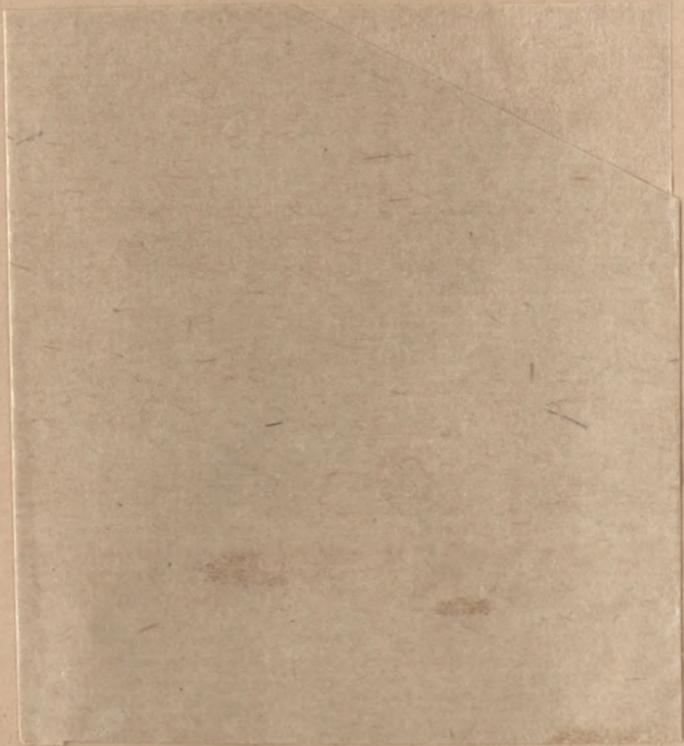


Н. Н. Иванова

**ПРАКТИКУМ ПО ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ**



Н.Н.ИВАНОВА

П Р А К Т И К У М
ПО ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ТОМСК - 1981

УДК 537.511.53:539.24

Иванова Н.Н. Практикум по технологии полупроводниковых материалов. -
- Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1981. -2 л. с ил. -30 к. 150 экз. 20302.

5 экз 80 учеб

В практикуме даны описания шести лабораторных работ, в которых рассматриваются методы определения ориентации полупроводниковых кристаллов, металлографическое определение плотности дислокаций, глубины залегания р-п перехода, методы исследования диаграммы состояния бинарных систем и термоконверсия германия. Практикум предназначен в качестве учебного пособия для студентов, слушающих курсы "Полупроводниковое материаловедение" и "Физика полупроводников и полупроводниковая электроника". Лабораторные работы практикума знакомят студентов также со стандартными методиками обработки поверхности полупроводниковых пластин, с основными технологическими процессами, используемыми при изготовлении сплавных р-п переходов.

Редактор - доцент Г.И.Потапова

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Металлографическое исследование полупроводников	5
Определение ориентации кристаллов оптическим методом	9
Определение плотности дислокаций в кристаллах полупроводников	12
Исследование термоконверсии германия	18
Определение глубины залегания электронно- дырочного перехода	22
Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы	30

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящем практикуме описаны лабораторные работы по технологии полупроводниковых материалов. Этот практикум является демонстрацией курса "Полупроводниковое материаловедение".

При выполнении данных лабораторных работ студенты знакомятся с основными методами физико-химического исследования полупроводников, с методами получения электронно-дырочных переходов, с влиянием термической обработки на свойства полупроводникового материала, с методикой построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы.

В каждой лабораторной работе дано теоретическое введение, позволяющее проанализировать результаты эксперимента. Для углубленного освоения данного материала в конце каждой лабораторной работы приведен список литературы.

Отчеты лабораторных работ по металлографическому исследованию полупроводников и определению плотности дислокаций студенты должны проиллюстрировать микрофотографиями.

Автор выражает благодарность доценту кафедры Потаховой Г.И. за просмотр рукописи и ценные замечания и Ляховой Г.А. за помощь в оформлении рукописи.

МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

При изготовлении полупроводниковых приборов необходимо знать не только электрофизические параметры исходной пластины полупроводника, но и степень совершенства ее структуры и кристаллографическую ориентацию.

Для определения совершенства структуры и ориентации широко используются электронная микроскопия, электронография, рентгенографический анализ, но не потерял своей практической важности и металлографический метод — метод исследования поверхности вещества под микроскопом.

У всех кристаллических веществ, в том числе и у полупроводников, плотность и сила связи атомов зависят от направления. Это обуславливает анизотропию многих свойств кристаллов: тепло- и электропроводности, коэффициента преломления света, механической прочности и т.д. В частности, этим объясняется анизотропия скоростей роста и скоростей растворения различных граней кристалла. Если, например, в селективный (медленно травящий) травитель опустить вещество в виде шара (в виде большого набора различно ориентированных плоскостей), то по истечении некоторого времени получим определенную конечную форму кристалла, ограниченную наиболее быстро травящимися плоскостями. Дальнейшее травление будет только уменьшать объем этой конечной формы. И наоборот, при погружении в селективный травитель вогнутой поверхности она ограничится медленно травящимися плоскостями.

Грубо отшлифованную поверхность кристалла можно представить набором вогнутых полусфер (полусфера соответствует ячке, образованной зерном шлифовального порошка). При погружении такой поверхности в травитель все вогнутые участки ограничатся медленно травящимися плоскостями. Это приводит к образованию непрерывной мозаики фигур травления, присущей этой поверхности кристалла. На другой поверхности кристалла выявится мозаика фигур травления другого вида. Объясняется это тем, что при одной и той же конечной объемной форме травления в разных проекциях она выглядит по-разному.

Элементарные полупроводники германий и кремний относятся к кристаллам кубической системы и имеют решетку алмаза — кубическую гранецентрированную решетку. На рис. I показаны три основных кристаллографических направления и соответствующие им плоскости для кубической решетки.

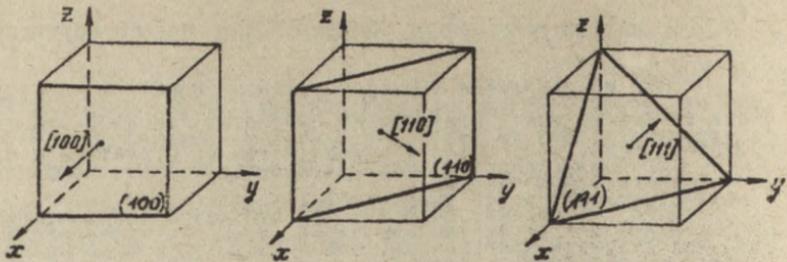


Рис. 1

Обозначения плоскостей даны в индексах Миллера, которые обратно пропорциональны отрезкам, отсекаемым плоскостями на координатных осях.

Вид фигур травления для основных кристаллографических плоскостей *Ge* и *Si* приведен на рис. 2.

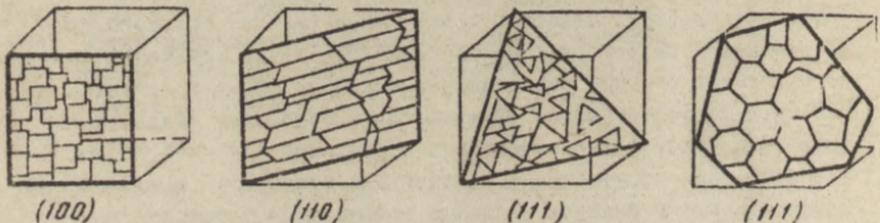


Рис. 2

Из рис. 2 следует, что для германия и кремния ямки травления по форме похожи на сечения данной плоскостью элементарной ячейки кристалла.

