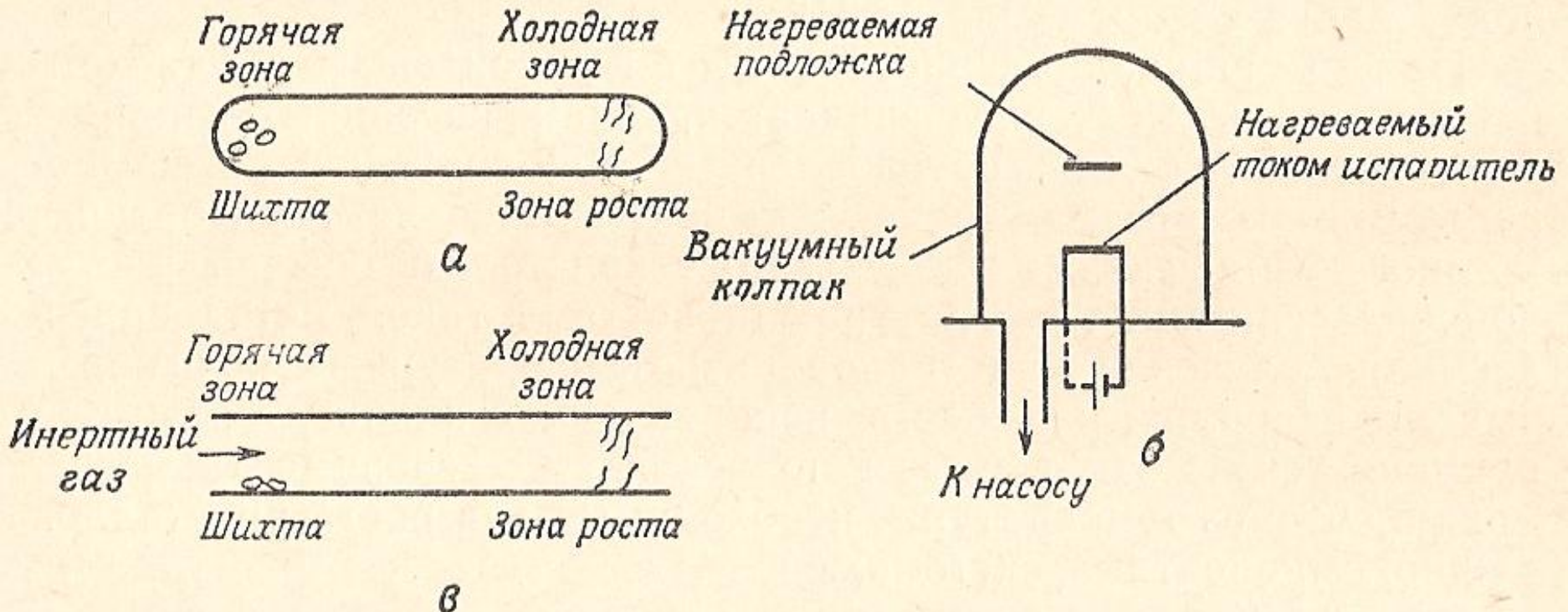


Газофазный синтез неорганических веществ

Основные способы синтеза кристаллов и пленок через газовую фазу



Фиг. 6.1. Выращивание методом сублимации и конденсации.

а — метод замкнутой системы; б — вакуумное испарение; в — метод проточной системы.

Классификация методов выращивания монокристаллов (М) и пленок (П) с переносом через газовую фазу

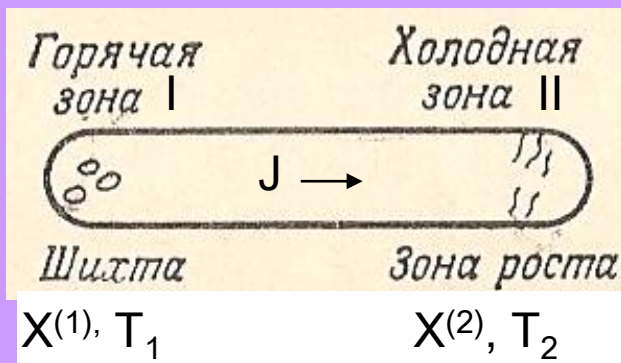
Система процесс	Закрытая система	Проточная система
Сублимация- конденсация	М, П	П, М
Транспортные (обратимые) реакции	М, П	П, М
Необратимые реакции (разложение)	-	П, М
Испарение в вакуум	П	-

Газофазный синтез в замкнутой системе

Задачи:

1. Выбор условий эксперимента (состав исходной шихты, T и P), обеспечивающих получение заданной фазы.
2. Расчет скорости процесса
3. Выбор условий для получения крупных кристаллов или поликристаллических образцов

Синтез в замкнутом объеме



Двухкомпонентная система А-В,
 $x^{(1)}$ и $x^{(2)}$ – в общем случае твердые
растворы, в паре – любые молекулы
 $A_nB_m, n \geq 0, m \geq 0$

Лимитирующая стадия:	Равновесия
испарение (сублимация)	Зона II
перенос массы в паре	Зоны I и II
кристаллизация	Зона I

Кинетика роста кристаллов из газовой фазы

Стадии синтеза из газовой фазы в закрытых системах

1. Гетерогенная реакция с участием исходного вещества А
2. Перенос через газовую фазу
3. Гетерогенная обратимая реакция в месте вторичного выделения А

Чаще всего лимитирующая стадия – перенос через газовую фазу

1. $P < 0.001$ атм - ламинарный газовый поток (*длина свободного пробега молекул сопоставима с размерами аппаратуры*)

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

- среднеквадратичная скорость молекул

$$\mathcal{R} = p \sqrt{\frac{3}{RTM}}$$

- скорость переноса через единицу поперечного сечения трубки ($\text{ат} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$)

2. Перенос за счет диффузии ($0.001 \text{ атм} < P < 3 \text{ атм}$) – наиболее часто встречающаяся лимитирующая стадия

$$A_{(\text{крис.})} + B_{(\text{газ})} = AB_{(\text{газ})}$$

$$v_{AB} = \frac{D \cdot s \cdot t}{R \cdot T} \cdot \frac{P_{AB}^{(2)} - P_{AB}^{(1)}}{l}$$

v_{AB} - число молей продиффундировавшего вещества АВ

D – коэффициент диффузии

S – поперечное сечение трубки

l – длина диффузионного пути

t – продолжительность эксперимента

T – средняя температура вдоль диффузионного пути

$P_{AB}^{(i)}$ - парциальное давление компонента АВ в точке с температурой T_i

Коэффициенты диффузии для гаов

Коэффициенты диффузии D_0 для $\Sigma P_0 = 1 \text{ ат}$
и $T_0 = 273^\circ\text{К}$

Смеси газов		$D_0, \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$
H_2	+ O_2	0,70
	H_2O	0,69
	CO	0,65
	CH_4	0,63
	Br_2	0,56
	CO_2	0,54
	CS_2	0,37
	CCl_4	0,30
N_2 (а также воздух или O_2)	+ H_2O	0,22
	NH_3	0,20
	Hg	0,11
	CS_2	0,09
	J_2	0,07
	CCl_4	0,06
CO_2	+ H_2O	0,13
	CO	0,13
	Br_2	0,09
	CS_2	0,06
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	0,05

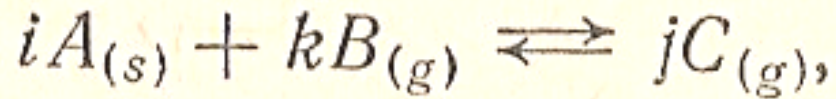
Полуэмпирическая формула:

$$D = \frac{D_0}{\Sigma P} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,8}$$

Для большинства не содержащих H_2 систем:

$$D_0 \approx 0.1 \text{ см}^2/\text{с}$$

Перенос за счет диффузии. Приближенные формулы



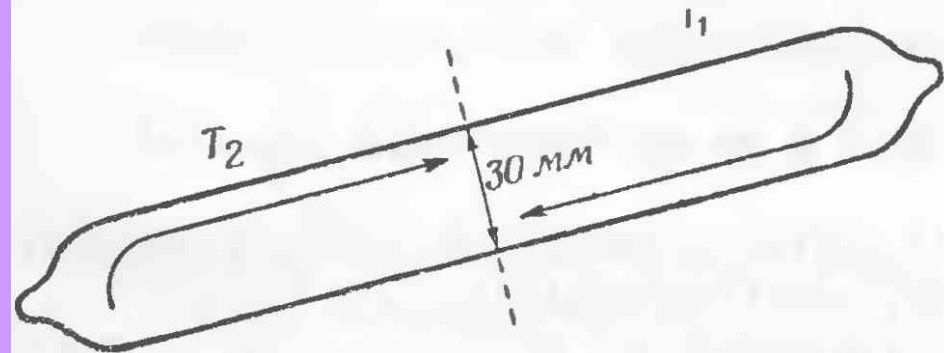
Потоком, связанным с неравенством $k \neq j$, можно пренебречь

$$V_A = \frac{i}{j} V_C = \frac{i}{j} \cdot \frac{D \cdot s \cdot t}{R \cdot T} \cdot \frac{\Delta P_C}{l} = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta P_C}{\Sigma P} \cdot \frac{D_0 \cdot s \cdot t \cdot T^{0.8}}{R \cdot l \cdot T_0^{1.8}}$$

3. $P > 3$ атм – перенос за счет тепловой конвекции



Р и с. 6. Движение газа за счет конвекции. Схема установки для транспорта кремния в атмосфере SiF_4 [18].

