



Курс лекций

«Рост кристаллов»

Методы выращивания монокристаллов

4 курс
Лекция 7

Москва, 2011



Получение монокристаллов

- Расплав
- Раствор
- Газ



Выращивание из расплава

Теплоту кристаллизации необходимо отводить через кристалл

$$R\rho Q = k_T (dT/dn)_T - k_{ж} (dT/dn)_{ж}$$

ρ - плотность кристалла [г/см³]

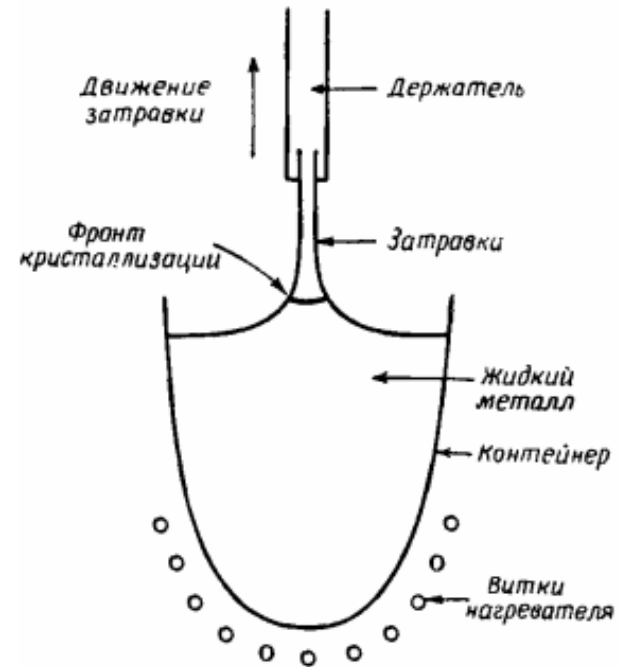
Q - теплота кристаллизации [ккал/г]

R - нормальная скорость роста грани [см/с]

**Способы выращивания – это разные способы отвода
теплоты кристаллизации**

Метод Чохральского

Вытягивание кристалла на
затравке,
тепло отводится за счет
излучения с поверхности
растущего кристалла.



Монокристаллический кремний



Выращенный методом Чохральского монокристаллический кремний (© "Smithsonian", Jan 2000, Vol 30, No. 10)



Как разрезают кремний (Electronic Materials © Prof. Dr. Helmut Foell)

Метод Бриджмена-Стокбаргера

Расплав в тигле с коническим дном опускается в холодную область печи.

Тепло отводится за счет теплопроводности закристаллизовавшегося вещества.

