, упругость паров которого превышает атмосферное при температуре плавления.

Рост монокристаллов и поликристаллов. Неограниченные монокристаллы растут по нормальному, слоистому и слоисто-спиральному механизмам, а ограниченные — преимущественно по слоистому и слоисто-спиральному. Отметим, что при росте бездислокационных монокристаллов реализуются только нормальный или слоистый механизмы роста. Механизм роста зависит от кристаллохимического строения плоскостей, образующих фронт кристаллизации, и их взаимного расположения, а также от строения

среды кристаллизации. Нормальный механизм роста характерен для атомно-шероховатых поверхностей, тогда как слоистый и слоисто-спиральный — для атомно-гладких. В условиях действия различных механизмов формируются



Рис.3.4. Ветвистые дендриты льда на стекле (верхнее фото), дендриты окислов марганца в трещине яшмы (нижнее фото). Фото с сайта <http://geo.web.ru>

различные центры роста [7]. В случае нормального механизма число центров роста соизмеримо с поверхностной плотностью атомов, и нормальная скорость роста $V_{н.р.}$ кристаллов линейно зависит от переохлаждения. В случае слоистого механизма на фронте кристаллизации образуются двух- и трехмерные зародыши, являющиеся центрами роста, от которых распространяются слои по фронту кристаллизации. В случае слоисто-спирального механизма центрами роста являются винтовые дислокации.

При росте поликристаллов в пределах каждого зерна могут развиваться все упомянутые механизмы роста, при этом особые центры роста формируются в местах образования границ зерен. Рассмотренные механизмы роста носят общий характер.

Рост дендритов. *Дендриты* растут при значительных переохлаждениях расплава и только в определенных кристаллографических направлениях; внешне они напоминают древовидные образования.

В качестве примера дендритов можно привести снежинки, ледяные узоры на оконном стекле, живописные окислы марганца, имеющие вид деревьев в пейзажных халцедонах («моховой агат») и в тонких трещинах розового родонита (рис.3.4).

Дендриты алмазоподобных фаз (элементарных веществ и двойных соединений) представляют собой пластино- или лентоподобные двойниковые кристаллы, растущие преимущественно в направлениях $\langle 211 \rangle$. При контролируемом выращивании можно подавить рост дендритов во всех направлениях, кроме одного, и вырастить дендриты длиной в несколько десятков или сотен метров. Поэтому такую форму роста было бы точнее назвать лентоподобными кристаллами [7].

Эпитаксия. Закономерное, ориентированное нарастание кристаллов одного вещества на кристалле другого называется *эпитаксией*. Для получения так называемых эпитаксиальных пленок удобно использовать кристаллизацию из газовой фазы. При этом решетка нарастающего кристалла ориентируется строго определенно относительно кристаллографической

поверхности подложки (т.е. кристалла, на котором происходит рост). Ориентировочно срастаться могут не только изоморфные кристаллы, но и вещества с совершенно различной структурой и симметрией. Одним из условий срастания (существенным, но не универсальным) является геометрическое подобие узора срастающихся плоских сеток структуры, их полное или частичное совпадение.

Различают *гетероэпитаксию*, когда вещества подложки и нарастающего кристалла различны (процесс возможен только для химически не взаимодействующих веществ, например, так изготавливают интегральные преобразователи со структурой кремний на сапфире), и *гомозитаксию*, когда они одинаковы. Ориентированный рост кристалла внутри объема другого называется *эндотаксией*.

Эпитаксия особенно легко осуществляется, если различие постоянных решёток не превышает 10 %. При больших расхождениях сопрягаются наиболее плотноупакованные плоскости и направления. При этом часть плоскостей одной из решёток не имеет продолжения в другой; края таких оборванных плоскостей образуют дислокации несоответствия.

Эпитаксия происходит таким образом, чтобы суммарная энергия границы, состоящей из участков подложка-кристалл, кристалл-среда и подложка-среда, была минимальной.

Выращивание тонких полупроводниковых пленок особенно важно в микроэлектронике, где рабочими элементами схем должны служить монокристалльные бездефектные тонкие пленки с заданной кристаллографической ориентацией, с совершенной поверхностью.

Механическими методами нельзя получить такие пленки прежде всего потому, что любая механическая обработка создает нарушения поверхностного слоя, которые при малой толщине пленки простираются на всю ее глубину.

Методом создания бездефектных тонких пленок является эпитаксиальное наращивание на монокристалльную подложку. Эпитаксиальные полупроводниковые пленки могут отличаться величиной и типом

проводимости от основного кристалла, но повторяют его структуру. Путем эпитаксиального наращивания создаются слои с электронно-дырочными переходами с заданной концентрацией носителей тока в той или другой области, низкоомные слои на высокоомном полупроводнике или наоборот и т. п. Особую важность приобретают здесь вопросы чистоты и морфологии поверхности кристаллической подложки.

Методы эпитаксиального наращивания дают возможность растить пленки с чередующейся структурой (сэндвичструктуры), с заданным распределением примеси, с определенным типом проводимости. Путем чередования процессов диффузии, травления и эпитаксиального наращивания в одной крохотной и тончайшей кристаллической пластинке создаются интегральные схемы из многих конденсаторов, *p-n*-переходов, соединений и т. п.: сам кристалл становится сложным прибором.

Эпитаксиальные пленки выращивают путем напыления в вакууме, электролитическим осаждением, кристаллизацией из растворов или методом транспортных реакций. Чаще всего пленки выращивают из газовой фазы.

3.3. Распределение примесей между расплавом (раствором) и растущим кристаллом

Захват примеси растущим кристаллом определяется совместным протеканием объемных и поверхностных процессов на границе раздела фаз; захват примеси может быть равновесным и неравновесным. Равновесный захват описывается равновесными коэффициентами распределения примеси, а неравновесный — эффективными коэффициентами распределения примеси $k_{эф}$ [2].

Равновесный захват примеси (в отсутствие адсорбции) осуществляется при условии

$$V_{н.р.} \ll \frac{D_{ТВ}}{a}, \quad (3.1)$$

Где $D_{ТВ}$ – коэффициент диффузии примеси в твердой фазе; a – высота растущего слоя (в условиях нормального роста a соизмерима с межатомным расстоянием).

Скорость нормального роста $V_{н.р.}$, обеспечивающая равновесный захват, зависит от природы примеси, например: для случая $D_{ТВ}=10^{-10}$ см²/с и $a = 10^{-8}$ см значение $V_{н.р.} \leq 10^{-2}$ см/с.

При отсутствии адсорбции ($\Gamma = 0$, где Γ — адсорбция) значения k_0 могут быть определены из равновесных фазовых диаграмм.

Коэффициент распределения k_0 при постоянных температуре и давлении равен следующему выражению:

$$k_0 = C_{iТВ} / C_{iЖ}, \quad (3.2)$$

где $C_{iТВ}$, $C_{iЖ}$ — концентрация i -й примеси в твердой и жидкой фазе соответственно.

В тех случаях, когда при выращивании легированного монокристалла (монокристалла, легированного поверхностно-активной добавкой) на фронте кристаллизации образуются обогащенные легирующей добавкой слои (адсорбционные слои, $\Gamma \neq 0$), при оценке k_0 необходимо учитывать их состав.

Значения k_0 при кристаллизации из больших объемов и тонких слоев расплавов (растворов) — особенно при получении нанокристаллов и наноструктур — могут быть различными.

Эффективные коэффициенты распределения описывают процесс захвата примеси в условиях роста, отличных от равновесных. Введем следующие эффективные коэффициенты.

Коэффициент распределения у фронта кристаллизации, определяемый как

$$k^* = \frac{C_{iТВ}^*}{C_{iЖ}^*}, \quad (3.3)$$

где $C_{iТВ}^*$, $C_{iЖ}^*$ - концентрации i -й примеси в твердой и жидкой фазах у фронта кристаллизации.

Эффективный коэффициент распределения равен

$$k_{\text{эф}} = \frac{C_{i\text{ТВ}}^{\text{ср}}}{C_{i\text{Ж}}^{\text{ср}}} \quad (3.4)$$

Здесь $C_{i\text{ТВ}}^{\text{ср}}, C_{i\text{Ж}}^{\text{ср}}$ – средние концентрации i -й примеси в твердой и жидкой фазах соответственно.

Существует связь между значениями эффективного коэффициента распределения, параметров процесса и равновесного коэффициента распределения примеси:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-V_{\text{н.р.}} \delta / D_{\text{ж}})}, \quad (3.5)$$

где $V_{\text{н.р.}}$ – нормальная скорость роста; δ – толщина диффузионного слоя, в котором перенос примеси осуществляется только за счет процессов диффузии (δ зависит от параметров процесса выращивания кристалла); $D_{\text{ж}}$ – коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе. Уравнение (3.5) называют уравнением Бартона—Прима—Слихтера.

Из анализа уравнения (3.5) следует, что при $V_{\text{н.р.}} \rightarrow \infty$ значение $k_{\text{эф}} \rightarrow 1$. Если $V_{\text{н.р.}} \neq \text{const}$, то в процессе роста изменяется и $k_{\text{эф}}$ в выращиваемом кристалле наблюдается слоистое распределение примеси.

В случае роста частично ограненных монокристаллов процесс захвата примеси описывают коэффициентом распределения за гранью (вне ограненной части монокристалла) $k_{\text{з.г}}$ и коэффициентом распределения на грани (в ограненной части монокристалла) $k_{\text{н.г}}$:

$$k_{\text{з.г.}} = \frac{C_{i\text{ТВ.з.г.}}}{C_{i\text{Ж}}}; \quad k_{\text{з.г.}} \rightarrow k_{\text{эф}}; \quad (3.6)$$

$$k_{\text{н.г.}} = \frac{C_{i\text{ТВ.н.г.}}}{C_{i\text{Ж.п.г.}}}, \quad (3.7)$$

где $C_{i\text{ТВ.з.г.}}, C_{i\text{ТВ.н.г.}}$ — концентрация примеси в твердой фазе за гранью и на грани соответственно; $C_{i\text{Ж.п.г.}}$ — концентрация примеси в жидкой фазе перед гранью.

В частично ограненных монокристаллах существует специфическая неоднородность, получившая название «*эффекта грани*», связанная с тем, что в общем случае

$$k_{з.г.} \neq k_{н.г.} \quad (3.8)$$

Эффект грани характеризуется коэффициентом неоднородности

$$R = \frac{k_{н.г.}}{k_{з.г.}}. \quad (3.9)$$

Если монокристалл полупроводника легирован электрически активной примесью (например, простым донором) и она при температуре исследования монокристалла полностью ионизована и определяет концентрацию основных носителей, уравнение (3.9) можно преобразовать к следующему виду:

$$R = \frac{k_{н.г.}}{k_{з.г.}} = \frac{C_{i\text{ ТВ.н.г.}} C_{i\text{ Ж}}}{C_{i\text{ Ж.п.г.}} C_{i\text{ ТВ.з.г.}}} = \frac{n_{н.г.} C_{i\text{ Ж}}}{n_{з.г.} C_{i\text{ Ж.п.г.}}} \approx \frac{n_{н.г.}}{n_{з.г.}}, \quad (3.10)$$

где $n_{н.г.}$, $n_{з.г.}$ — концентрации электронов на грани и в области монокристалла, лежащей за гранью, соответственно.