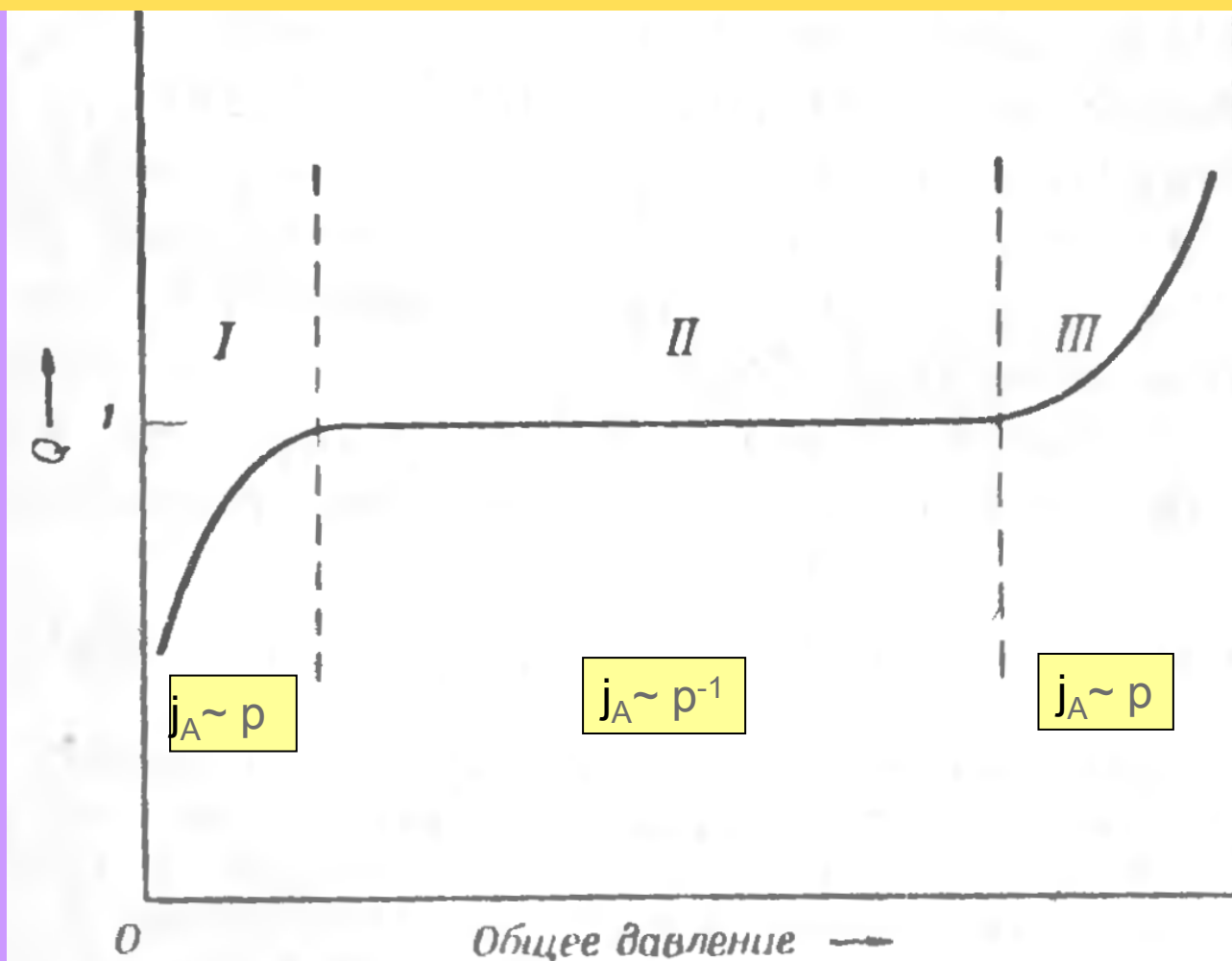


Р и с. 5. Движение газа посредством конвекции ($T_2 > T_1$).

$$n_A = \frac{i}{j} \Delta P_C P_{B \text{ нач}} \left\{ \frac{4,7 r^4 l_w M_B t}{R T_1 \eta l} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right\}$$

где $P_{B \text{ нач}}$ — начальное парциальное давление B , r — радиус трубки, l_w — длина зоны при температуре T_2 , M_B — молекулярный вес B , η — вязкость газа, t — время, l — общая длина пути

Зависимость выхода транспортной реакции от давления



Р и с. 7. Теоретическая зависимость выхода транспортной реакции от общего давления (схематическое изображение).

Q — отношение фактически транспортируемого количества вещества к количеству, вычисленному по диффузии (рассчитанный транспорт). В области I

Расчет скорости процесса (стационарность)

1. Лимитирование переносом через пар

Выражение для потока
одной молекулярной формы:

$$j_i = \frac{v}{RT} p_o - \frac{D_i}{RT} \cdot \frac{dp_i}{dl}$$

Скорость переноса:

$$u_A = j_i \cdot s = \frac{v \cdot s}{RT_{cp}} P_{A_{cp}}^* - \frac{D \cdot s}{RT_{cp}} \cdot \frac{(P_A^{*(2)} - P_A^{*(1)})}{l}$$

Упрощения:

Пренебрежение термодиффузией, термической конвекцией, молекулярным переносом. Необходимо знание молекулярного состава пара и парциальных давлений насыщенного пара при T_1 и T_2

2. Лимитирование кристаллизацией

$$u_A = j_A \cdot S = \frac{S}{\sqrt{2\pi RT}} \cdot \sum_i \frac{n_i \alpha_i^{(2)}}{\sqrt{M_i}} \cdot (P_A^{*(2)} - P_A^{*(o)})$$