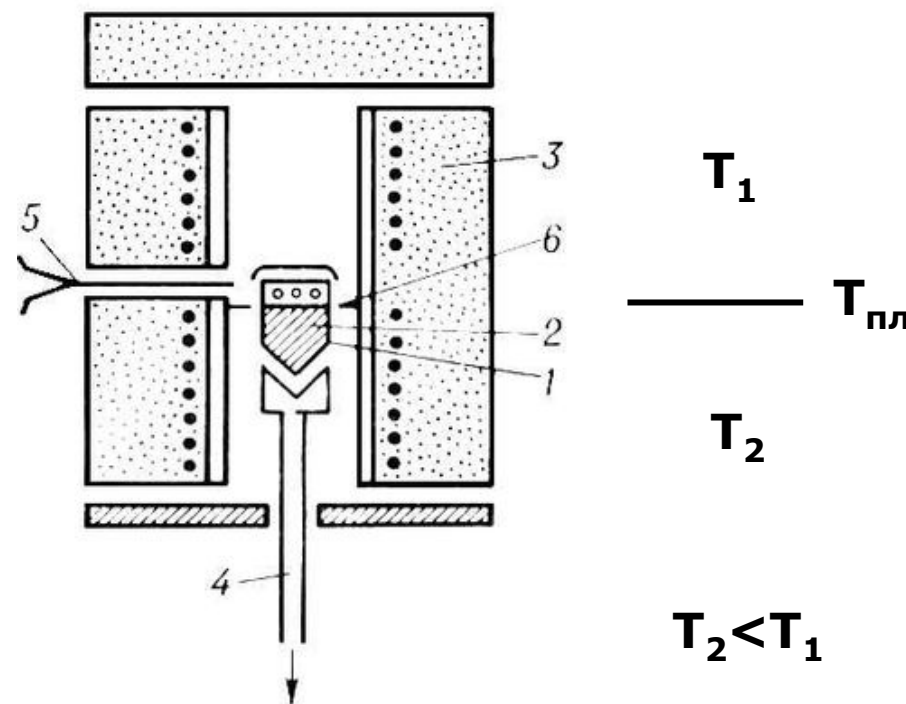


Схема аппарата для выращивания монокристаллов по методу Стокбаргера:
1 - тигель с расплавом; 2 - кристалл; 3 - печь; 4 - холодильник; 5 - термопара;
6 – диафрагма.

Метод Кирополуса

В расплав опускается
затравка,
которая охлаждается
водой

Так получают кристаллы
KCl, LiF

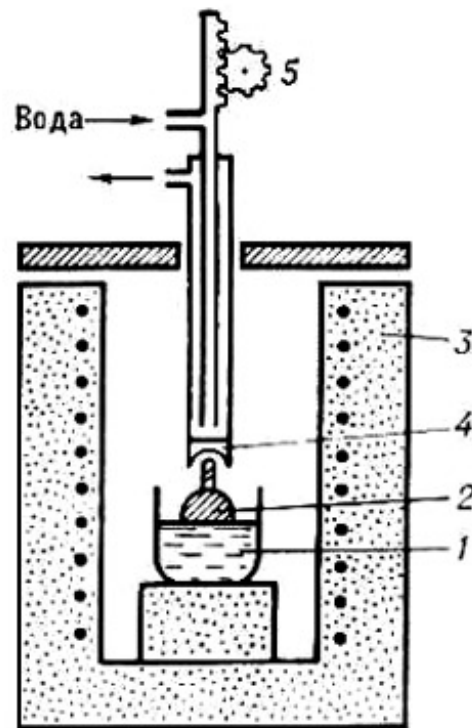


Схема аппарата для выращивания монокристаллов: 1 - тигель с расплавом; 2 - кристалл; 3 - печь; 4 - холодильник; 5 - механизм вытягивания.

Метод направленной кристаллизации

Расплав охлаждается с одной стороны.

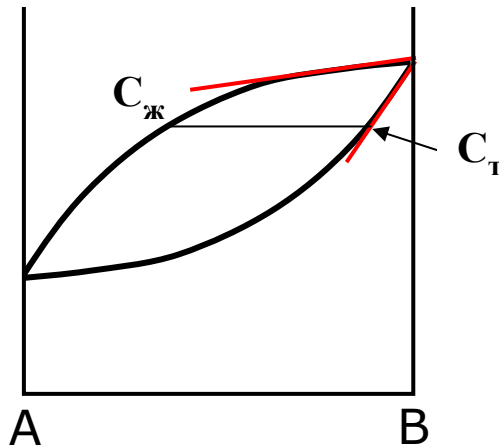
Горизонтальный и вертикальный



Монокристаллы синтетического сапфира выращиваются из окиси алюминия вытягиванием формообразователями заданного профиля