Одна из причин эффекта грани — так называемое концентрационное переохлаждение расплава на некотором участке фронта кристаллизации, приводящее к тому, что на этом участке развивается рост определенной кристаллографической грани. Под *концентрационным переохлаждением* понимают явление пересыщения расплава (раствора), возникающее из-за накопления на фронте кристаллизации примеси, перераспределяемой между расплавом (раствором) и растущим кристаллом, при этом температура в расплаве (растворе) ниже температуры ликвидуса.

Схема возникновения концентрационного переохлаждения (рис. 3.5) при выращивании кристалла, легированного примесью с $k_{эф} < 1$, показывает распределение температуры в расплаве при наличии (кривая 1) и отсутствии (кривая 2) концентрационного переохлаждения для одного и того же распределения примеси в расплаве (рис. 3.5, а). На рис. 3.5, б также нанесена кривая 3 равновесных температур кристаллизации T_L расплавов (растворов),

составы которых показаны на рис. 3.5, а, причем каждому составу на кривой $C = f(x)$ соответствует свое значение T_L .

Концентрационное переохлаждение возникает при условии $dT/dx \ll dT_L/dx$ (кривая 1) и значительной по протяженности области переохлажденного расплава (см. рис. 3.5, б). Таким образом, одним из способов избежать концентрационного переохлаждения (а, следовательно, и неоднородностей в монокристаллах, связанных с эффектом грани) является создание тепловых условий в расплаве (растворе), обеспечивающих снятие концентрационного переохлаждения.

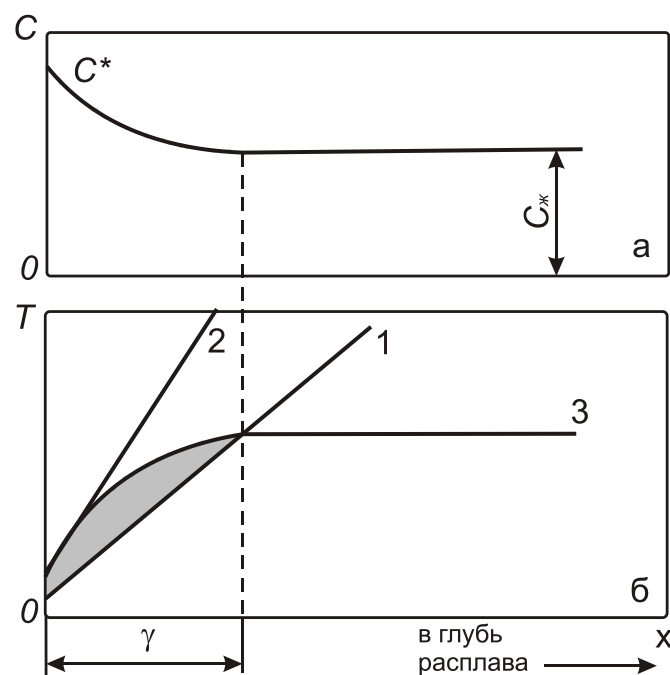


Рис. 3.5. Распределение концентрации примеси (а) и температуры (б) у фронта кристаллизации в расплаве, приводящее к возникновению концентрационного переохлаждения: 1,2 — распределение температуры при наличии и в отсутствие концентрационного переохлаждения; 3 — кривая равновесных температур кристаллизации. Начало координат совмещено с положением фронта кристаллизации (γ — протяженность переохлажденной области у фронта кристаллизации при распределении температуры в расплаве по кривой 1)

Если легированный монокристалл в процессе роста ограничивается кристаллографическими плоскостями, принадлежащими разным семействам, то в монокристалле может возникать неоднородность в распределении примеси, связанная с различным захватом ее разными гранями. Неоднородное распределение примеси, обусловленное описанным явлением, получило название «*эффекта песочных часов*», частным случаем которого является

эффект грани. Концентрационное переохлаждение при выращивании сильнолегированных монокристаллов может привести к возникновению в кристалле ячеистой структуры [2].

§ 2. Особенности выращивания кристаллов из растворов.

Выращивание кристаллов из растворов – это, по-видимому, самый старый метод их получения. Этот способ основан на диффузии молекул растворенного вещества к растущему кристаллу при понижении температуры или увеличении концентрации. Выращивание обычно производится на затравках. Из растворов удается выращивать кристаллы совершенные, без внутренних напряжений, хорошо ограненные, очень крупные (до десятков килограммов). Совершенство кристалла тем выше, чем меньше скорость роста; при выращивании из растворов скорость роста обычно составляет сотые доли миллиметра в час, так что процесс выращивания иногда длится месяцами. Малые скорости роста являются недостатком растворных методов из-за большой длительности процесса выращивания. Из растворов растут кристаллы водорастворимых сегнетоэлектриков, квасцы, селитру, сахар и т.п.

При выращивании кристаллов из раствора методом охлаждения концентрация раствора растет из-за того, что растворимость вещества обычно уменьшается при понижении температуры [1].

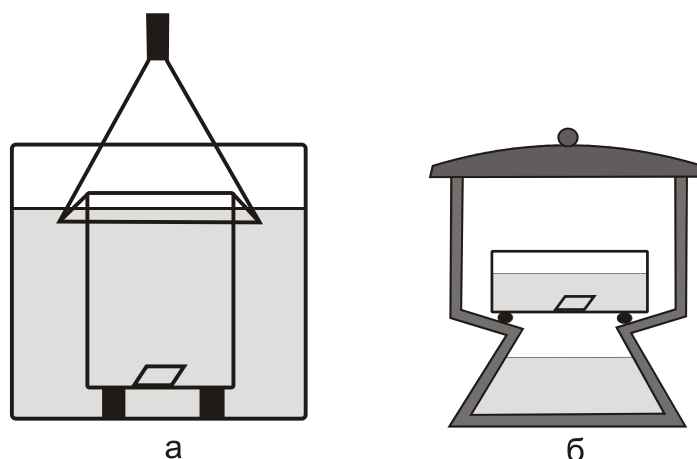


Рис. 3.6. Простейшие схемы выращивания кристаллов из раствора путем испарения

Существуют, однако, немногие вещества с так называемой ретроградной растворимостью, растущей при понижении температуры; для них, естественно, метод кристаллизации путем понижения температуры непригоден.

На рис. 3.6 показаны две простейшие схемы выращивания кристаллов из растворов путем испарения раствора (схемы по А. В. Шубникову) [20]. На рис. 3.6, а сосуд с растущим кристаллом — так называемый **кристаллизатор** — помещен в большой сосуд с водой для того, чтобы уменьшить

колебания температуры в растворе. Раствор испаряется в воздух. Сверху кристаллизатор неплотно прикрыт стеклянной воронкой, чтобы предотвратить попадание пылинок из воздуха в раствор, потому что любая пылинка неизбежно станет новым центром кристаллизации и на ней начнут расти новые, мелкие, так называемые паразитные кристаллы, мешающие росту основного кристалла.

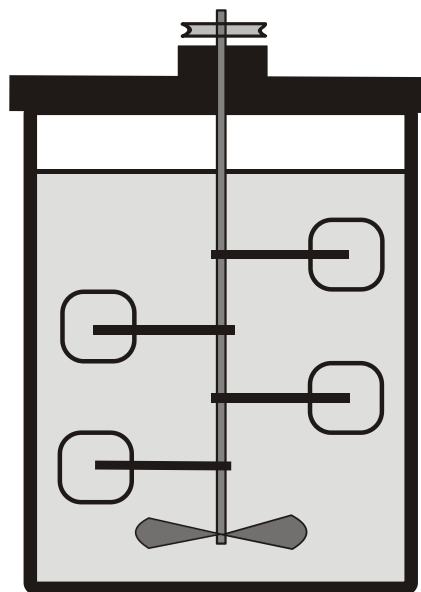


Рис. 3.7. Схема выращивания кристаллов из раствора путем испарения с вращением растущих кристаллов.

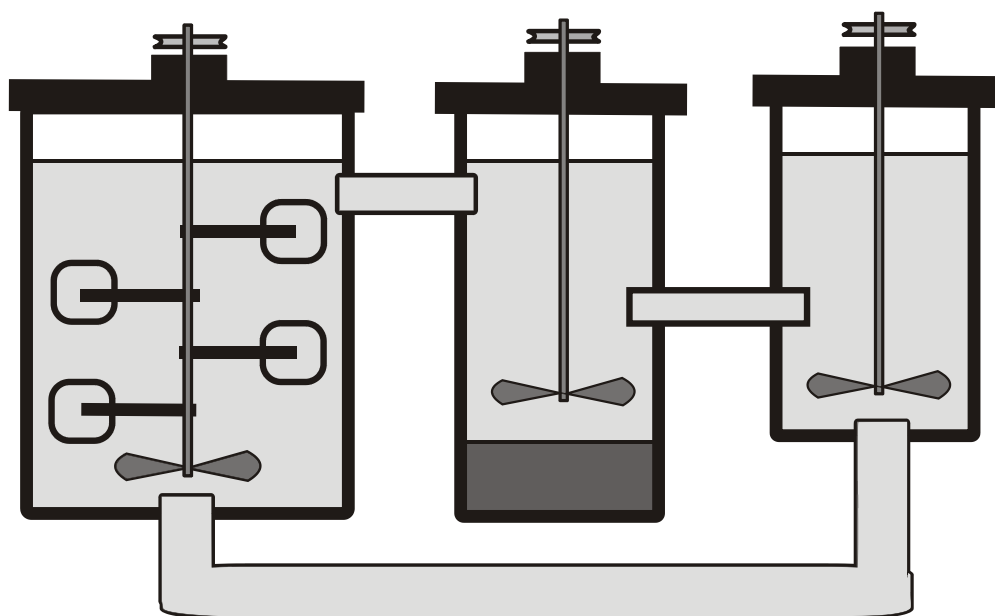


Рис. 3.8. Схема выращивания кристалла из раствора с циркуляцией растворителя

На рис. 3.6, б кристаллизатор с растущим кристаллом помещен в эксикатор, на дне которого находится вещество, поглощающее влагу из раствора, из-за чего опять-таки увеличивается концентрация вещества в растворе и затравка, лежащая на дне эксикатора, растет.

Обе схемы рис. 3.6 пригодны для опытов по выращиванию кристаллов в любой школьной или студенческой лаборатории [20].

На рис. 3.7 показана немного, более сложная схема выращивания из раствора – вращающийся кристаллизатор Хольдена. Концентрация вещества в растворе увеличивается благодаря испарению растворителя. Затравки, на которых растут кристаллы, вращаются в растворе, вследствие чего уменьшается влияние неравномерного распределения концентрации раствора и форма кристалла получается более совершенной, а степень дефектности уменьшается.

Эффективное пересыщение возможно также создавать медленным охлаждением раствора. Обычно скорость охлаждения составляет 0,1-1,5 °С/сут.

На рис. 3.8 схема еще более усложнена: затравки с растущими кристаллами вращаются в растворе, и, кроме того, происходит циркуляция раствора. В среднем сосуде поддерживается температура более высокая, чем температура кристаллизации, поэтому вещество, находящееся на дне сосуда, растворяется. Образующийся при этом пересыщенный раствор с помощью мешалки перекачивается из среднего сосуда в правый, в котором температура равна температуре кристаллизации; в правом сосуде раствор охлаждается, перемешивается и, оставаясь пересыщенным, поступает по нижней трубке в левый сосуд, где смешивается с тем раствором, из которого растет кристалл; обедненные части раствора, становясь легче, поднимаются вверх и уносятся из левого сосуда в правый, где они опять растворяют вещество, находящееся на дне. Таким образом, кристалл растет в условиях непрерывной подпитки раствора [19].