α_i – коэффициент испарения i -молекулы

$P_A^{*(2)}$ – парциальное давление над поверхностью 2

$P_A^{*(o)}$ – парциальное давление насыщенного пара

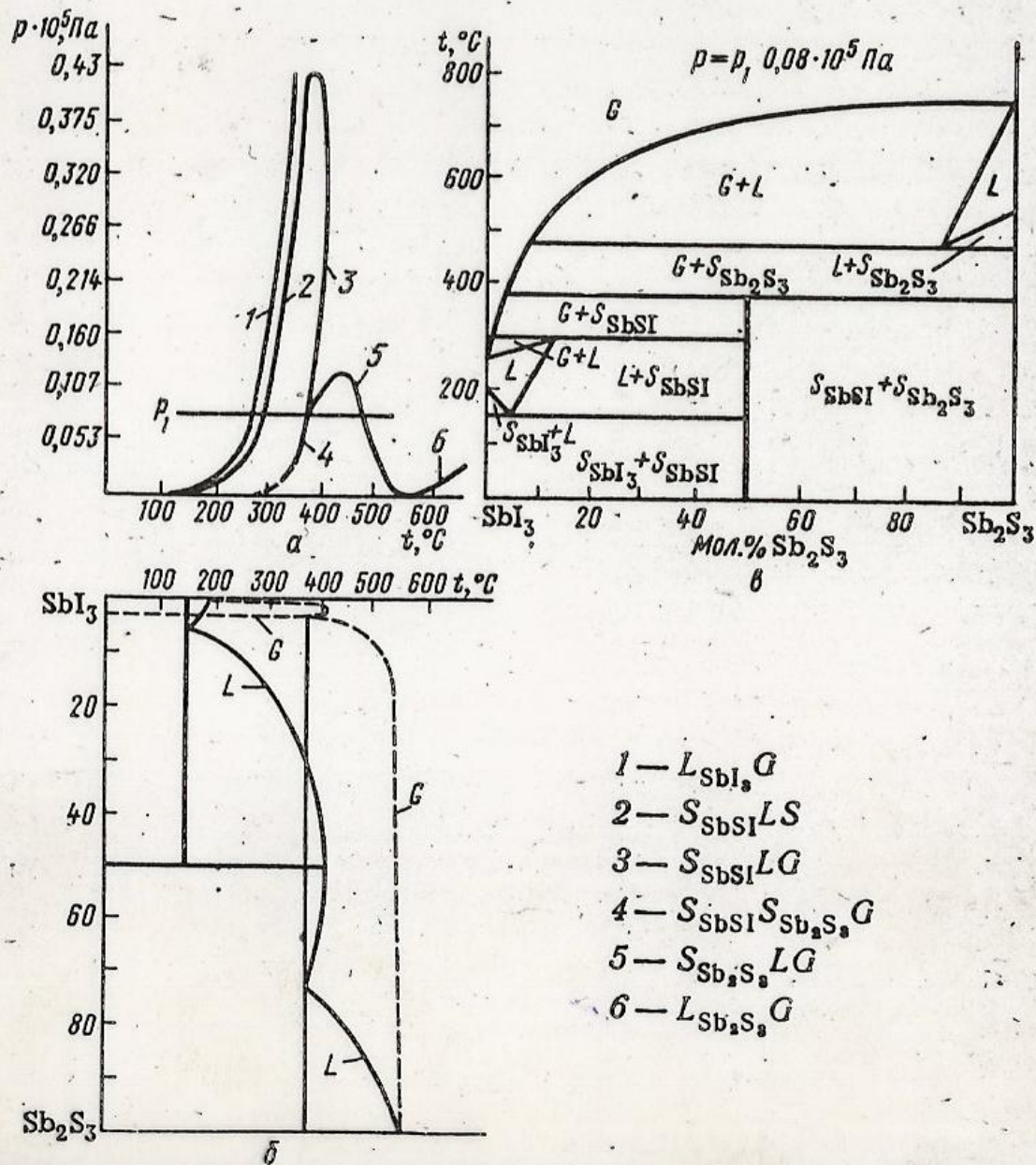
Обеспечение лимитирующей стадии:

ПЕРЕНОС: добавление инертного газа, малые S и большие l ампулы

СУБЛИМАЦИЯ: малая S поверхности шихты, низкая T_1

КРИСТАЛИЗАЦИЯ: малая S поверхности кристаллов, высокая T_2

Система Sb-S-I



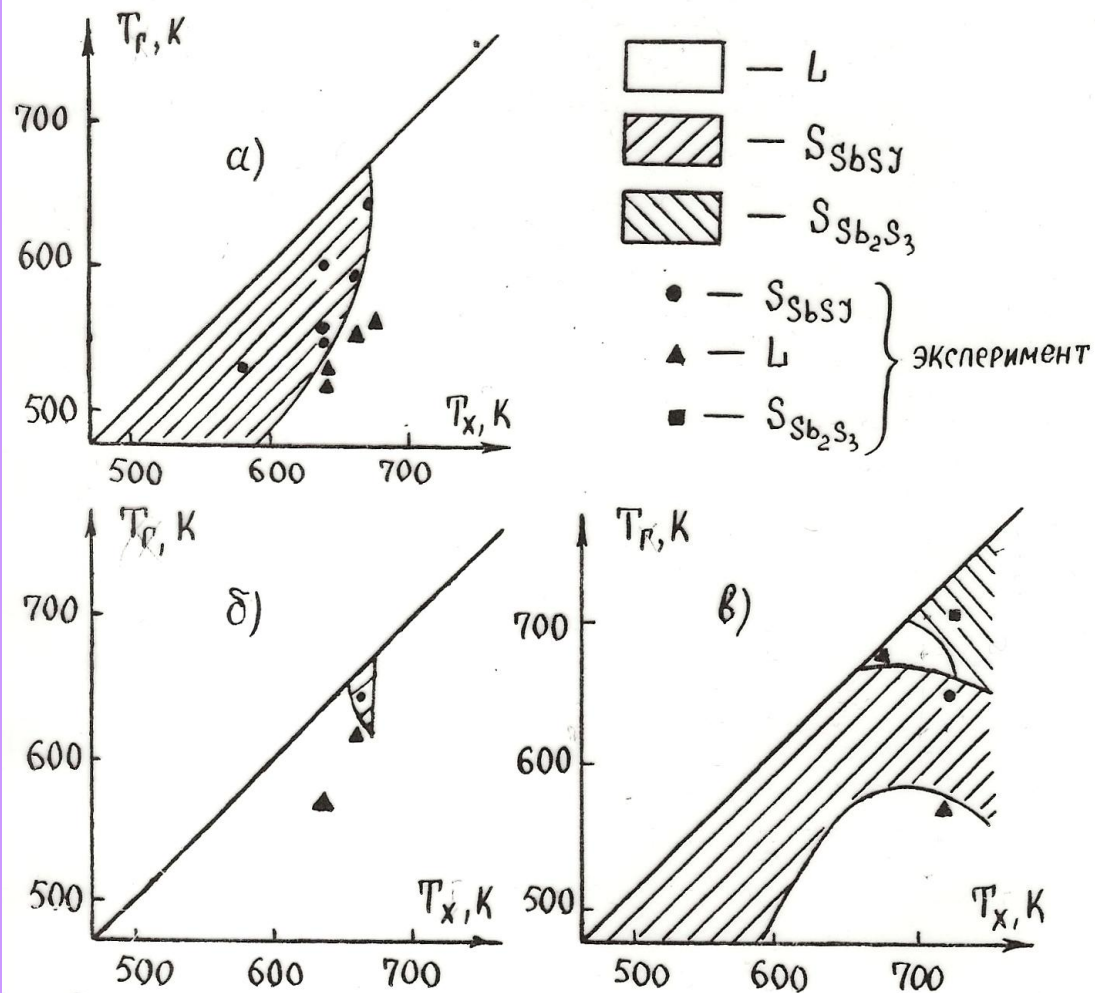


Рис.44. Области продуктов осаждения в методе сублимации-конденсации (сульфоидид сурьмы).

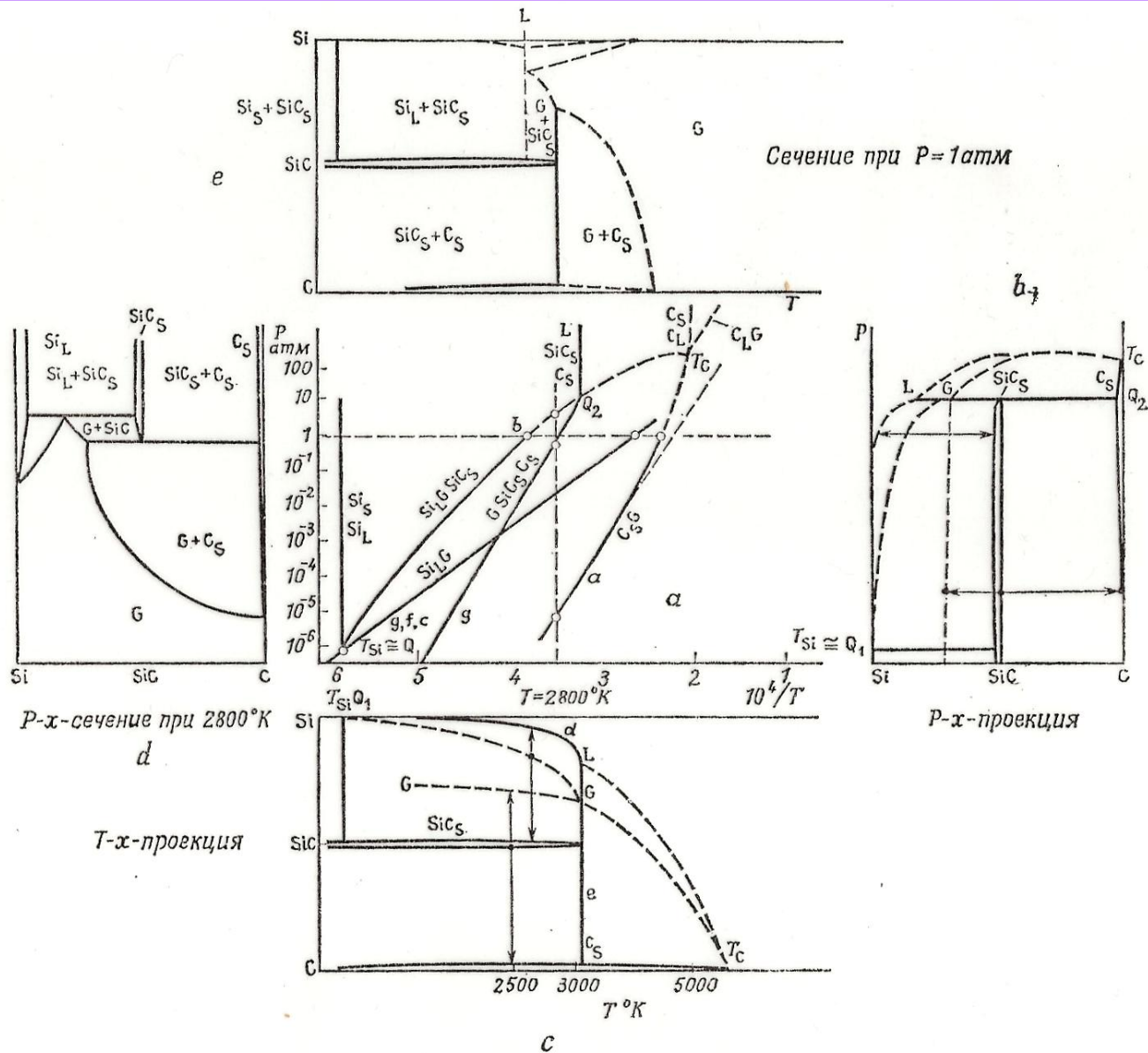
Шихта:

а) 50 мол.% Sb_2S_3 ;

б) 45 мол.% Sb_2S_3 ;

в) 90 мол.% Sb_2S_3 .

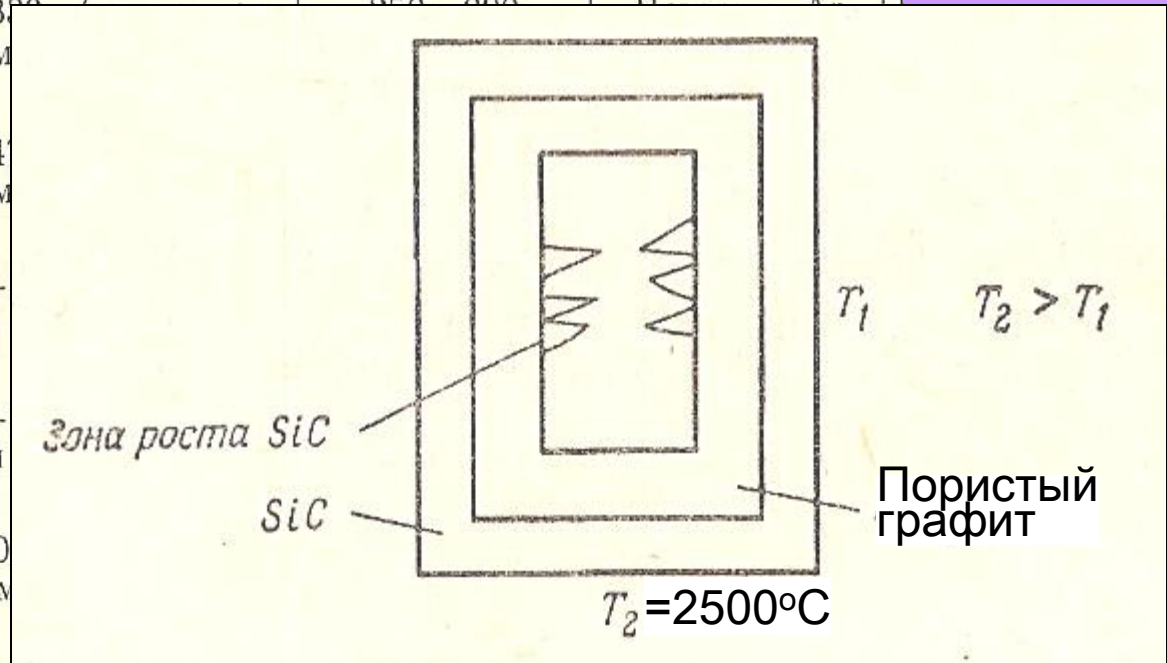
Система C-Si



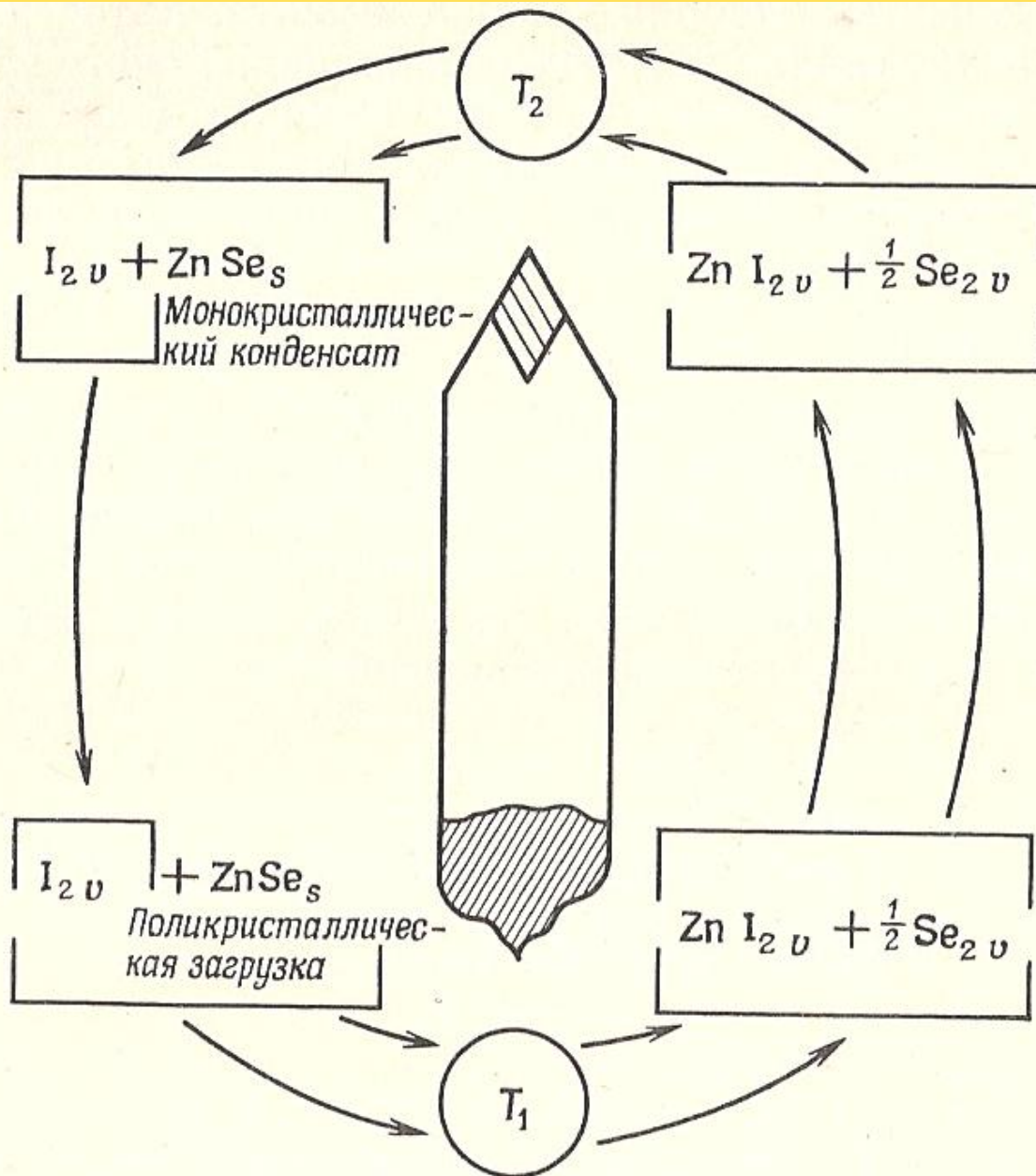
Р и с. II.14. P - T -, P - x - и T - x -проекция (а [62], б [3], в [63]) и сечение при $P = 1 \text{ ат}$ (д [64]) и $T = 2800^\circ\text{K}$ (е [64]) для системы Si — C (f [65] и g [66]).