* <http://www.jewellery.org.ua/stones/sintetica2.htm>

Концентрационное переохлаждение



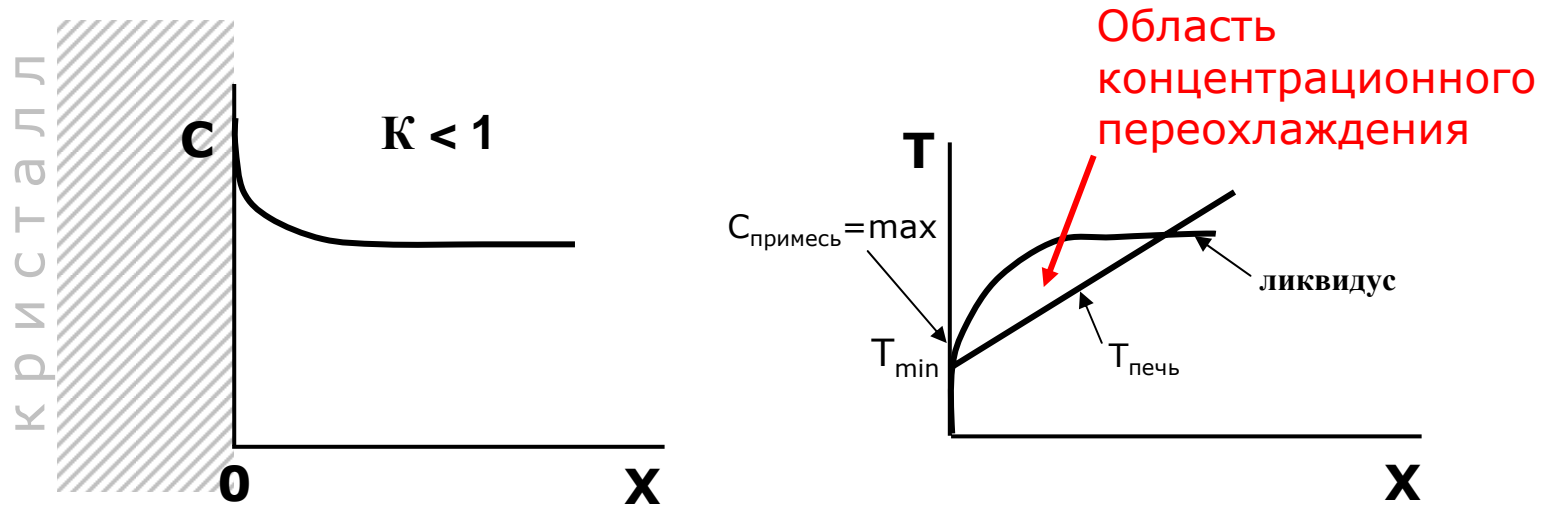
Коэффициент распределения
примеси

$$K = C_{\text{т}}/C_{\text{ж}}$$

Может быть больше или
меньше единицы

Прямые участки диаграммы: коэффициент распределения не
зависит от концентрации примеси

Концентрационное переохлаждение

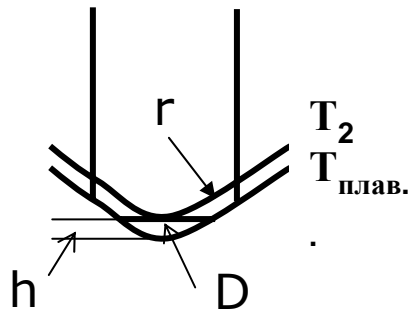


У поверхности
скапливается примесь

$T_{\text{плав}}$ кристалла
зависит от концентрации
примеси

Борьба : увеличение осевого градиента температуры,
уменьшение содержания примеси

Эффект грани



$$(D/2)^2 + (r - h)^2 = r^2$$

$$D^2/4 = 2rh - h^2 \approx 2rh$$

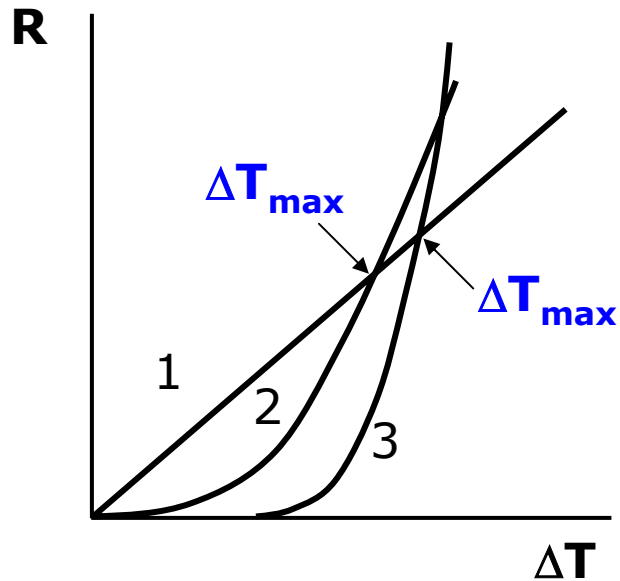
$$D = 2(2rh)^{1/2} - \text{диаметр грани}$$