Особый метод кристаллизации из растворов — это *гидротермальный синтез*, применяемый для веществ, у которых растворимость при комнатной

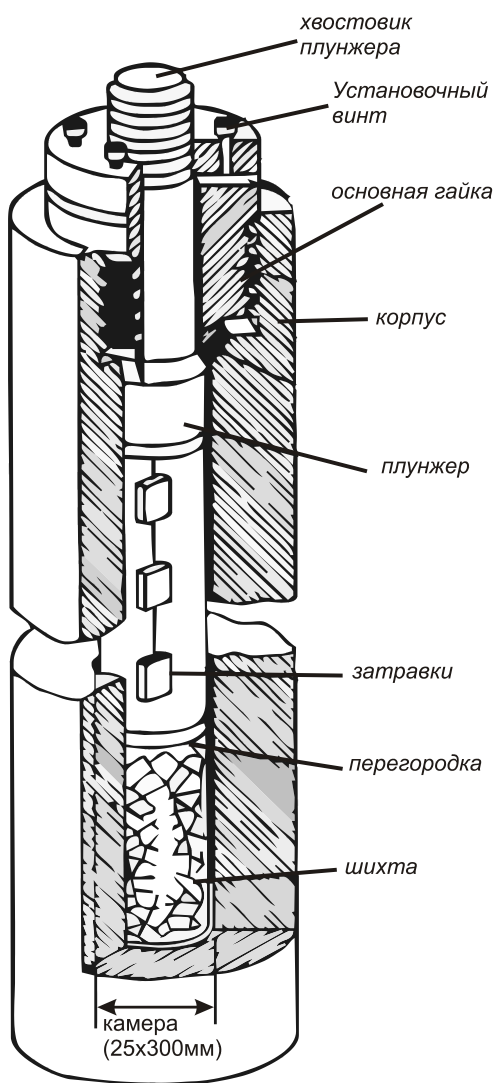


Рис. 3.9. Модифицированный автоклав Бриджмена для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях

температуре и нормальном давлении мала, а при повышении давления и температуры она резко повышается [1]. Принцип метода заключается в непрерывном переносе растворенного вещества конвекционными потоками, которые образуются в растворе из-за наличия градиента температуры. Гидротермальный метод особенно широко применяется для выращивания синтетического кварца (рис. 3.9). Кварц выращивают из щелочных растворов при 400°C в автоклавах под давлением до 100 МПа. В нижней части автоклава температура выше, чем в верхней, поэтому исходное вещество, находящееся на дне автоклава, растворяется. Образовавшийся пересыщенный раствор циркулирует по автоклаву и, поднимаясь вверх, питает растущий кристалл. Исходным веществом для выращивания больших кристаллов кварца служит природный низкосортный

поликристаллический кварц.

Ввиду того что технические требования к оборудованию здесь не совсем обычны, имеет смысл несколько подробнее остановиться на конструкции автоклава. На рис. 3.9 приведена схема установки для кристаллизации α -кварца. Автоклав представляет собой полый цилиндр из стали или специального высокотемпературного сплава, достаточно прочный, чтобы выдерживать давления и температуры в намеченных условиях эксперимента. На рис. 3.9 изображен так называемый «модифицированный затвор Бриджмена», который,

как установлено, обычно удовлетворительно работает при давлениях свыше 50 МПа.

При гидротермальном синтезе рост кристалла идет чрезвычайно медленно (примерно 1 мм или даже 0,1 мм в день), кристаллы вырастают совершенными. Гидротермальный синтез требует сложной громоздкой аппаратуры, автоклавы надо делать из специальных материалов, стойких при высоких температурах и давлениях, антикоррозионных и не взаимодействующих с выращиваемым веществом и его раствором. Кроме кварца гидротермальным методом растят окись цинка, гранаты, алюмосиликаты, вольфраматы, изумруды, рубины.

Особо надо остановиться на методах роста из раствора в расплаве, применяемых для веществ, труднорастворимых в обычных жидкостях или разлагающихся при нагревании и плавящихся лишь при очень высоких температурах. Таковы титанат и цирконат бария, гранаты, флюорит, рутил, кальцит, ферриты и др. Растворителем служат расплавленные соли или окислы, которые в жидком состоянии неограниченно смешиваются с выращиваемым веществом, но не образуют с ним твердых растворов или соединений и не влияют на свойства выращиваемого кристалла. Это налагает особые требования на выбор растворителя и материала для кристаллизационной аппаратуры; чаще всего пользуются платиновыми контейнерами. Для выращивания из растворов в расплаве применяют те же способы, что и для обычной кристаллизации из растворов, т. е. медленное охлаждение, испарение или циркуляцию раствора в поле температурного градиента с переносом вещества. Основной трудностью метода является подбор растворителей и материала для аппаратуры. Кристаллы вырастают кристаллографически ограниченными; дефекты, возникающие в кристалле, обусловлены в основном вхождением растворителя в кристалл [1].

§ 3. Методы выращивания кристаллов из расплавов.

Выращивание из расплавов применяется в промышленности наиболее широко. Имеется несколько групп методов, подразделяющихся в зависимости от способа отвода тепла в расплаве:

- 1) изменение температуры при неподвижном тигле;
- 2) перемещение кристалла в поле температурного градиента;
- 3) перемещение тигля или печи в поле температурного градиента;
- 4) бестигельные методы.

Преимуществами методов кристаллизации из расплава являются относительная простота аппаратуры, возможность использования высоких скоростей роста — до десятков миллиметров в час и выращивания очень больших кристаллов — до нескольких десятков килограммов.

Однако методы выращивания кристаллов из расплава обладают и определенными недостатками. Выращивание кристаллов из расплавов требует использования высоких температур роста, что в ряде случаев может создавать проблемы при контроле температурных градиентов, необходимых для выращивания кристаллов высокого структурного совершенства. Высокие температуры требуют также более высоких энергетических затрат при росте и способствуют загрязнению расплава, если он находится в тигле. Кроме этого, вырастающие кристаллы содержат множество дефектов, образующихся из-за температурных напряжений при росте и в основном в процессе остывания готового кристалла. После роста требуется специальный отжиг.

3.1. Изменение температуры при неподвижном тигле.

К этой группе можно отнести методы Штебера и Киропулоса.

В *методе Штебера* фронт кристаллизации перемещается не путем движения тигля, а посредством регулируемого температурного градиента. В этом методе температурный градиент регулируют с помощью холодильника в нижней части печи. Скорость перемещения фронта кристаллизации

определяется скоростью охлаждения, осуществляемого холодильником (рис. 3.10). Методом Штебера получают большие и чистые кристаллы.

В асбестовый цилиндр с крышкой и с окном из кварца для наблюдений (рис. 3.10) помещается сферическая чашка (из никеля, платины, фарфора) с веществом, из которого нужно получить кристалл. Подставка для чашки имеет приблизительно одинаковую с веществом теплопроводность. Сверху чашки расположен нагреватель, а снизу — охладитель. После расплавления вещества приводят в действие охладитель. Изотермические поверхности $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ при такой постановке опыта представляют собой горизонтальные плоскости [7].

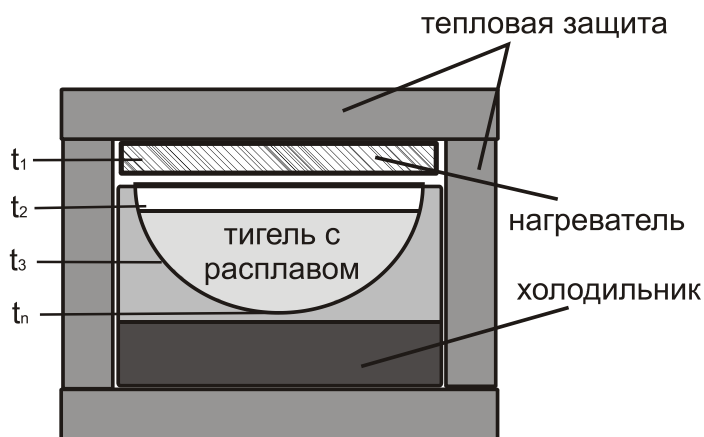


Рис.3.10. Аппарат Штебера для плавления и кристаллизации.

Кристалл зарождается на дне чашки благодаря тому, что отвод тепла холодильником локализует кристаллизацию близ самого доньшка. Дальнейший рост кристалла определяется темпом снижения температуры. Так как температура понижается при переходе от верхних слоев к нижним, конвекционные токи, вызывающие «неправильный» рост кристалла, отсутствуют. Все примеси, которые содержатся в расплаве, постепенно вытесняются вверх, даже когда их удельный вес больше веса растущего кристалла.

Разность $t_1—t_n$ устанавливается опытным путем. При высокой скорости охлаждения монокристалл не получается, и вертикальный температурный градиент оказывает только ориентирующее действие, в результате получают параллельные сростки столбчатых кристаллов.

Методом Штебера с высокими скоростями выращивают крупные монокристаллы фторида лития, хлорида натрия, нитрата натрия и металлического висмута. Любопытен факт, что поликристалл очень трудно вынуть из чашки, тогда как монокристалл легко выпадает после легкого постукивания по дну [7].

К первой группе методов относится также и *метод Киропулоса* (рис. 3.11, а). Расплав находится в неподвижном тигле, от растущего кристалла непрерывно отводится тепло: затравка укреплена на холодильнике, который охлаждается проточной водой. На этой затравке происходит постепенное нарастание кристалла в форме полусферы. При этом кристалл как бы врастает в расплав. По мере вырастания кристалла холодильник поднимают (автоматически или вручную), так чтобы в соприкосновении с расплавом был не весь кристалл, а лишь небольшой слой, прилегающий к растущей поверхности. Затем продолжается дальнейший рост до очередного разрастания до стенок тигля, последующего подъема и т. д.

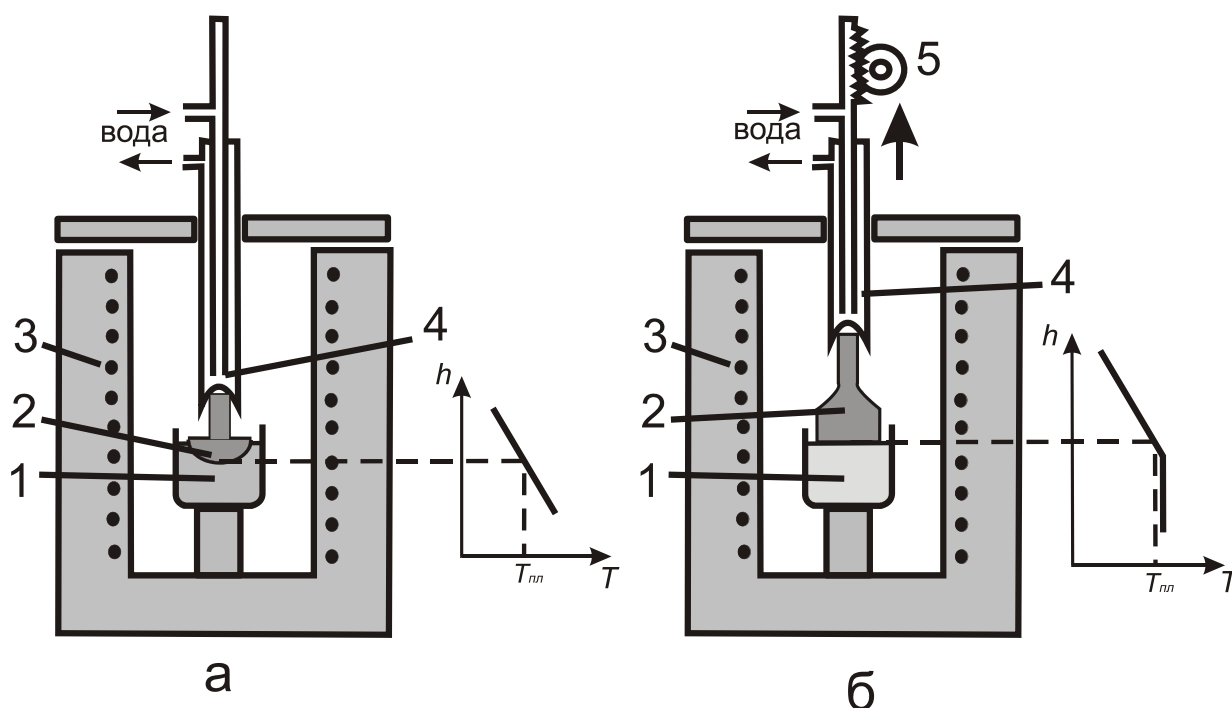


Рис.3.11. Схемы установок для выращивания монокристаллов по методу Киропулоса (а) и по методу Чохральского (б):

1 - тигель с расплавом; 2 – кристалл; 3 – нагреватель; 4 – охлаждаемый затравкодержатель; 5 – механизм вытягивания.