Примеры кристаллов и пленок, выращенных методом сублимации-конденсации

Вещество	Температура сублимации, °C	Температура конденсации, °C	Газ
Cd	320—380 или зам ма)	850—880	В
Zn	375—400 или зам ма)		
CdS ¹⁾	1150— ная или стема)		
ZnS ¹⁾	1550— ная или стема)		
SiC	> 2500 или зам ма)		
Ta	Электронно-лучевой нагрев (вакуумный ис- паритель), вероятно, выше 2000	700 В основном поликристал- лические плен- ки	10 ⁻⁶ мм рт. ст.
Al	> 1000 ($T_{пл} = 660$)	< 600	Вакуум
Be	1100—1200 (иногда электронно-лучевой на- грев)	Ниже $T_{пл}$, главным обра- зом поликри- сталлические пленки	»



Химический транспорт



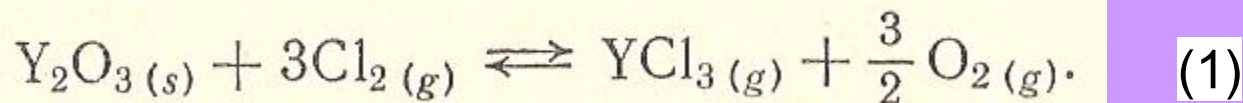
Условия осуществления химической транспортной реакции

1. При T и P проведения процесса нужная фаза – единственный устойчивый твердый продукт, остальные участники реакции – газы.
2. Положение равновесия не должно быть резко сдвинуто ни в сторону исходных веществ ни в сторону продуктов (K равновесия близка к 1). Иначе градиент концентрации будет лишком небольшим.
3. $\Delta_r H^\circ_T \neq 0$, иначе нельзя создать зону роста и зону испарения за счет ΔT .
4. Достаточно высокие температуры (как правило $< 1100^\circ\text{C}$) и ΔT .

Наиболее распространенные транспортеры:

I_2 , Br_2 , Cl_2 , HBr , HI , HCl , H_2O , CO_2 , S , Se , Te , летучие MHal_n

Пример. Подбор транспортной реакции для выращивания Y_2O_3



$$\Delta G_{1000\text{ К}}^0 = 59,4 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg K_{1000\text{ К}} = -13,0.$$

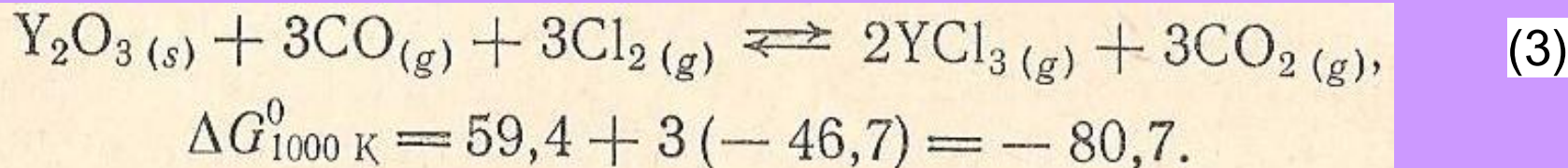
$\Rightarrow$

Равновесие (1) слишком смещено влево, замена Cl_2 на Br_2 или I_2 увеличит $\Delta_r G^\circ_T$



$$\Delta G_{1000\text{ К}}^0 = -46,7.$$

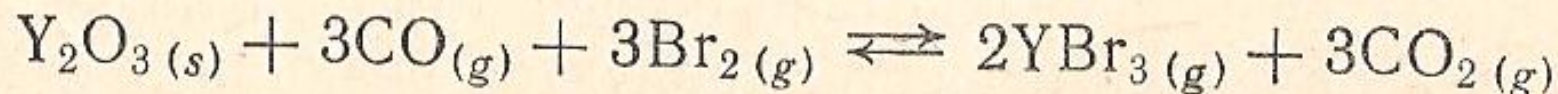
(3): (1)+3·(2):



Равновесие (3) слишком смещено вправо

$\Rightarrow$

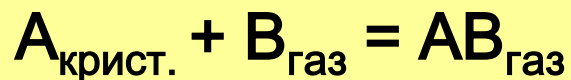
замена Cl_2 на Br_2 :



$$\Delta_r G_{1000}^0 = 27 \text{ ккал/моль}, K = 1,3 \cdot 10^{-6}:$$

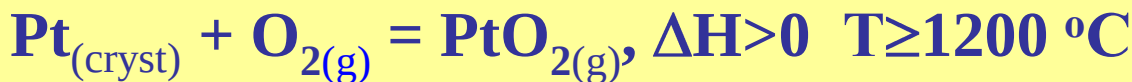
$$\text{При } P(CO) = P(Br_2) = P(CO_2) = 1 \text{ атм}, P(YBr_3) = 10^{-3} \text{ атм}$$

Направление транспорта при ХТР

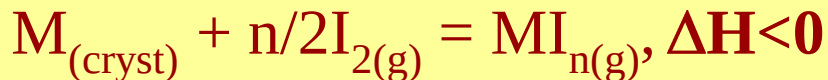


$$\left. \begin{array}{l} \Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0 \\ \Delta_r G_T^0 = -RT \ln K \end{array} \right\} \Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta_r H_T^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R}$$

Эндотермические реакции ($\Delta_r H_T^0 > 0$): $\Rightarrow$ Перенос из горячей зоны ампулы в холодную:



Экзотермические реакции ($\Delta_r H_T^0 < 0$): $\Rightarrow$ Перенос из холодной зоны ампулы в горячую:



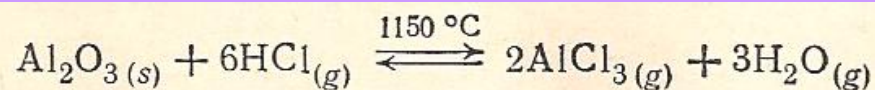
Иодидное рафинирование (*Van Arkel A.E., de Boer J.H. 1925 г*)

Ti, Hf, Th, V, Nb, Ta, Cr, Cu, Fe

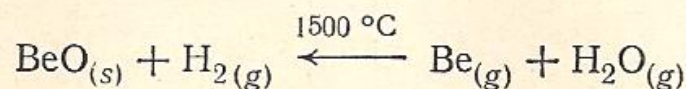
Примеры ХТР

Кристалл	Реакция	Система ¹⁾
Железо	$\text{Fe}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \xrightleftharpoons[730\text{ }^{\circ}\text{C}]{1000\text{ }^{\circ}\text{C}} \text{FeCl}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$	Замкнутая, проточная
Медь	$\text{Cu}_{(s)} + 2\text{HI}_{(g)} \xrightleftharpoons[650\text{ }^{\circ}\text{C}]{} \text{CuI}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$	То же
Кобальт	$\text{Co}_{(s)} + 2\text{HBr}_{(g)} \xrightleftharpoons[650\text{ }^{\circ}\text{C}]{900\text{ }^{\circ}\text{C}} \text{CoBr}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$	» »
Никель	$\text{Ni}_{(s)} + 2\text{HBr}_{(g)} \xrightleftharpoons[740\text{ }^{\circ}\text{C}]{1000\text{ }^{\circ}\text{C}} \text{NiBr}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$	» »
Кремний	$\text{Si}_{(s)} + 4\text{HCl}_{(g)} \xrightleftharpoons[1200\text{ }^{\circ}\text{C}]{} \text{SiCl}_{4(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	Проточная
Арсенид галлия	$2\text{GaAs}_{(s)} + 6\text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{GaCl}_{3(g)} + \text{As}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$	Замкнутая
Сапфир Al_2O_3	$\text{Al}_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \xrightarrow{1400\text{ }^{\circ}\text{C}} \text{AlO}_{(g)}^{(2)} + \text{H}_{2(g)}$	Проточная (о дополнительных реакциях см. разд. 6.5)
	$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + \text{Al}_{(l)} \rightleftharpoons 3\text{AlO}_{(g)}$	
	$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 2\text{H}_{2(g)} \xrightleftharpoons[<1900\text{ }^{\circ}\text{C}]{1900\text{ }^{\circ}\text{C}} \text{Al}_2\text{O}_{(g)}^{(2)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Замкнутая

Окись берил-
лия BeO

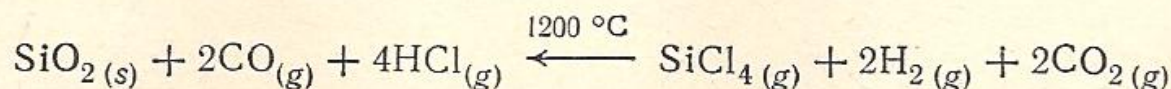


Проточная



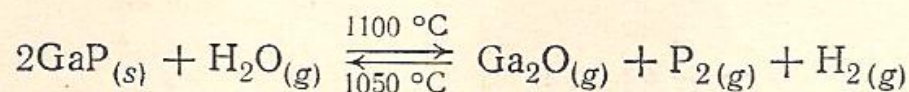
Замкнутая

Двуокись крем-
ния SiO₂



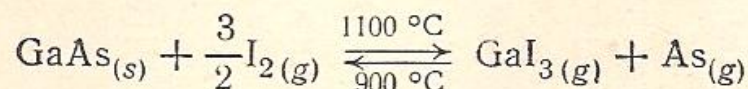
»