$$G = (T_{\text{плав}} - T_2)/h = \Delta T_{\text{max}}/h$$

$$D = 2(2r\Delta T_{\text{max}})^{1/2}/G$$

ΔT_{max} определяется условием равенства
скоростей роста грани и боковых частей кристалла

Эффект грани

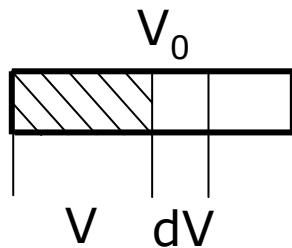


Механизм роста:

- 1 – нормальный;
- 2 – дислокационный;
- 3 – 2D зародыши

Стремятся к тому, чтобы скорости роста двух граней были одинаковы

Распределение примеси при направленной кристаллизации

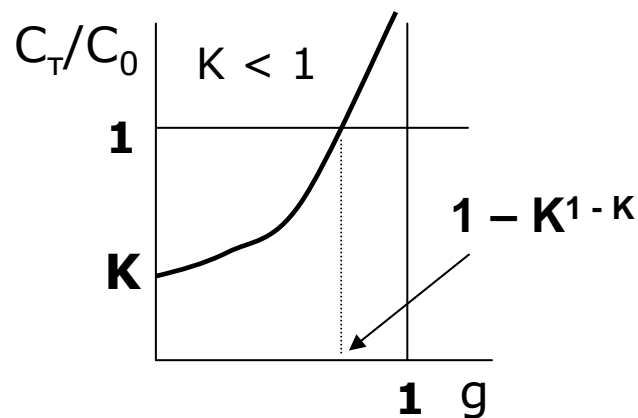


$$(V_0 - V - dV)dC_{\text{ж}} = (C_{\text{ж}} - C_{\text{т}})dV = C_{\text{ж}}(1 - K)dV$$

$$dC_{\text{ж}}/C_{\text{ж}} = (K - 1)dV/(V_0 - V) \quad \text{при } V = 0 \quad C_{\text{ж}} = C_0$$

$$C_{\text{ж}}/C_0 = [(V_0 - V)/V_0]^{K-1}$$

$$C_{\text{т}}/C_0 = K(1 - g)^{K-1}, \quad (g = V/V_0)$$



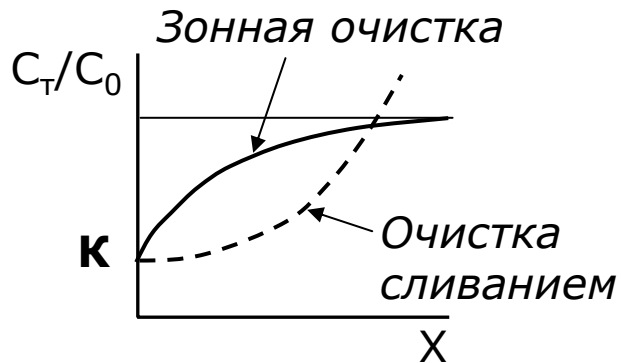
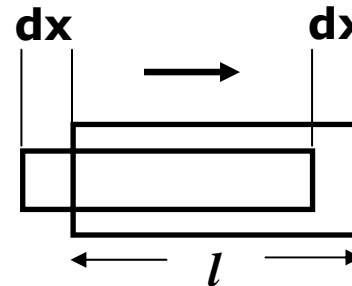
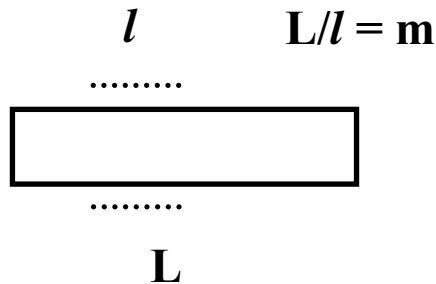
Очистка сливанием

Предполагаем, что нет диффузии в твердой фазе, и что расплав перемешивается.