При выращивании методом Киропулоса диаметр выращиваемого кристалла ограничивается лишь размерами тигля и практически может достигать 300 см и более.

Метод Киропулоса применяют для выращивания оптических щелочно-галогидных и металлических кристаллов [8].

3.2. Перемещение кристалла в поле температурного градиента

Из второй группы наиболее распространен *метод Чохральского* (рис.3.11, б), применяемый в основном для выращивания полупроводниковых кристаллов – германия, кремния, соединений GaAs, InSb и др., а также монокристаллов металлов. Затравка, опущенная в расплав, смачивается расплавом и приподнимается над его поверхностью с прилипшим к ней расплавом (рис. 3.11, б). Подъемный механизм, который вытягивает затравку, охлаждается проточной водой. Как и в методе Киропулоса, рост происходит благодаря отводу тепла от растущего кристалла, но различие этих двух методов заключается в том, что в методе Киропулоса кристалл растет в расплаве, а в методе Чохральского — над расплавом. Скорость вытягивания монокристалла из расплава должна быть равна скорости кристаллизации; последняя, в свою очередь, зависит от градиента температуры у фронта кристаллизации [8].

Основное преимущество метода Чохральского состоит в том, что растущий кристалл не ограничен стенками сосуда. Поэтому его можно применять для выращивания веществ, сильно расширяющихся при затвердевании (например, германий, затвердевая, увеличивает свой объем на 5%).

Для успешного использования метода Чохральского необходимы следующие условия:

1. Кристалл (или кристалл с активатором) должен плавиться конгруэнтно, без разложения. Если кристалл плавится инконгруэнтно, его иногда удается вырастить из расплава такого

состава, где кристалл является устойчивой фазой. Но это уже рост из многокомпонентной системы, и ему свойственны все трудности, характерные для кристаллизации из растворов.

2. Кристалл не должен реагировать с тиглем и атмосферой, установившейся в процессе вытягивания. Герметичная аппаратура позволяет поддерживать нейтральную (инертную), окислительную или восстановительную среду.
3. Температура плавления кристалла должна быть достижима с помощью используемых нагревателей и должна быть ниже температуры плавления тигля.
4. Аппаратура должна обеспечивать регулирование скорости вытягивания в соответствии с градиентами температуры в зоне образования монокристалла.

Очень важным преимуществом метода вытягивания является возможность наращивания на затравку в строго контролируемых условиях. Строгий контроль возможен потому, что затравка и выращенный кристалл видны во время выращивания, так что экспериментатор может визуально наблюдать за процессом роста и корректировать его, руководствуясь совершенством кристалла. Кроме того, при наличии ориентированных затравок легко осуществить выращивание в любом заданном направлении. Если нет затравки, легко вызвать спонтанное зарождение на проволоке. Образующуюся поликристаллическую массу некоторое время наращивают, а затем ее диаметр уменьшают (делают «перетяжку») либо путем незначительного повышения температуры, либо путем увеличения скорости вытягивания. На практике увеличение скорости вытягивания трудно использовать для получения перетяжки, так как при этом затравка часто отрывается от расплава. В суженном кристалле граница раздела, как правило, формируется одним монокристалликом. Затем диаметр кристалла увеличивают, и в результате происходит рост монокристалла. В особо трудных случаях кристаллик необходимо отбирать из закристаллизованной в предварительном опыте

поликристаллической массы и использовать его как затравку в последующих экспериментах. При большом выборе затравок лучше начинать кристаллизацию на затравке сравнительно небольшого диаметра и затем медленно увеличивать диаметр кристалла до требуемого размера снижением температуры. Первоначальное зарождение обычно легче контролировать на затравках малой площади. Если образовался кристалл плохого качества, то легко расплавить закристаллизовавшийся объем так, чтобы не потерять всю затравку, и начать рост снова.

Чтобы обеспечить рост (более или менее) цилиндрического кристаллического стержня в стационарных условиях, нужно соблюсти определенное положение фронта роста относительно мениска расплава. В первом приближении можно считать фронт кристаллизации при затравливании плоским (рис. 3.12) Форму мениска можно оценить, приравнивая вес столба жидкости, висящего на затравке, силам поверхностного натяжения, действующим по окружности фронта кристаллизации:

$$\pi r^2 h \rho_l g = 2\pi r \sigma \quad (3.11)$$

$$h = \frac{2\sigma}{r \rho_l g} \quad (3.12)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения расплава; ρ_l – плотность расплава; g – ускорение силы тяжести, r – радиус столбца расплава [10].

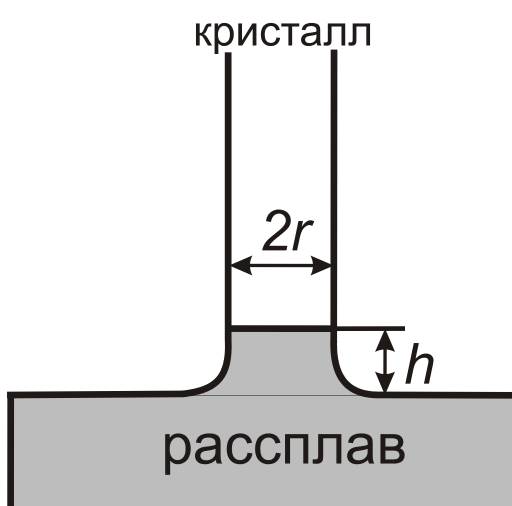


Рис. 3.12. Положение границы раздела кристалл–расплав при выращивании кристаллов методом Чохральского.

При сильном перегреве расплава возможен разрыв столба при вытягивании; при слишком низкой температуре расплава вокруг затравки образуется область переохлаждения, вследствие чего даже при отсутствии перемещения происходит заметное наращивание кристалла на затравку.

Поэтому вытягивание кристалла необходимо начинать при промежуточной

между двумя этими случаями температуре, то есть когда затравка сцеплена с расплавом, но роста кристалла еще не происходит. При вытягивании кристаллизация происходит у границы раздела.

На начальной стадии вытягивания после оплавления затравки производят формирование так называемой шейки монокристалла. При этом, как правило, диаметр шейки не превышает линейного размера поперечного сечения затравки, а длина составляет несколько ее диаметров. Формирование шейки производят понижая температуру расплава с большой линейной скоростью, что соответствует появлению больших осевых градиентов температуры. Это приводит к пересыщению вакансиями области монокристалла вблизи фронта кристаллизации, что при соответствующей кристаллографической ориентации затравки облегчает движение и выход на поверхность кристалла дислокаций, проросших из затравки.

После операции формирования шейки посредством варьирования температурных условий роста кристалла осуществляется разращивание монокристалла от размеров шейки до номинального диаметра слитка, то есть «выход на диаметр». Угол разращивания делается достаточно малым для предотвращения возникновения термических напряжений и соответственно увеличения плотности дислокаций.

После выхода на диаметр температурные условия выращивания кристалла стабилизируют с целью получения монокристаллического слитка высокого структурного совершенства. Ведущая роль на данном этапе принадлежит тепловым условиям процесса, так как они определяют градиенты температуры в кристалле и расплаве, от которых, в свою очередь, зависят форма фронта кристаллизации, скорость роста кристалла, диаметр, структурное совершенство и, в конечном счете, электрофизические параметры выращиваемого кристалла (в случае выращивания полупроводников) [10].

Рассмотрим процесс теплопередачи на фронте кристаллизации.

Если температура расплава равна T , а температура кристаллизации — T_0 , то теплоподвод от расплава к фронту кристаллизации через столбик жидкости, пренебрегая его теплоизлучением, характеризуется величиной

$$Q_1 = \frac{\beta_l(T - T_0)\pi r^2}{h}, \quad (3.13)$$

где β_l — теплопроводность расплава.

При скорости вытягивания f на фронте кристаллизации будет выделяться количество тепла, равное

$$Q_2 = \pi r^2 L \rho_s f \quad (3.14)$$

где L — скрытая теплота кристаллизации; ρ_s — плотность кристаллизующего материала.

Теплоотвод через твердый образец равен

$$Q_3 = \pi r^2 \beta_s \frac{dT_s}{dx}, \quad (3.15)$$

где β_s — теплопроводность твердого вещества вблизи температуры плавления; dT_s/dx — температурный градиент в кристалле. В этом соотношении неявно учтен и теплоотвод посредством излучения, так как последний учитывается в результирующем градиенте температуры вдоль растущего кристалла.

Условие теплового баланса на границе раздела будет выполнено, если тепловой поток Q_3 , отводимый от фронта кристаллизации растущего кристалла, равен сумме теплового потока Q_1 , поступающего к фронту кристаллизации из расплава, и количества теплоты Q_2 , выделяющегося на фронте кристаллизации вследствие самой кристаллизации: $Q_1 + Q_2 = Q_3$.

Подстановка соответствующих значений Q и h приводит к выражению:

$$\frac{\beta_l(T - T_0)}{h} + L \rho_s f = \beta_s \frac{dT_s}{dx}, \quad (3.16)$$

откуда:

$$r = \frac{(\beta_s dT_s/dx - L\rho_s f)2\sigma}{\rho_l g \beta_l (T - T_0)}. \quad (3.17)$$

Из этого выражения видно, что при заданном градиенте температур вдоль растущего кристалла и постоянной скорости вытягивания диаметр выращиваемого кристалла обратно пропорционален перегреву расплава.

Максимально возможная скорость вытягивания кристалла достигается тогда, когда поток тепла от расплава к границе раздела фаз полностью прекращен, то есть $Q_1 = 0$. Это условие реализуется при сведении к минимуму градиента температуры в расплаве, то есть при $T - T_0 = 0$. В этом случае от фронта кристаллизации отводится только скрытая теплота кристаллизации, а максимально допустимая скорость вытягивания кристалла определяется выражением

$$f_{max} = (\beta_s grad T_s)/(L\rho_s) \quad (3.18)$$

и может достигать десятков мм/мин.

Хотя в это выражение радиус кристалла явно не входит, можно показать, что он косвенно влияет на максимальную скорость вытягивания кристалла через результирующий градиент температур посредством учета теплоизлучения с поверхности растущего кристалла.