Фосфид галлия
GaP

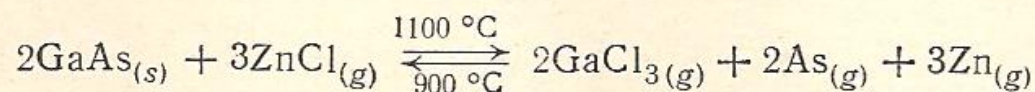


Проточная

Арсенид галлия
GaAs



Замкнутая



Точная реакция не известна, может включать в себя реак-
цию диспропорционирования типа (6.20). Материал может быть
активирован катионами в транспортирующем реагенте. В каче-
стве транспортирующих реагентов используются также HgCl₂,
CaCl₂, SnCl₂, AlCl₃, MgCl₂

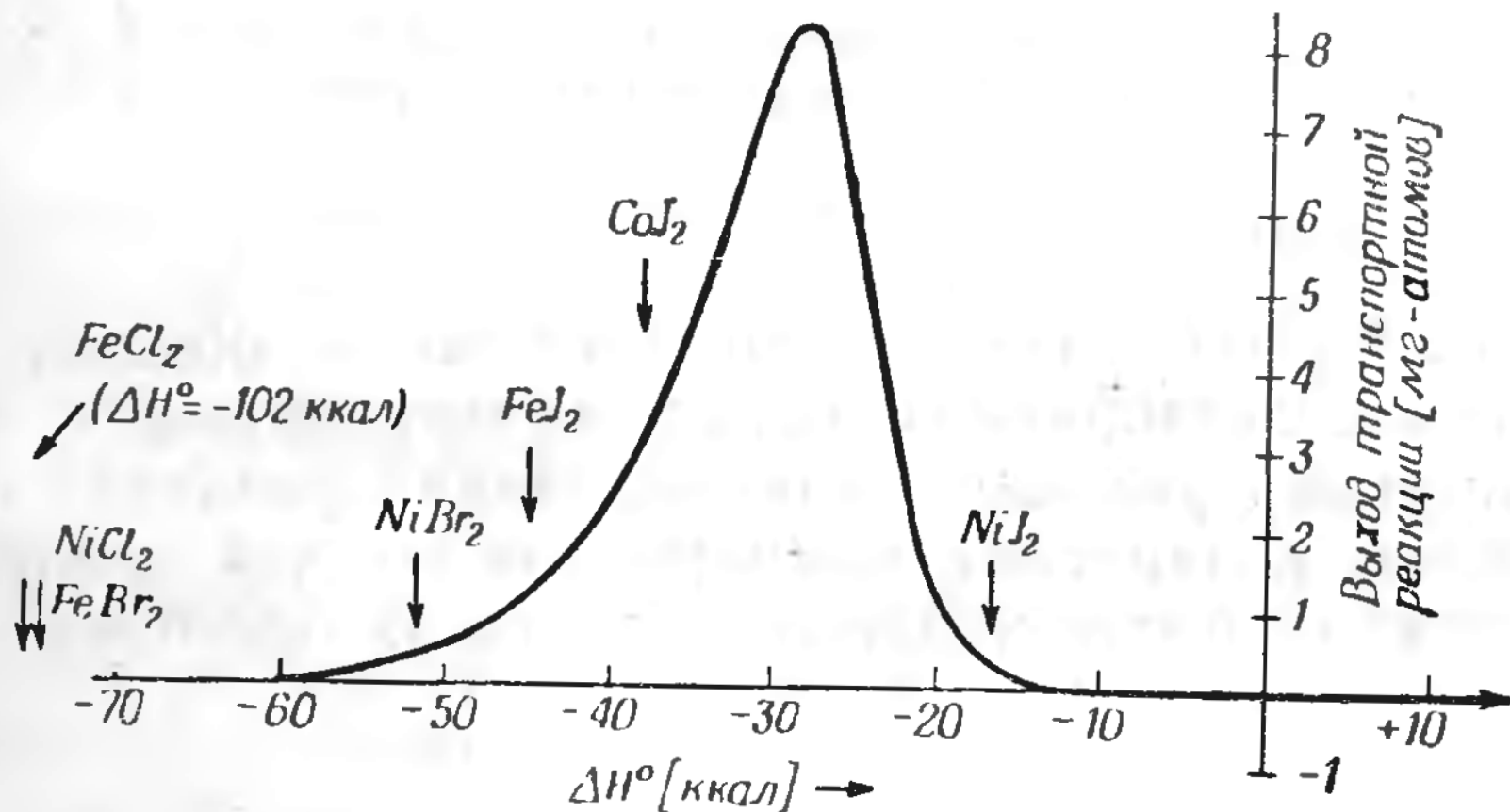
Фосфид галлия
GaP

Подобная реакция для GaAs

Фосфид-арсенид
галлия GaP_xAs_{1-x}

Процессы, подобные процессам для GaAs
Исходное вещество GaP_xAs_{1-x}

Влияние энтальпии на выход транспортной реакции

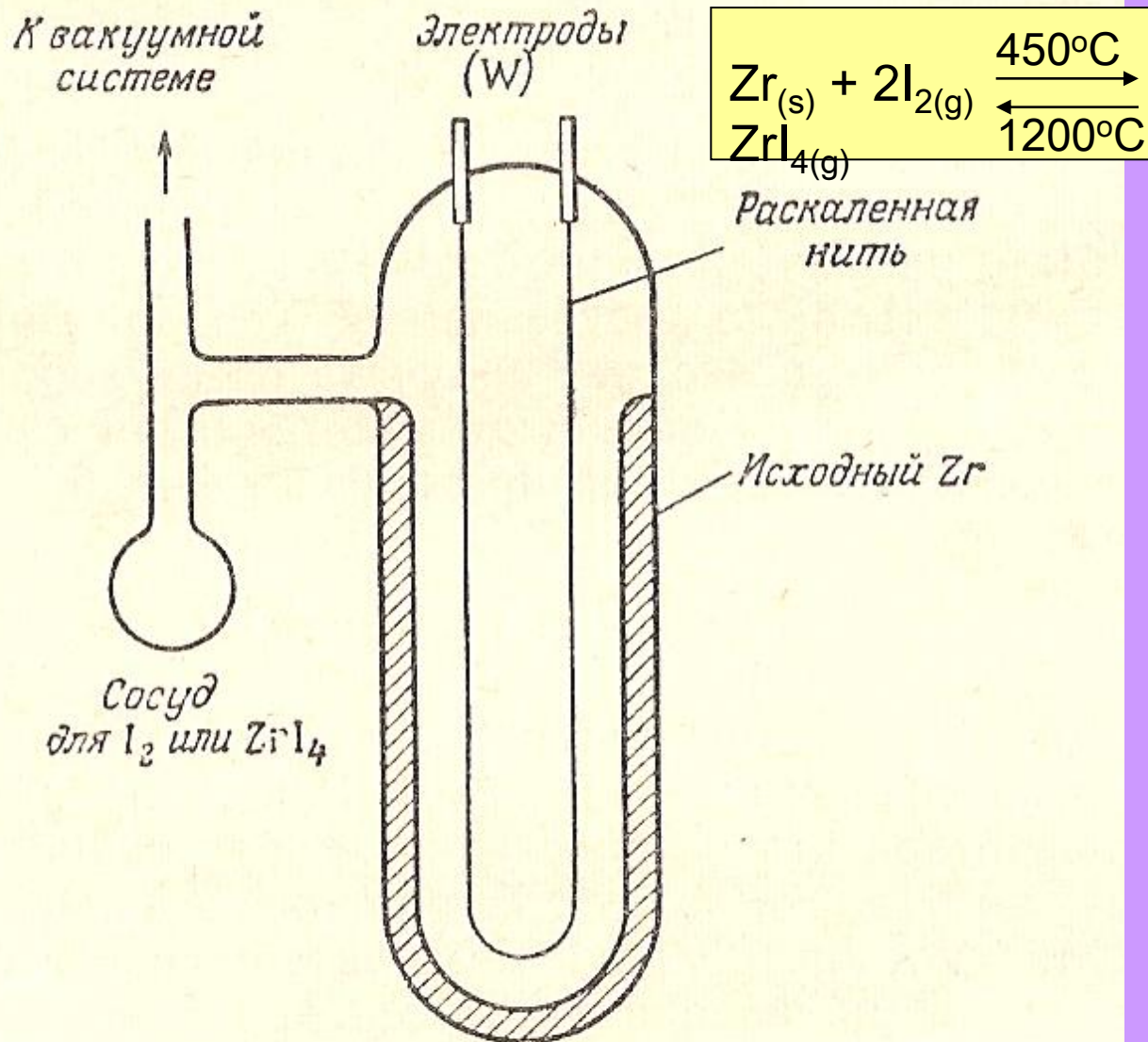


Р и с. 12. Транспорт металла по реакции $\text{Me}_{(\text{ТВ})} + 2\text{X}_{(\text{Г})} = \text{MeX}_{2(\text{Г})}$.