Зонная плавка

Очистка; выравнивание; выращивание.

Один проход зоны



В начальный момент $C_T(x) = C_0(x) = \text{const.}$

$$l dC_{\text{ж}} = C_0 dx - C_T dx = (C_0 - KC_{\text{ж}}) dx$$

$$dC_{\text{ж}} / (C_0 - KC_{\text{ж}}) = dx/l$$

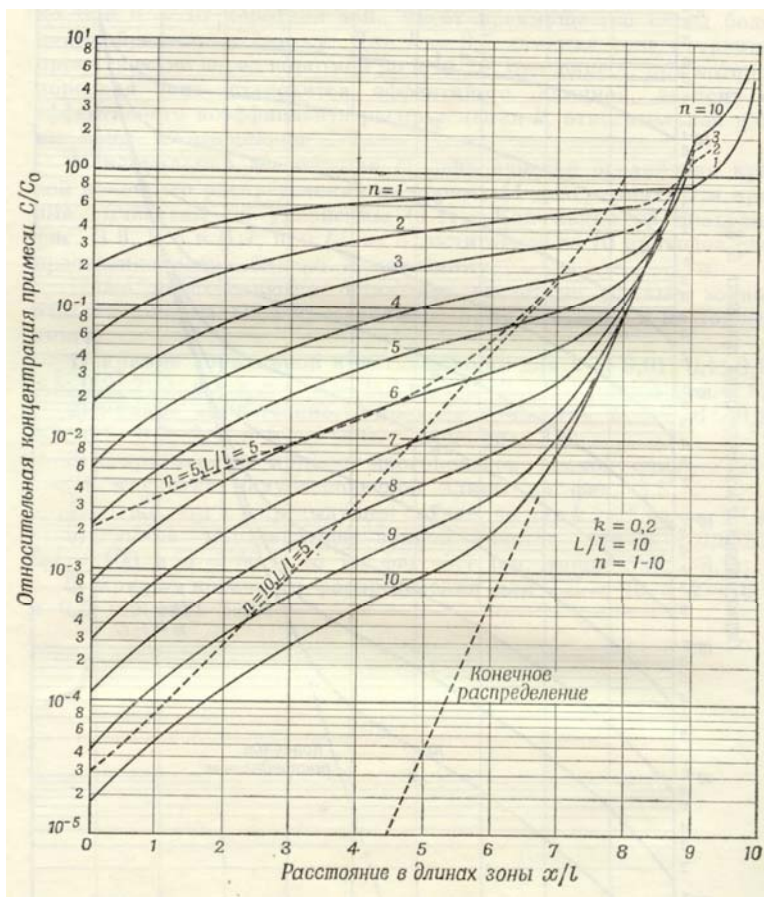
$$\ln(C_0 - KC_{\text{ж}}) = -Kx/l + \text{const}$$

При $x = 0$ $C_{\text{ж}} = C_0$:

$$\ln(C_0 - KC_T) / C_0(1 - K) = -Kx/l$$

$$C_T/C_0 = 1 - (1 - K)\exp(-Kx/l)$$

n-проходов очистки

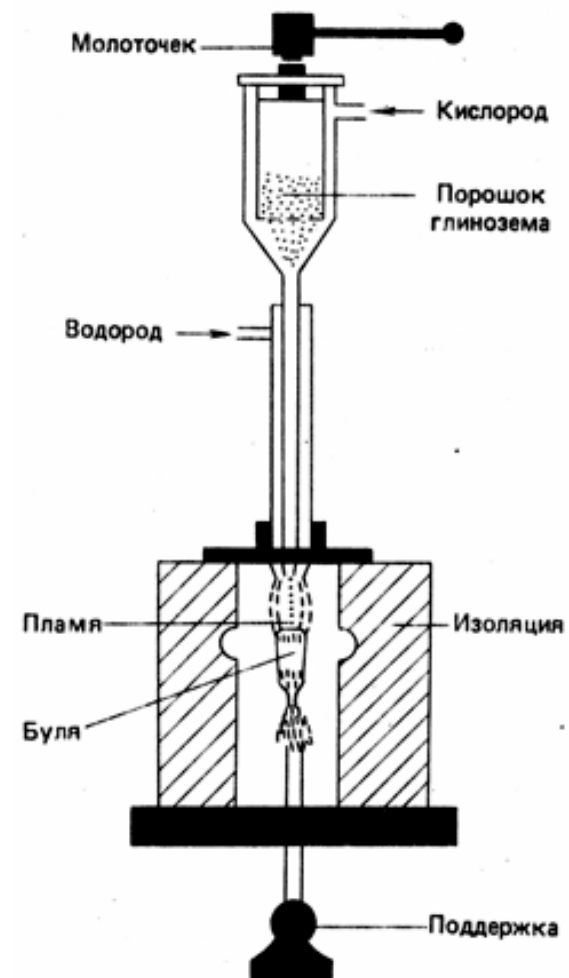


Графики очистки $C_T/C_0(x/l)$ при разном числе проходов (n) для $K = 0,2$, $m = 10$ и 5 (пунктир).

Обычно $m \geq 10$, $n = m$.
Используют от 2 до $(m-1)/2$ длин

Метод Вернейля

Порошок вещества сыпется через пламя гремучего газа и капли расплава падают на затравочный кристалл.



* <http://www.jewellery.org.ua/stones/sintetica2.htm>



Рост из раствора

Три основных способа создания пересыщения:

- Снижение температуры
- Испарение растворителя
- Подпитка раствора

Скоростное выращивание кристаллов из раствора:

- высокое пересыщение,
- минимальное содержание примесей,
- хорошее перемешивание,
- управление дислокационной структурой.

Метод позволяет получать оптически совершенные кристаллы размером до 1 метра со скоростью до 5 см/сутки (вместо обычных 0,5 – 1 мм/сутки).

Кристаллизация из газовой фазы

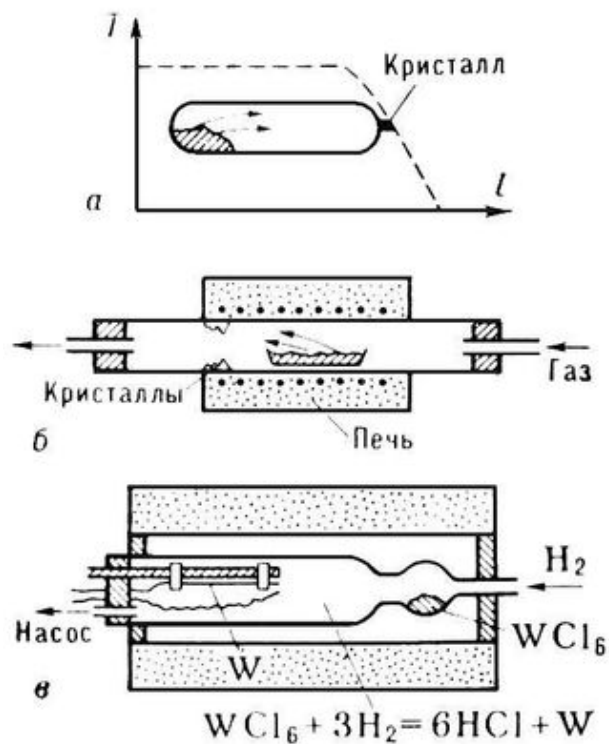


Схема установки для кристаллизации из газовой фазы;
пунктиром показано распределение температуры вдоль печи.



Литература

- Багдасаров Х. С. В: Современная кристаллография. Под ред. Б.К. Вайнштейна. Т.3, 1980. Наука, 408 с.