Существенное влияние на процессы теплопередачи оказывает характер атмосферы в ростовой камере. При выращивании кристаллов в вакууме теплопередача осуществляется только путем излучения. В газообразной же среде основную роль в процессе теплопередачи играют конвекционные процессы. В этом случае интенсивность теплопередачи возрастает с увеличением давления газа и его теплоемкости.

Вращение затравки и тигля, размер тигля, тип расплава также определяют распределение температур и концентраций компонентов и, в конечном итоге, ростовую морфологию кристалла.

Любые изменения теплового баланса на границе раздела кристалл–расплав нарушают установившиеся условия роста и приводят к изменениям

диаметра выращиваемого слитка, что, как правило, сопровождается возникновением различных структурных дефектов в кристалле. Обязательным условием для выращивания совершенных монокристаллов является высокая стабильность скорости вытягивания, скоростей вращения растущего кристалла



Рис. 3.13. Промышленное выращивание монокристаллов кремния методом Чохральского

и тигля с расплавом, постоянство мощности, подводимой к источнику нагрева тигля. Для стабилизации условий роста современные установки для выращивания кристаллов оснащены автоматизированными системами поддержания температуры нагревателя, непрерывного контроля диаметра выращиваемого слитка, подъема и вращения тигля и кристалла. Наиболее перспективными управляющими системами являются цифровые микропроцессорные системы. Они позволяют уменьшить непосредственное участие оператора в процессе выращивания и дают возможность организовать программное управление многими этапами технологического процесса (рис.3.13).

Процесс выращивания кристалла завершается отрывом его от расплава. Перед отрывом диаметр кристалла плавно уменьшают, создавая обратный конус, чтобы ослабить тепловой удар, приводящий к размножению дислокаций в конечной части слитка. Затем производят достаточно медленное охлаждение выращенного кристалла для предотвращения образования в материале термических напряжений и дислокаций. Для этого после отрыва монокристалл

поднимают на небольшое расстояние над расплавом и производят медленное снижение температуры нагревателя.

Основными преимуществами методов вытягивания кристаллов из расплава по сравнению с методами нормальной направленной кристаллизации являются следующие:

1. Кристалл растет в свободном пространстве, не испытывая никаких механических воздействий со стороны тигля; при этом размеры растущего кристалла можно достаточно произвольно изменять в пределах, допускаемых конструкцией установки.

2. Имеется возможность визуального наблюдения за процессом роста вытягиваемого кристалла. Это позволяет сопоставлять свойства получаемых кристаллов с условиями их выращивания и производить оптимизацию технологического процесса.

3. Имеется возможность использования затравки минимального размера.

3.3. Перемещение тигля или печи в поле температурного градиента

К третьей группе относятся различные модификации метода Бриджмена-Стокбаргера и другие аналогичные методы [8].

Установка для выращивания кристаллов по этому методу в принципе состоит из трубчатой печи, через которую опускается ампула, наполненная соответствующим материалом (рис. 3.14). Температура печи на 50 – 100 °С выше точки плавления материала. Кристаллы образуются в результате резкого охлаждения содержимого ампулы при помощи дополнительного холодильника или в более мягких условиях – при охлаждении во второй печи с более низкой температурой (способ Стокбаргера).

Одними из первых разработчиков метода выращивания кристаллов с перемещением тигля в поле температурного градиента являются И. Обреимов и А.В. Шубников (1924 год).

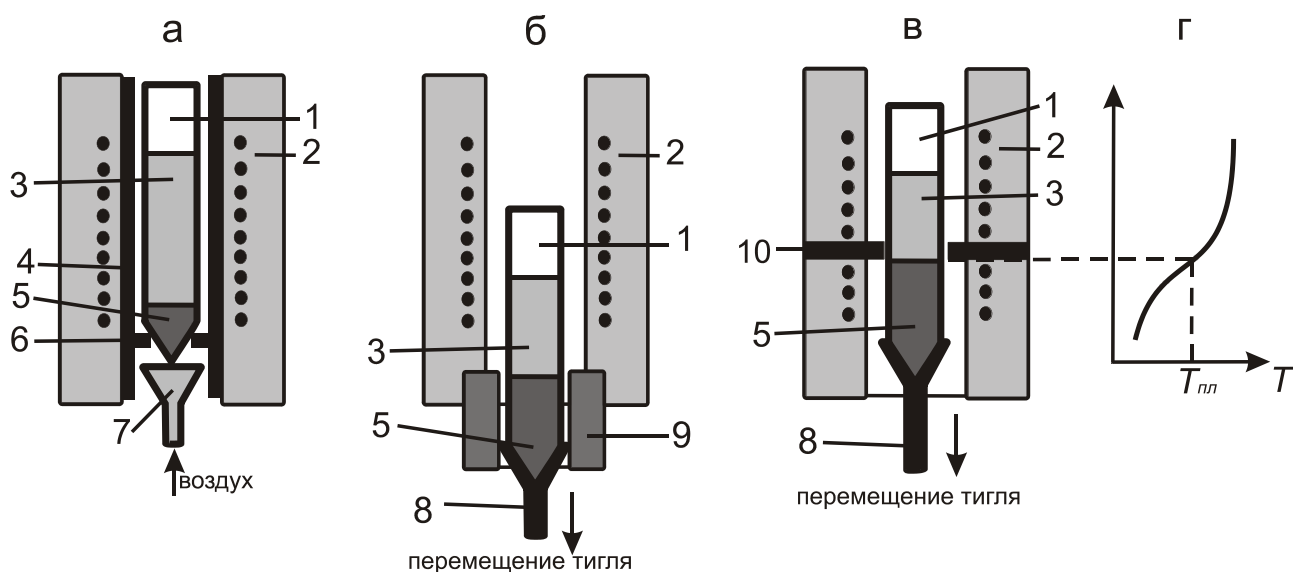


Рис. 3.14. Различные модификации метода вертикальной направленной кристаллизации: а – метод Обреимова-Шубникова; б – метод Бриджмена; в – метод Стокбаргера; г – зависимость температуры в печи от ее высоты при выращивании кристаллов.

1 - кварцевая ампула или тигель; 2 – трубчатая печь; 3 – расплав; 4 – толстостенный медный цилиндр; 5 – кристалл; 6 – опорный диск; 7 – сопло обдува; 8 – шток с механизмом перемещения; 9 – холодильник; 10 – диафрагма.

Прибор Обреимова-Шубникова для выращивания монокристаллов (рис.

3.14, а) состоит из кварцевой ампулы 1, помещенной в трубчатую электрическую печь 2. Ампула опирается своим коническим концом на опорный диск 6, имеющий отверстия для прохода воздуха. Для выравнивания температуры вдоль ампулы ее вставляют в толстостенный медный цилиндр 4. Охлаждают расплав 3 путем обдува нижнего конца ампулы холодным воздухом, подаваемым через сопло 7. Для обеспечения монокристаллического роста дно контейнера выполняется в виде конуса с острой вершиной, что создает условия для конкурентного роста, когда из множества зарождающихся в самом начале процесса кристалликов «выживает лишь один, наиболее быстро растущий кристалл. Именно его кристаллографическая ориентировка определяет ориентировку выращиваемого монокристалла. Скорость перемещения вверх границы раздела фаз регулируется интенсивностью

охлаждения нижней части контейнера, цилиндрическая форма которого обеспечивает постоянство поперечного сечения растущего кристалла. Методом Обреимова и Шубникова впервые научились выращивать монокристаллы металлов: олова, висмута, кадмия, сурьмы, алюминия, магния, меди от 1 до 300 мм в диаметре и до 30 см длины [1].

В 1925 году американский исследователь *П. Бриджмен* внес существенные конструктивные изменения в описанный выше метод Обреимова-Шубникова. Вместо струи сжатого воздуха используется иная система охлаждения цилиндрического контейнера с расплавом (рис. 3.14, б). В вертикальном варианте метода Бриджмена контейнер подвижен: по мере роста кристалла контейнер опускается вниз и постепенно выходит наружу из нагретой печи, охлаждаясь окружающим воздухом либо холодильником 9 (без принудительного обдува). Помимо устранения операции обдува контейнера новый метод выгодно отличается от своего предшественника также возможностью управлять скоростью кристаллизации, которая приблизительно соответствует скорости опускания контейнера с расплавом, тогда как в предыдущем методе управление скоростью кристаллизации весьма затруднено.

В *методе Стокбаргера* (1973 г.) единый спиралеобразный нагреватель электросопротивления может быть разделен на две отдельные секции, питаемые автономно и позволяющие обеспечивать заданный температурный профиль в печи (рис. 3.14, в). Между этими секциями помещается специальная кольцеобразная диафрагма 10, предназначенная для обеспечения резкого перепада температур в зоне кристаллизации. В начальный период процесса контейнер располагается в верхней (горячей) камере и после расплавления шихты он постепенно опускается с заданной скоростью через диафрагму в нижнюю (теплую) камеру. Кристаллизация происходит в зоне диафрагмы (рис. 3.14, г). В некоторых более поздних модификациях метода вертикальной направленной кристаллизации в подвижном трубчатом контейнере в процессе выращивания кристалла используется знакопеременное вращение контейнера

вокруг вертикальной оси, что способствует перемешиванию расплава и улучшению гидродинамических условий процесса [1].

Подытоживая вышесказанное, можно заключить, что суть метода Бриджмена-Стокбаргера состоит в том, чтобы создать зарождение на единственной границе между расплавом и кристаллом и проводить кристаллизацию в поле температурного градиента. Кристаллизуемый материал обычно находится в цилиндрическом тигле, а тигель опускают через поле температурного градиента (рис. 3.14, з) или нагреватель поднимают вдоль тигля. В обоих случаях изотерму, перпендикулярную оси тигля, заставляют перемещаться через него достаточно медленно, чтобы граница кристалл-расплав успевала следовать за ней. Как правило, в начале эксперимента все содержимое тигля расплавляется и при первом зарождении образуется несколько кристалликов. Превалирование на границе раздела кристалл—расплав одного из таких кристалликов обеспечивается тем или иным из перечисляемых ниже способов.

1. Дно тигля делают коническим (рис. 3.15, а), так что первоначально переохлаждается только малый объем расплава. В итоге образуется только один зародыш. Если же возникнет несколько зародышей, то один из них (с наиболее благоприятной ориентацией) станет доминировать на всей границе раздела.

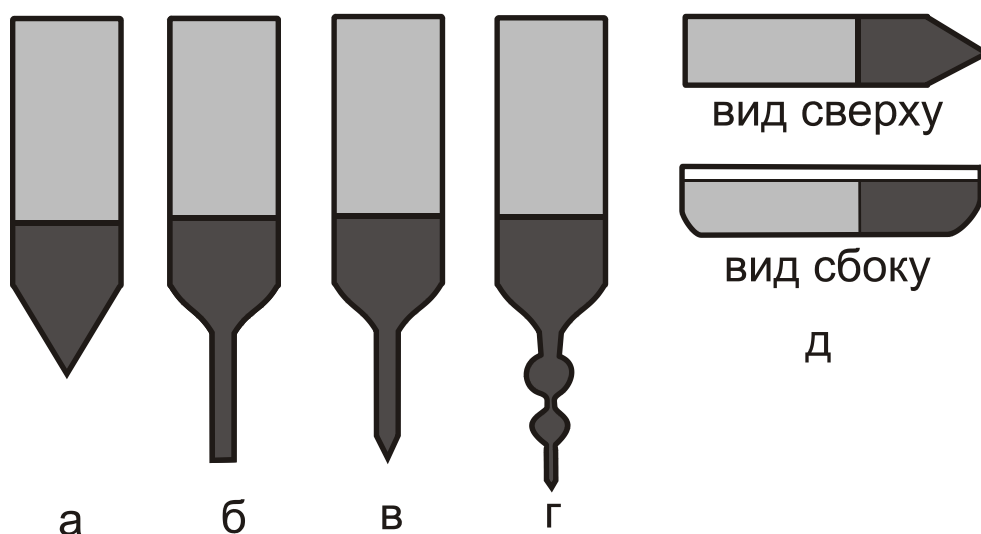


Рис. 3.15. Формы тиглей и лодочек, используемых при выращивании кристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера и аналогичными методами

2. Тигель изготавливают с капиллярным концом (рис. 3.15, б). Расплав первоначально переохлаждается в очень маленьком объеме. Если в капилляре образуется несколько кристалликов, то велика вероятность, что с продвижением фронта кристаллизации через капилляр один из них вырастет и заполнит всю поверхность раздела.