Зависимость переносимого количества металла от энтальпии реакции, рассчитанная для трубки, изображенной на рис. 3. Продолжительность транспорта 10 час, $1073 \rightarrow 1273^\circ\text{K}$, $\Sigma P = 0,1$ ат,

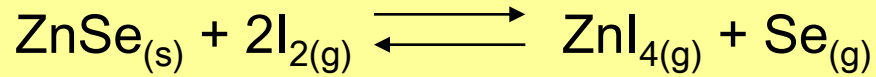
Примеры синтезов методом ХТР

1. Метод Ван-Аркеля и Де-Бура

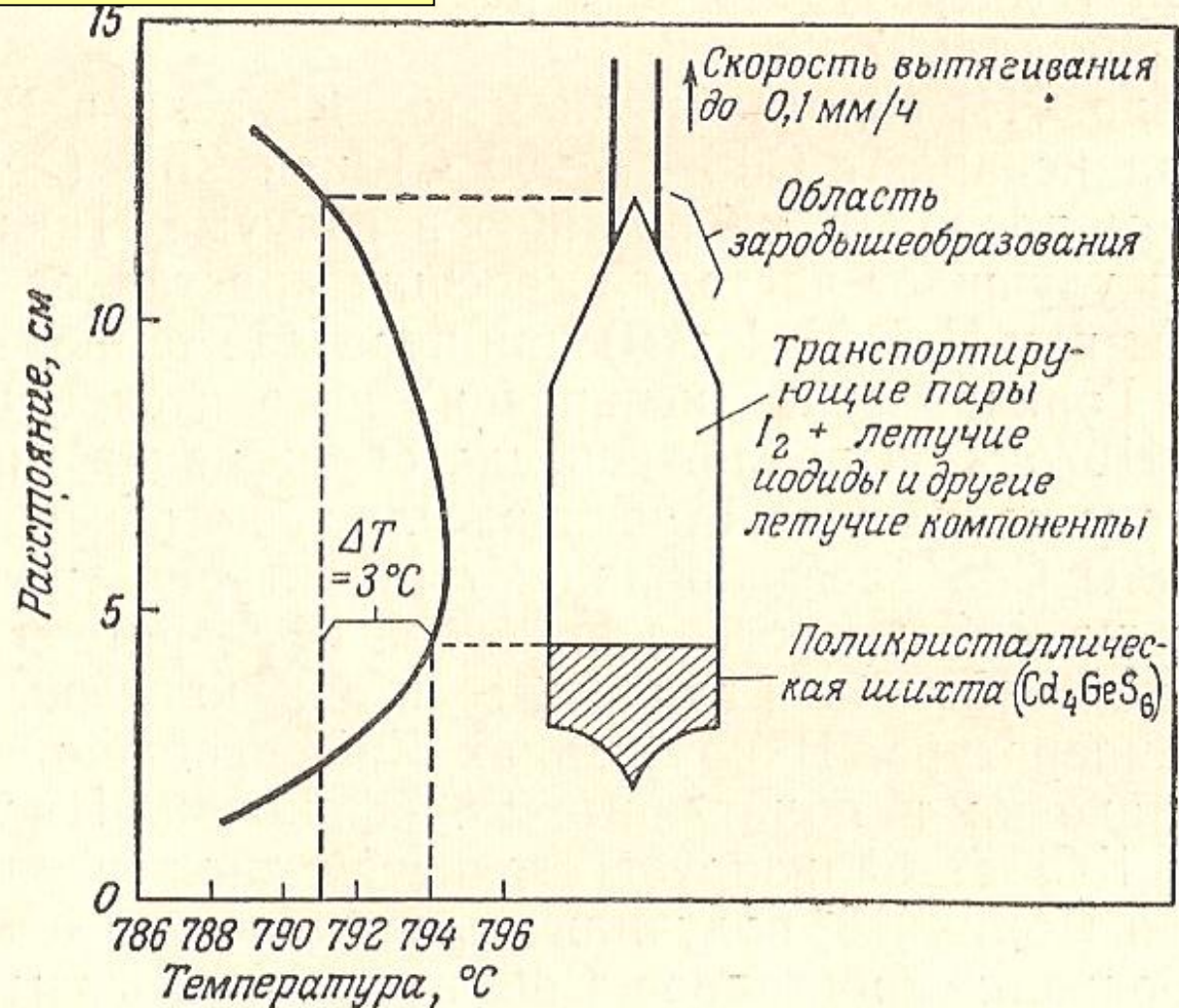


Фиг. 6.7. Кристаллизация на раскаленной проволоке.

Метод Калдиса и Видмера для выращивания монокристаллов ZnSe (~ 12 мм) и Cd_4GeS_6 (~24 мм)



Монокристаллы
 ZnSe ($2 \times 1.5 \times 1.5 \text{ см}$)
за 36 дней



Испарение в вакуум (синтез в молекулярных пучках) $P < 10^{-6}$ мм рт ст

РАЗНОВИДНОСТИ:

- 1) взрывной метод
- 2) катодное распыление
- 3) лазерная абляция

ДОСТОИНСТВА:

- использование нескольких источников $\Rightarrow$ возможность независимой регулировки скоростей испарения;
- очень быстры массоперенос (возможность образования метастабильных фаз);
- получение поликристаллических и эпитаксиальных пленок тугоплавких материалов (напр., Ta);
- возможность получения сверхчистых пленок в глубоком вакууме при использовании геттеров.

РАСПЫЛЕНИЕ

Варианты метода распыления:

- а) катодное распыление, в т.ч. катодное распыление с геттерированием;
- б) реактивное распыление (т.е. в присутствии активных газов);
- в) ионное внедрение (подложка-катод бомбардируется ионами)

Способ удаления примесей – **геттерирование**:

Захват и удаление всех активных газов при предварительном распылении второго (предохраняющего) анода $\Rightarrow$

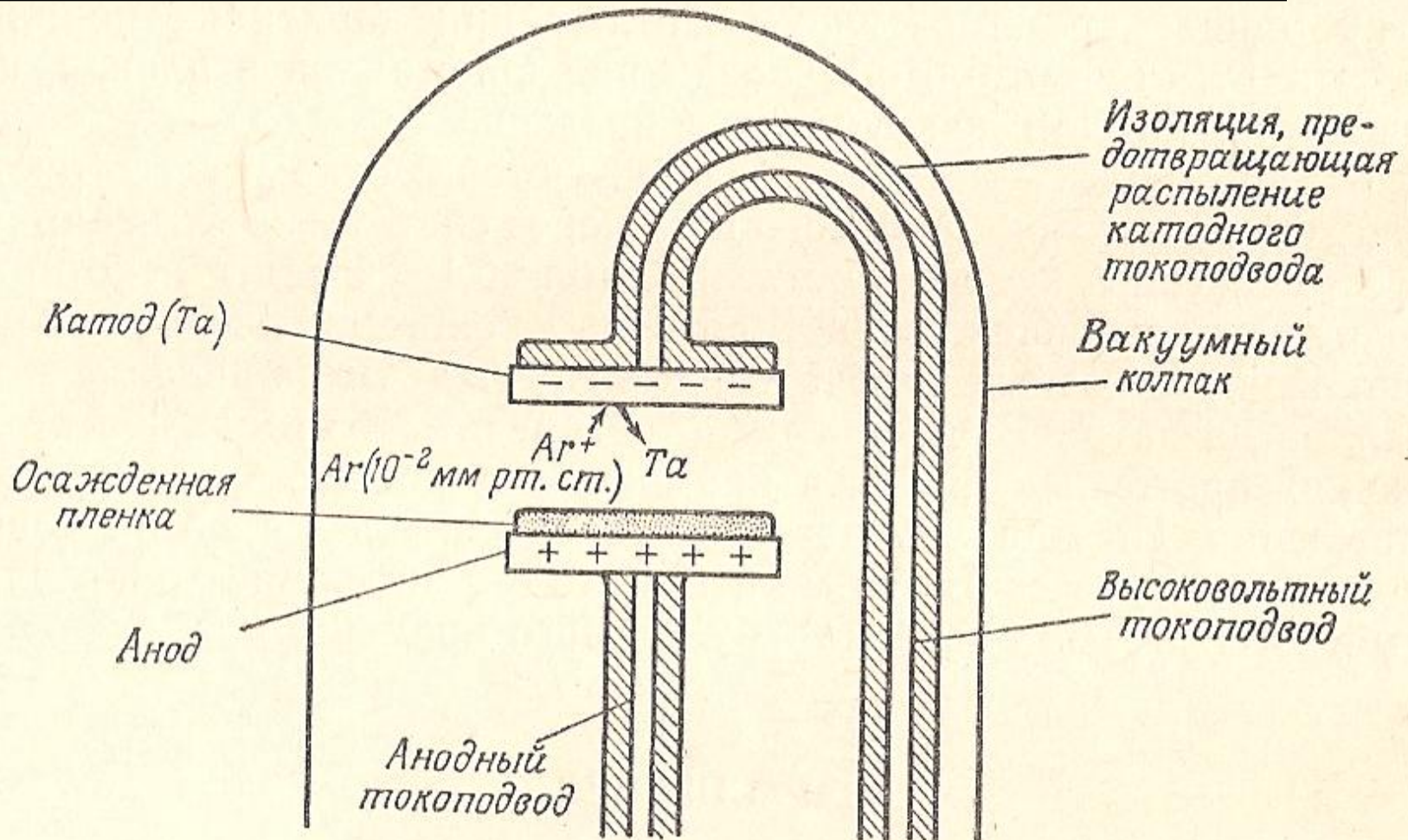
P понижается до 10^{-10} мм рт ст $\Rightarrow$ **сверхчистые пленки**