3. Конец тигля конической формы соединяют с основным объемом тигля тонким капилляром (рис. 3.15, в). Этому варианту присущи преимущества обоих первых способов.

4. На конце тигля конической формы (рис. 3.15, г) предусматривают одно-два расширения, которые соединяются друг с другом и с тиглем капиллярами. Ясно, что число таких расширений с капиллярными переходами может быть и больше двух. Такая конструкция тигля обеспечивает первоначальное зарождение в очень малом объеме (у конусного окончания) и способствует отбору монокристалльного участка из расширения в качестве затравки при прорастании через капилляр.

Ясно, что конфигурациями, аналогичными изображенным на рисунке 3.15 а—г, можно воспользоваться и при выращивании в открытых лодочках (иногда такой способ называют методом Чалмерса) (рис. 3.15, д). В этом случае чаще пользуются горизонтальными, а не вертикальными печами. Превалирование монокристалла на границе раздела кристалл—расплав зависит от исходной ориентации зародившихся первыми кристалликов и наклона границ зерен между ними. Эти моменты так и не стали предметом сколь-либо подробного исследования в практике промышленного выращивания кристаллов по методу Бриджмена-Стокбаргера, потому что всегда можно эмпирически подобрать форму тигля, градиент температуры и скорость, опускания тигля (или скорость охлаждения печи) так, чтобы во всех случаях добиться образования монокристалла или хотя бы крупных монокристалльных участков в объеме тигля. Однако нужно иметь в виду, что в подобных случаях должно преобладать гетерогенное зарождение на стенках тигля, так что при прогнозировании ориентации зародышей могут оказаться полезными теории

гетерогенного зарождения. Само собой разумеется, что при выращивании кристаллов по методу Бриджмена-Стокбаргера можно было бы прибегать к специальному затравливанию, помещая монокристалльную затравку в конце тигля и подбирая такой температурный профиль в печи, чтобы подобная затравка не расплавилась. Но экспериментально это часто выливается в утомительную процедуру, поскольку в обычной установке Бриджмена-Стокбаргера температура регулируется с недостаточной точностью, а следить визуально за затравкой не позволяют непрозрачные тигли и стенки печи [8].

Обычная трудность при выращивании кристаллов по методу Бриджмена-Стокбаргера заключается в необходимости обеспечить очень небольшой температурный градиент вдоль тигля. Дело в том, что при этом расплавы многих веществ заметно переохлаждаются до начала кристаллизации. Если в расплаве можно создать достаточно высокое переохлаждение, а температурный градиент довольно мал, то часто весь образец может оказаться охлажденным до уровня ниже температуры плавления до появления первого кристаллика. Зарождение в таких условиях приводит к очень быстрому росту в остальной части расплава и неизбежному образованию мелких кристаллов плохого качества. Большие же температурные градиенты гарантируют начало зарождения до того, как весь расплав переохладится. В этом случае рост протекает в контролируемых условиях, когда изотерма, соответствующая температуре плавления, перемещается по образцу.

Горизонтальная направленная кристаллизация (метод Багдасарова) используется при получении тугоплавких монокристаллических материалов, применяемых в радиоэлектронике, электронной технике, акустоэлектронике и в ювелирной промышленности. К достоинствам этого метода можно отнести его относительную техническую и технологическую простоту. Особенность метода заключается в том, что кристаллы выращивают из расплава в горизонтальном контейнере, имеющем форму лодочки (рис. 3.15, *д*). Преимущество этого метода заключается в том, что высота расплава остается практически постоянной в процессе роста; это способствует стабильности процесса. Этим

методом удается выращивать весьма крупные, достаточно совершенные монокристаллы сапфира Al_2O_3 и иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$. Кристаллы вырастают в форме плоских пластин, что удобно для технических применений [1].

Метод зонной кристаллизации (зонной плавки) — метод очистки твёрдых веществ, основанный на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах. Метод является разновидностью направленной кристаллизации, от которой отличается тем, что в каждый момент времени расплавленной является некоторая небольшая часть образца. Такая расплавленная зона передвигается по образцу, что приводит к перераспределению примесей. Если примесь лучше растворяется в жидкой фазе, то она постепенно накапливается в расплавленной зоне, двигаясь вместе с ней. В результате примесь скапливается в одной части исходного образца. По сравнению с направленной кристаллизацией этот метод обладает большей эффективностью. Метод был предложен В. Дж. Пфанном в 1952 году и с тех пор завоевал большую популярность. В настоящее время метод используется для очистки более 1500 веществ. Схема устройства для зонной плавки в лодочке приведена на рис. 3.16.

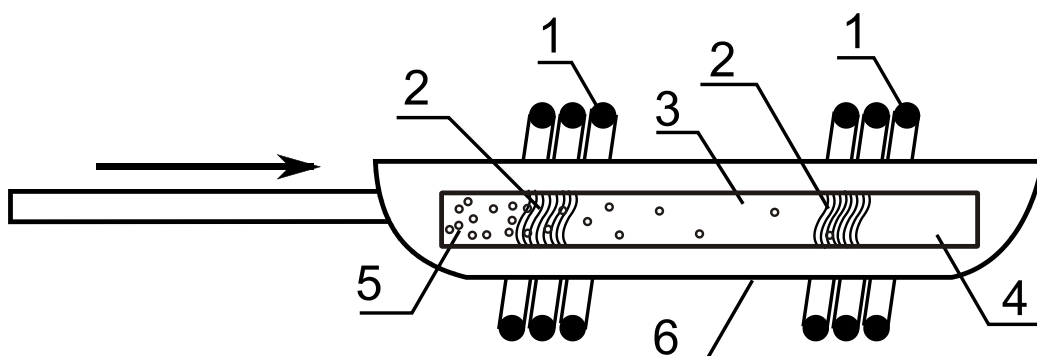


Рис. 3.16. Схема устройства для зонной плавки германия: 1 — индукционные катушки; 2 — расплавленные зоны; 3 — очищенный германий; 4 — сверхчистый германий; 5 — германий с повышенным содержанием примесей; 6 — графитовая лодочка;

Очищаемое вещество помещают в лодочку из тугоплавкого материала. Основные требования к материалу лодочки — это высокая температура ее

плавления и чтобы материал лодочки не растворялся в очищаемом веществе или не реагировал с ним.

Лодочку помещают в горизонтальную трубу, у которой один конец может быть запаян или через него подают инертный газ. Если он запаян, то другой конец трубы соединен с вакуумной установкой.

Один конец образца расплавляется, затем расплавленная зона начинает двигаться вдоль слитка. Длина расплавленной зоны зависит от длины слитка и составляет несколько сантиметров. Вещество плавится либо индукционными токами, либо теплопередачей в печи сопротивления. Скорость движения составляет, как правило, от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров в час. Движение может осуществляться либо за счет вытягивания лодочки через неподвижную печь, либо смещением зоны нагрева. Иногда для повышения эффективности увеличивают число проходов зоны или число зон. Распределение примеси характеризуется *коэффициентом распределения* (см. уравнение 3.2).

Иногда вместо коэффициента K распределения используют коэффициент разделения α , который равен

$$\alpha = \frac{C_S(1 - C_L)}{C_L(1 - C_S)}, \quad (3.20)$$

где C_S — концентрация примеси в твердой фазе, C_L — концентрация примеси в жидкой фазе.

Примеси, для которых коэффициент распределения $K < 1$, концентрируются в расплавленной зоне и вместе с ней перемещаются к концу слитка. С другой стороны от расплавленной зоны образуются слои вещества, более чистого относительно примесей, для которых $K < 1$. Те примеси, для которых $K > 1$, наоборот, концентрируются в начале слитка. Если осуществить многократное прохождение расплавленной зоны, то примеси с $K < 1$ соберутся в конце слитка. Для примесей с $K > 1$ метод мало эффективен. Самые чистые части слитка (из середины) используются для изготовления приборов. Таким

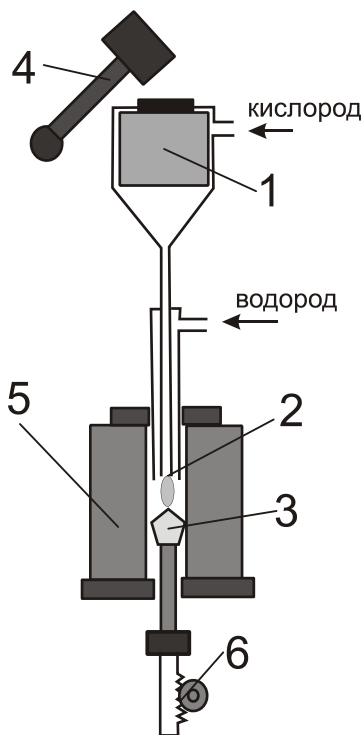
методом можно очистить германий до образцов с удельным сопротивлением порядка $70 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, в которых остается примерно один атом примеси на 10^{10} атомов германия.

Если расплав вступает в реакцию с материалом тигля (лодочки), или очищаемое вещество имеет высокую температуру плавления ($>1500 \text{ }^\circ\text{C}$), применяют *бестигельную зонную плавку* (см. ниже).

Метод обладает рядом недостатков. Основной недостаток — невозможность масштабирования, так как скорость процесса определяется скоростью диффузии примеси. Поэтому метод применяется для конечной стадии очистки при получении особо чистых веществ. Максимальные габариты лодочки — длина 50 см, толщина 2–3 см, длина расплавленной зоны 5 см [1].

3.4. Бестигельные методы

Из четвертой группы рассмотрим весьма распространенный метод Вернейля, широко применяемый для выращивания рубина, шпинелей, гранатов, окислов (рис. 3.17).



- 1 – исходный материал;
- 2 – пламя;
- 3 – кристалл;
- 4 – ударный механизм;
- 5 – камера горения из огнеупорного материала;
- 6 – механизм перемещения.

Рис. 3.17. Схема выращивания кристаллов из расплава по методу Вернейля (рисунок слева) и промышленное производство по методу Вернейля (рисунок справа).

Метод Вернейля — первый из промышленных методов кристаллизации, разработанный еще в самом начале XX в., — принадлежит к бестигельным методам. Сущность его такова: порошок исходного материала *1* сыплется через пламя гремучего газа *2* и, расплавляясь в этом пламени, падает на кристалл *3*, который растет подобно сталагмиту. Кристаллы, выращенные по методу Вернейля, известны как *були*, по-видимому, в связи с тем, что первоначально они имели примерно округлую форму. Этот термин, введенный Годеном и применявшийся Вернейлем, теперь стал обычным в лексиконе специалистов по выращиванию кристаллов, несмотря на то что сейчас кристаллы имеют цилиндрическую форму [1].