Метод катодного распыления

Обычно образуется поликристаллическая или аморфная пленка толщиной $\sim 1-10^4 \text{ \AA}$

Параметры для управления ростом пленки:

U (несколько кВт), плотность катодного тока, природа катода геометрия катода и анода



Катодное распыление

Вещество	Напряжение при распылении, В	Ток, мА (диаметр катода 2,5 см)	Температура конденсации, °С	Давление Аг, мм рт. ст.
Pb	1000	1000	-195, поликристалл.	$\sim 30 \cdot 10^{-3}$
Al	1500	2—10	-195 ± 300	$(27—73) \cdot 10^{-3}$
Cu	1500	9,5	-195	$59 \cdot 10^{-3}$
V ₃ Ga	2250	10,5	1000	$100 \cdot 10^{-3}$

Реактивное распыление

Вещество	Катод	Реагентный газ (реактивное распыление)
TaN	Ta	N
TaC	Ta	CO, CH ₄
Ta ₂ O ₅	Ta	O ₂
SnO ₂	Sn	O ₂
SiO ₂	Si	O ₂ или H ₂ O
NbO	Nb	O ₂
ZrO ₂	Zr	O ₂
Силикаты Al (мулит)	Сплавы Al—Si	O ₂

Выбор условий синтеза по термодинамическим данным

Выбор: $x^{(1)}$, T_1 и T_2 для получения заданного $x^{(2)}$

Основа: $(p-x)_{T=\text{const}}$ сечение p - T - x диаграммы системы А-В

Условия:

1. Лимитирование процесса переносом через пар
2. Малое гидравлическое сопротивление ампулы
3. Стационарность процесса

Примеры: синтез SbSI – система SbI_3 - Sb_2S_3
синтез SiC - система Si -C

Определение фазовых соотношений в 3-х компонентной системе в субсолидусной области

Задача

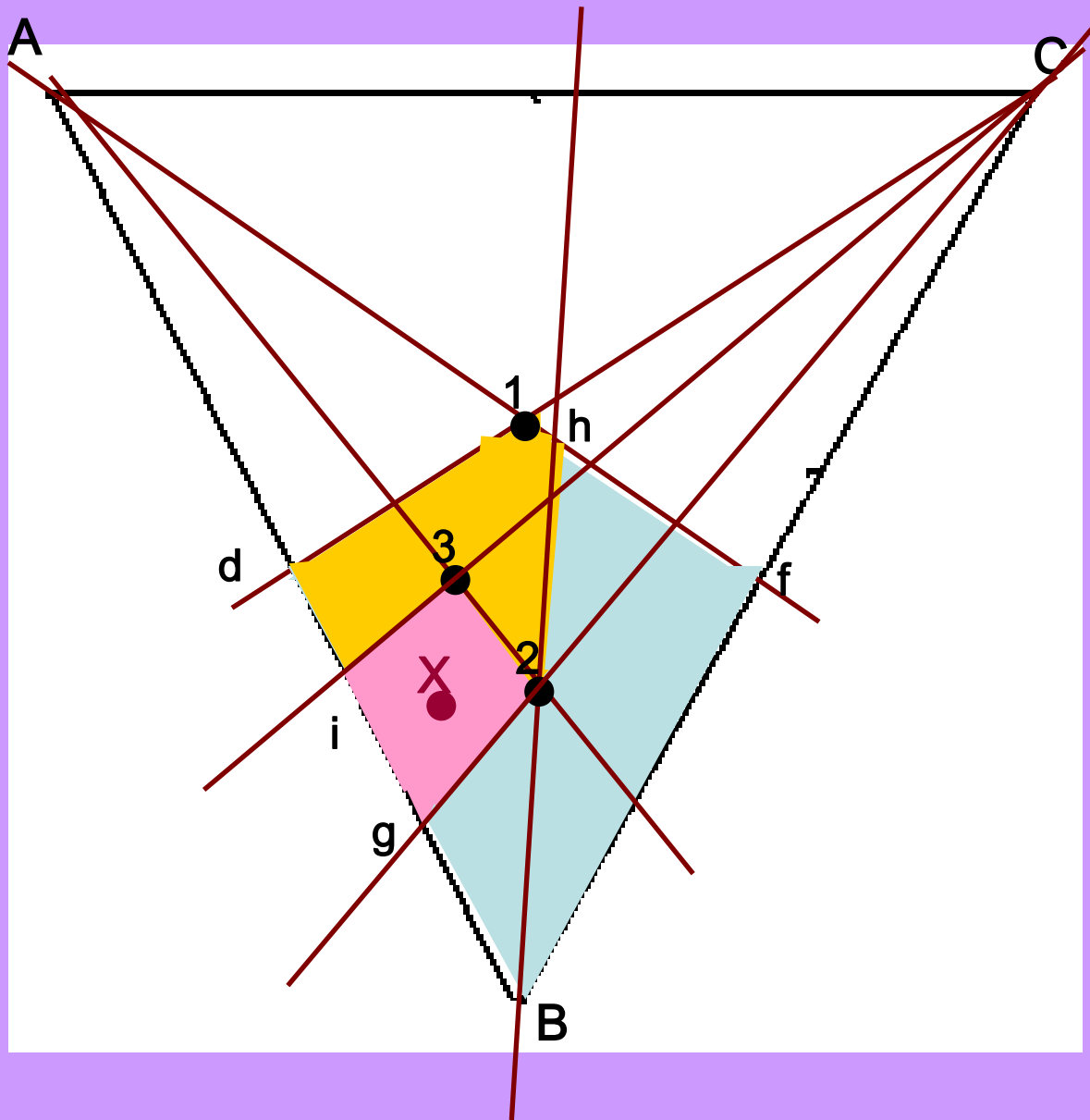
«Разбить» всю систему на устойчивые треугольники (триангуляция).

Найти все термодинамически устойчивые фазы.

Дополнительный критерий равновесия – не больше 3-х фаз в отождженных образцах.

Если равновесных фаз две – значит данный состав лежит на квазибинарном разрезе

1. Проводим отжиг состава 1 $\Rightarrow$ РФА: $(A+C+X) \Rightarrow X \in 1dBf$
2. Проводим отжиг состава 2 $\Rightarrow$ РФА: $(B+C+X) \Rightarrow X \in 1h2gd$
3. Проводим отжиг состава 3 $\Rightarrow$ РФА: $(A+C+X) \Rightarrow X \in 32gi$



ЗАРОЖДЕНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ

(зародышеобразование)

ЗАРОЖДЕНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ (зародышеобразование, нуклеация), процесс флуктуационного образования жизнеспособных центров выделения новой фазы при фазовых переходах первого рода. Различают 3. н. ф. гомогенное (в объеме материнской фазы) и гетерогенное (на посторонних частицах, пов-стях сосудов и др.).

Зародышеобразование и послед. рост зародышей при кристаллизации, конденсации пара, кипении и расслаивании р-ров, как правило, происходит при **метастабильном состоянии** исходной системы.