В начальной стадии роста були порошок, попадая на штифт, затвердевает и образует конус из материала относительно невысокой плотности. В дальнейшем конус перемещают в горячую зону пламени, где его вершина начинает плавиться. В этот момент образуется несколько кристаллов, но один из них ориентирован в направлении наибольшей скорости роста. Он подавляет рост остальных кристаллов и служит затравкой для развивающейся були. На ранней стадии роста чрезвычайно важно мастерство оператора, поскольку во время селекции кристаллов может понадобиться регулировка температуры пламени или скорости подачи порошка.

После того как в центральной части начнется преобладающий рост одного кристалла, чтобы увеличить диаметр були повышают скорость подачи питающего порошка и постепенно увеличивают температуру пламени регулировкой скорости потока кислорода. Верхняя поверхность були становится округлой, и на нее подают свежие порции глинозема в виде падающих капель расплава. Далее подставку со штифтом опускают со скоростью, соответствующей скорости роста були.

Наиболее важным условием для выращивания кристаллов высокого качества является равномерная подача порошка, поэтому большие усилия тратятся на приготовление питающего материала с тем, чтобы он обладал хорошей сыпучестью. Если порошок слишком грубый, внедрение крупных

холодных частичек может вызвать затвердевание тонкого расплавленного слоя. Тогда зарождается много мелких кристаллов и буля утрачивает структуру монокристалла. Применение слишком мелкого порошка связано с опасностью испарения шихты в пламени. Оптимальные размеры частиц лежат в субмикронном интервале (меньше тысячных долей миллиметра). Частицы должны иметь правильную форму, так как только в этом случае они одинаково реагируют на воздействие вибратора. Вернейль получал шихту из аммониевых квасцов, содержащих около 2,5% примеси хромовых квасцов. (Эта концентрация хрома обеспечивала получение камней красного цвета). Порошок такого состава нагревался до разложения квасцов и образования окислов, которые измельчались и просеивались через проволочное сито для селекции частиц необходимого размера.

Вернейль в течение 2 часов выращивал були весом 2,5 - 3 г. (12-15 карат). Були были округлой формы, и некоторые из них имели диаметр 5-6 мм.

В последние годы появилось большое число научных работ по выращиванию корунда и шпинели методом плавления в пламени. Главное внимание в них уделяется соотношению между дефектами в кристаллах и условиями, при которых выращивается буля.

По сравнению с другими методами выращивания способ Вернейля обладает определенными преимуществами. В нем не требуется тигельного материала, поэтому кристаллы не могут быть загрязнены соприкосновением со стенками. Температура определяется только степенью нагрева, а не устойчивостью тигельного материала. Конструкция горелки позволяет изменять термические условия и одновременно влиять на размеры кристаллов. В других случаях для этого необходимы печи сложной конструкции. Нет необходимости в затравочных кристаллах, хотя они часто применяются для экономии времени и материала. Благодаря постоянному прямому наблюдению можно управлять процессом роста, который протекает с высокой скоростью. Основное несовершенство этого метода выращивания кристаллов заключается в наличие ступенчатого градиента температур между горячей областью

пламени, где располагается расплавленная вершина були, и более холодной нижней частью. Резкое изменение температуры вдоль оси були создает сильные напряжения в кристалле и, при и извлечении из печи були часто растрескиваются (вдоль) с образованием двух полуцилиндрических фрагментов. Температурный градиент может быть уменьшен введением в печь дополнительных нагревателей. Для этих целей можно использовать электрический нагреватель, смонтированный вдоль оси в нижней части пламени, или четыре маленькие кислородно-водородные горелки, расположенные под прямым углом. При низких температурах пламя часто горит нестабильно и им трудно управлять, так как небольшие изменения состава газа обуславливают сильные изменения температуры.

В промышленности и исследовательских лабораториях применяется множество других методов выращивания кристаллов. Техника выращивания непрерывно совершенствуется, по мере того, как быстро растет и ширится применение кристаллов [25].

§ 4. Методы выращивания кристаллов из газовой фазы.

Существующие способы выращивания монокристаллов из газовой фазы можно разделить на две группы: кристаллизация без участия химической реакции и кристаллизация с участием химической реакции. В такой последовательности мы их и рассмотрим [9].

4.1. Кристаллизация без участия химической реакции

В этом случае вещество переносится, к растущему кристаллу в результате возгонки. Поэтому процесс можно успешно вести лишь в том случае, если вещество ниже температуры плавления обладает заметной упругостью паров, которая к тому же достаточно сильно зависит от температуры. Таким образом можно выращивать монокристаллы многих

сульфидов, селенидов, теллуридов, галогенидов, а также органических веществ и даже таких тугоплавких соединений, как карбиды кремния и бора. При выращивании кристаллов методом сублимации-конденсации обычно применяют два типа систем: замкнутые и проточные. В первом случае используют запаянную ампулу или установку для испарения в вакууме. В типичном варианте метода **системы замкнутого типа** (рис. 3.18) транспортируемое вещество помещают в ампулу (обычно кварцевую) и откачивают ее (если вещество инертно по отношению к воздуху, то откачка не обязательна). Иногда ампулу после откачки заполняют до определенного давления газом, препятствующим разложению, или инертным газом. Если реакция между газом и транспортируемым веществом существенна, то метод правильнее рассматривать как метод реактивного переноса. Наличие инертного газа улучшает перенос, поскольку его конвекция способствует движению сублимированных частиц в направлении зоны роста. Но так как средняя длина свободного пробега частиц сублимата зависит от давления, в высоком вакууме обычно обеспечивается лучший перенос [8].

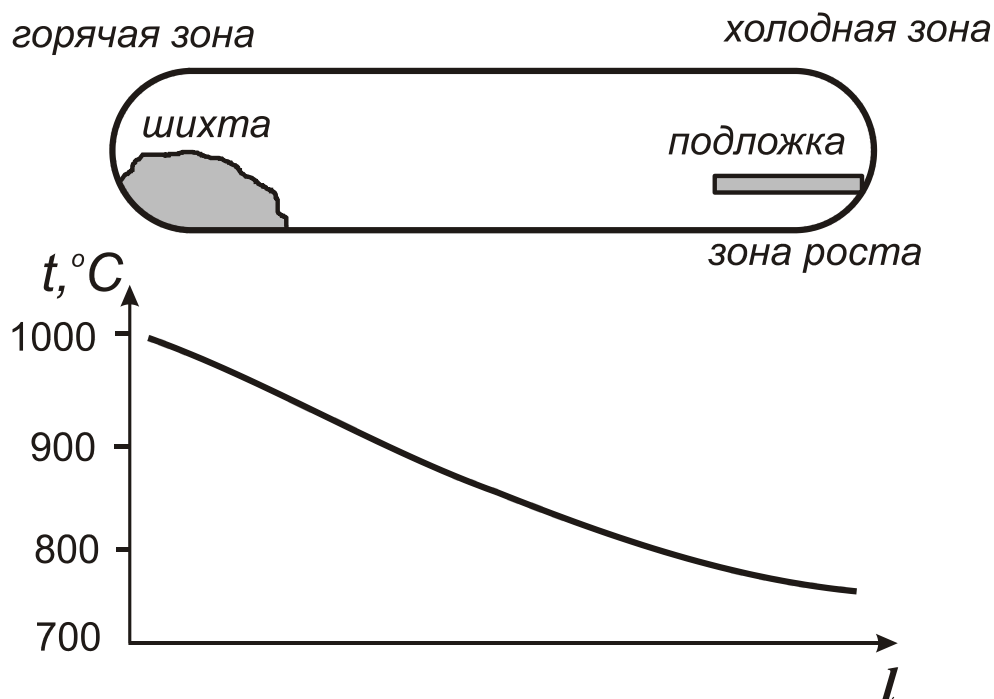


Рис.3.18. Получение пленок арсенида галлия методом сублимации.

В *проточных методах* используются открытые трубки вместо запаянных ампул и поток инертного газа через систему несет испаряющиеся частицы к зоне роста. Выращивание кристаллов на затравке трудно обеспечить в методах, использующих проточные трубы и для этого применяется обычно *вакуумное катодное напыление*. Но в этом методе поток вещества к подложке довольно мал, так что выращивание кристаллов заметного объема обычно требует значительного времени. Однако, благодаря прямолинейности молекулярного пучка метод катодного напыления позволяет использовать так называемые «маски» для получения единой пленки заданной, иногда довольно сложной конфигурации [9].

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

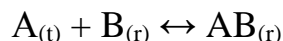
Метод сублимации позволяет получать кристаллы, не загрязненные посторонними примесями. Однако, широкое применение этого метода для получения полупроводниковых монокристаллов и пленок сталкивается с определенными трудностями, связанными с необходимостью создания глубокого вакуума, предохраняющего от вредного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

4.2. Кристаллизация с участием химической реакции

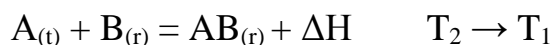
Эта группа методов применяется для выращивания кристаллов веществ, не обладавших заметной упругостью пара ниже температуры плавления или нарушающих свою стехиометрию в процессе испарения. В нее входят методы, основанные на химических транспортных реакциях в замкнутой или открытой (проточной) системе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

Метод химических транспортных реакций основан на использовании обратимых гетерогенных реакций, в результате которых вещество переносится из зоны растворения в зону роста. В зоне растворения газообразное вещество В

реагирует с подлежащим переносу твердым веществом А, образуя газообразный продукт АВ, который посредством диффузии, конвекции или с газовым потоком переносится в зону кристаллизации, где в результате изменения температуры равновесие реакции смещается влево и на затравке кристаллизуется выделяющееся из газовой фазы вещество А:

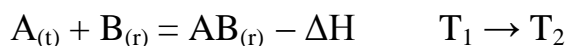


При эндотермической реакции вещество переносится из зоны с более высокой температурой T_2 в зону с более низкой температурой T_1 :



Стрелка указывает направление переноса вещества.

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



Таким образом, основа метода - обратимая гетерогенная реакция [9].

а) *Кристаллизация из газовой фазы в замкнутом реакционном сосуде* (запаянной ампуле) принципиально схожа с выращиванием кристаллов из раствора (в том числе и гидротермальным методом) в условиях температурного перепада, и отличается только сравнительно малой плотностью растворителя.

В системе (рис. 3.19) создаются две зоны: зона растворения с температурой T_1 (или T_2) и зона кристаллизации с температурой T_2 (или T_1).

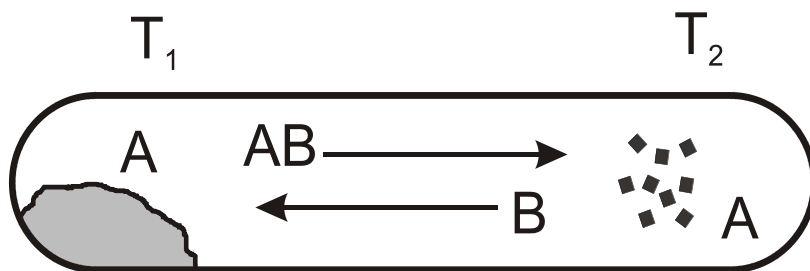
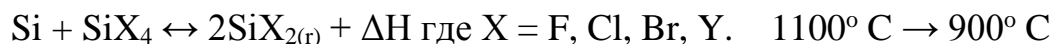


Рис. 3.19. Схема процесса в замкнутой ампуле.

Примером может служить эндотермическая реакция диспропорционирования:



Перенос вещества в изображенной на рисунке 3.19 ампуле происходит в результате диффузии. В тех случаях, когда наряду с диффузией имеет место и конвекция, количество перенесенного вещества увеличивается. При этом используются ампулы достаточно большого (> 20 мм) диаметра, наклонно установленные, причем нижний конец ампулы – более горячий.

б) Реакции переноса в проточной системе.

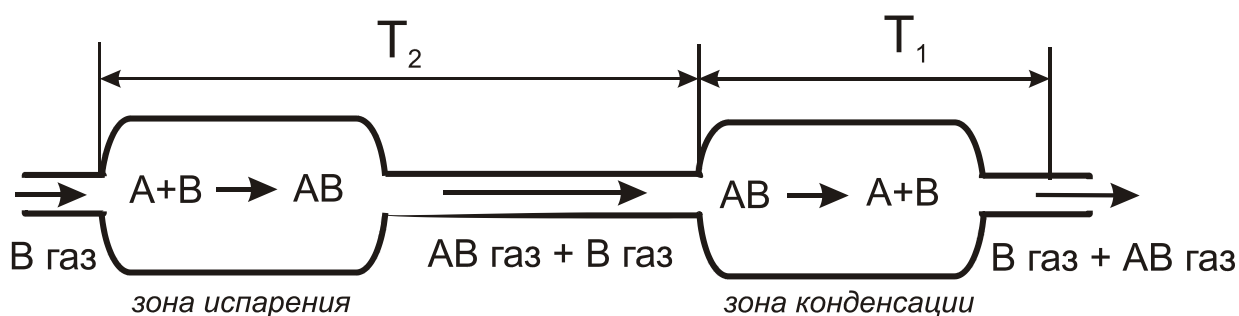


Рис. 3.20. Схема установки для транспорта вещества методом потока.

В проточной системе происходит одностороннее движение газового потока, уходящего в атмосферу после отложения вещества в зоне кристаллизации (рис. 3.20).

В качестве растворителей используют галогены (чаще всего Y_2), серу, селен, теллур, мышьяк, фосфор и др. Этот метод целесообразно использовать в тех случаях, когда реакция протекает быстро и приводит к достаточно полному выделению транспортируемого вещества. Успешно применяется метод потока и при наличии перепада давления. Если газообразные продукты реакции, протекающей с уменьшением объема, продувать через сопло, то на выходе из сопла равновесие сместится влево; аналогичное влияние оказывает разбавление продуктов реакции инертным газом [9].

Хотя зачастую одной и той же реакцией можно пользоваться при кристаллизации в замкнутой и открытой системе, следует заметить, что

замкнутая система дает определенные преимущества, когда экспериментатор располагает небольшим количеством вещества, а также при использовании медленно протекающих реакций. С другой стороны, транспорт вещества в открытой системе осуществляется быстрее и сам процесс кристаллизации легче поддается контролю и управлению.

При *кристаллизации с использованием парофазных реакций* отсутствует подлежащая переносу твердая фаза. Материалом для кристаллизации служат пары летучего соединения, переносимые транспортирующим агентом (обычно водородом). Проходя через нагретую реакционную камеру, захваченные пары, благодаря взаимодействию с водородом или термическому разложению, выделяют вещество, кристаллизующееся на стенках реакционной камеры и на затравке. Примером получения монокристаллических пленок в результате разложения хлоридов в присутствии водорода может служить получение монокристаллических пленок бора и пленок германия.

Следует заметить, однако, что проведение парофазных реакций требует тщательной очистки применяемых газов, в противном случае образующиеся кристаллы будут засорены примесями, которые могут неопределенным образом влиять на рабочие свойства кристаллов [9].

4.3. Достоинства и недостатки методов выращивания монокристаллов из газовой фазы

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

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

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

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

Контрольные вопросы

1. Является ли рост монокристалла равновесным явлением и почему?
2. Сформулируйте факторы, определяющие зародышеобразование.
3. Перечислите основные механизмы роста кристаллов.
4. Что такое дендриты и чем вызывается их образование?
5. Что такое эпитаксия и каковы ее основные разновидности?
6. Равновесный и эффективный коэффициенты распределения примеси – в чем их различие?
7. В чем заключаются особенности выращивания кристаллов из растворов? Что такое гидротермальный синтез?
8. В основе каких методов выращивания кристаллов лежит принцип изменения температуры при неподвижном тигле?
9. Каковы основные принципы выращивания монокристаллов методом Чохральского? В чем преимущества и недостатки этого метода выращивания?
10. Перечислите основные методы выращивания кристаллов при перемещении тигля в поле температурного градиента. В чем их принципиальное различие?
11. Какой принцип лежит в основе метода Вернейля?
12. Какие вы знаете методы выращивания кристаллов из газовой фазы?

Заключение

Учебное пособие «Основы физического материаловедения» является одним из выпусков серии «Методы экспериментальной физики конденсированного состояния». Данное пособие предназначено для студентов бакалавриата, магистратуры и аспирантуры в области фундаментального и прикладного материаловедения, обучающихся по направлениям «Физика конденсированного состояния», «Электроника и наноэлектроника» и «Физика».

Первая часть учебного пособия содержит учебный материал по разделам «Химические связи, строение атомов и периодический закон Д.И. Менделеева», «Основные свойства диэлектриков, полупроводников и металлов» и «Физические методы анализа вещества».

Во второй части рассмотрены основные определения термодинамики фазовых равновесий, принципы построения фазовых диаграмм и их разновидности. Значительный объем второй части посвящен обсуждению влияния химического и фазового состава, атомной структуры и структурных несовершенств на свойства материалов, а также рассмотрены основные методы выращивания монокристаллов.

Данный материал лег в основу лекционного курса «Физическая химия материалов и компонентов электронной техники» для студентов физического факультета ИГУ.

Список исправлений и уточнений к 1 части

В третьей главе первой части данного учебного пособия были обнаружены ошибки в ссылках на литературные источники. Текст §1 главы 3 (страницы 114-127) написан д.т.н. Васильевой И.Е. и частично опубликован статье:

- Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1(2). С. 14-24.

Ссылка [2], указанная к таблице 3.1, ошибочна. Таблица 3.1 составлена Васильевой И.Е. по данным статей, опубликованных в сборнике «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» Тез. докл. XIII конф., Нижний Новгород, 28-31 мая 2007 г.:

- Козин Л.Ф. Сверхчистые металлы и технический прогресс, Стр. 12-14.
- Пархоменко Ю.Н., Филиппов М.Н., Карпов Ю.А. Высокочистые вещества и наноаналитика, Стр. 119-120.
- Чурбанов М.Ф. Современные задачи химии высокочистых веществ, Стр. 3-9.

На стр. 119 вместо ссылки на литературный источник [9] следует указать:

- Harrison G.R. M.I.T. Wavelength Tables. New-York: John Wiley and Sons, 1939. 429 p.

На стр. 120 приведён рисунок из статьи:

Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Использование многомерных градуировок для атомно-эмиссионного определения бора и фосфора в продуктах производства кремния // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 3. С. 353-362.

На стр. 130 (третий абзац сверху) следует читать:

Процесс поглощения света атомами называется *атомной абсорбцией*.

Рекомендуемая литература

1. *Вильке, К.-Т.* Методы выращивания кристаллов. Пер. с немец. / К.-Т. Вильке. – Л.: Недра, 1968, - 423 с.
2. *Горелик, С.С.* Материаловедение полупроводников и диэлектриков: учеб. для вузов / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. – М.: МИСИС, 2003. - 480 с.
3. *Горилецкий, В.И.* Рост кристаллов / В.И. Горилецкий, Б.В. Гринёв, Б.Г. Заславский, Н.Н. Смирнов, В.С. Суздаль. – Х.: Акта, 2002. – 536 с.
4. *Загуляева, С.В.* Материаловедение: Учеб. пособие / С.В. Загуляева, Л.С. Макашова. – Ярославль, Изд. ЯрГТУ, 1996 г. – 60 с.
5. *Захаров А.М.* Диаграммы состояния двойных и тройных систем: учеб. пособие / А.М.Захаров. – М.: Металлургия, 1990. – 240 с.
6. *Киттель, Ч.* Введение в физику твердого тела: учебное руководство. Пер. с англ. / Ч. Киттель. – М.: «Наука», 1978 г. – 792 с.
7. *Козлова, О.Г.* Рост кристаллов / О.Г. Козлова. – М.: Изд. МГУ, 1967. – 238 с.
8. *Лодиз, Р.,* Рост монокристаллов. Пер. с англ. / Р. Лодиз, Р. Паркер, М.: «Мир», 1974. – 540 с.
9. *Мочалов, И.В.* Выращивание оптических кристаллов. Часть 2. Конспект лекций / И. В. Мочалов, СПб: НИУ ИТМО, 2012 г. – 122 с.
10. *Случинская, И.А.* Основы материаловедения и технологии полупроводников: учеб. пособие / И.А. Случинская, М.: МИФИ, 2002. – 376 с.
11. *Смирнов, М. А.* Материаловедение: Учебное пособие / М.А. Смирнов, К.Ю. Окишев, Х.М. Ибрагимов, Ю.Д. Корягин — Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2005. — Ч. I. — 139 с.
12. *Степановских, Е.И.* Особенности фазовых диаграмм однокомпонентных систем: учебное пособие / Е.И. Степановских. – Екатеринбург, Изд. ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ, 2008. - 55 с.
13. *Тарасов, В.В.* Материаловедение. Технология конструкционных материалов: учебное пособие для вузов / В.В. Тарасов, В.А. Килин. – Владивосток: Мор. гос. ун-т, 2009, – 140 с.

14. *Трушин, Ю.В.* Физическое материаловедение / Ю.В. Трушин. – СПб.: Наука, 2000. – 286 с.
15. *Уэрт, Ч.* Физика твердого тела: Пер. с англ.: Научное издание / Ч. Уэрт, Р. Томсон – М.: Мир, 1969. – 558 с.
16. *Фахльман, Б.* Химия новых материалов и нанотехнологии: учебное пособие. Пер. с англ.: Научное издание / Б. Фахльман – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 464 с.: цв. вкл.
17. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т. / Под общей ред. Б. А. Калина. – М.: МИФИ, 2007. – Т. 2. – 606 с.
18. *Харрисон У.* Теория твердого тела: Пер. с англ.: Научное издание / У. Харрисон - М.: Мир, 1972. – 616 с.
19. *Хонигман, Б.* Рост и форма кристаллов. Пер. с немец. / Б. Хонигман – М.: Иностран. лит., 1961. – 225 с.
20. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. Учебник для вузов / М.П. Шаскольская. – М.: «Высш. Школа», 1976. – 391 с.
21. *Callister, W. D.* Materials science and engineering: an introduction / William D. Callister, Jr.— 7th ed., John Wiley & Sons, 2007. – pp. 122.
22. *Green, A.M.* Silicon solar cells. Advanced Principles and Practice / Martin A. Green - University of New South Wales, Sydney, 1995. – pp. 366.
23. *Hayes, W.* Defects and defect processes in nonmetallic solids / W. Hayes, A.M. Stoneham - John Wiley & Sons, 1985. – pp. 287.
24. *Dhanaraj, G.* Springer handbook of crystal growth / G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dubley – Springer-Verlag, Berlin, 2010. – pp. 1816.
25. *Myerson, A.S.* Handbook of industrial crystallization / Allan S. Myerson – 2nd ed., Butterworth-Heinemann, 2002. – pp. 313.