Для арсенида галлия и других соединений A^3B^5 , кристаллизующихся в решетку цинковой обманки (ZnS), вид ямок травления несколько отличается от вида их для элементарных полупроводников. Из-за наличия двух сортов атомов в решетке этих полупроводников понижается симметрия ямок травления на всех неполярных плоскостях - в данном случае на плоскостях (110) и (100) и вид ямок травления остается прежним для полярных плоскостей, но выявляются ямки травления на А- или В-сторонах в различных травителях.

Вид ямок травления для основных кристаллографических плоскостей $GaAs$ приведен на рис. 3.

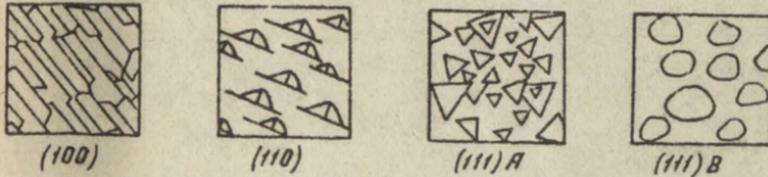


Рис. 3

По геометрии ямок травления можно судить об ориентации исследуемой поверхности. В случае отклонения исследуемой поверхности от основной кристаллографической плоскости форма ямок травления изменяется. Изменение формы ямок травления с изменением ориентации поверхности от плоскости (III) дано на рис. 4 (центральная точка соответствует плоскости (III), линии проведены через 2°).

Надо отметить, что форма ямок травления зависит не только от ориентации исследуемой поверхности, но и от механизма взаимодействия растворяемого вещества с травителем, поэтому форму (и симметрию) ямок травления можно изменить, применяя к одной и той же поверхности одного и того же вещества различные травители. Например, можно на плоскости (III) Ge и Si получить и треугольные, и шестиугольные ямки травления (рис. 2).

Действие травителя на полированную поверхность начинается в отдельных местах - местах нарушений

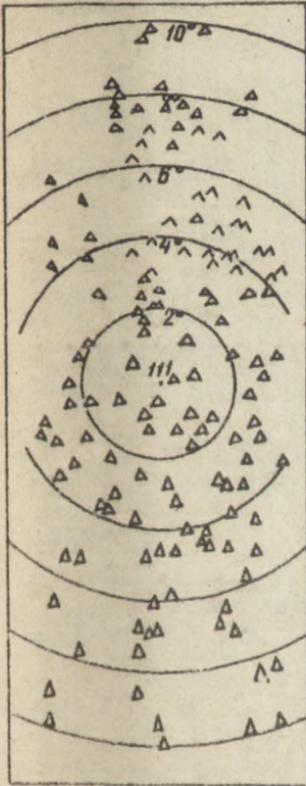


Рис. 4

структуры, поэтому в результате травления полированной поверхности появляется небольшое число ямок травления.

Если исследуемый слиток представляет собой не монокристалл, а поликристалл, который состоит из множества беспорядочно ориентированных монокристаллических участков (блоков), то при микроскопическом исследовании поверхности такого слитка после травления можно четко обнаружить границы блоков, поскольку они травятся с большей скоростью, чем сами блоки, и различной формы фигуры травления на разных блоках.

З а д а н и е

1. Установить монокристалличность слитка.
2. Определить по фигурам травления ориентацию исследуемых поверхностей.
3. Результаты работы проиллюстрировать photographиями.

Порядок выполнения работы

1. Образцы шлифовать, промыть дистиллированной водой и осушить фильтровальной бумагой.
2. Протравить образцы в селективных травителях. Составы травителей и режимы травления приведены в таблице I.
3. Промыть образцы после травления и осушить.
4. С помощью микроскопа МИМ-6 установить монокристалличность и ориентацию всех исследуемых образцов.
5. Сфотографировать поликристаллический и различно ориентированные монокристаллические образцы.

Таблица I

Полупроводник	Состав травителя	Режим травления
<i>Ge</i>	H_2O_2 (30%)	10 мин в кипящем
<i>Si</i>	KOH (20%)	4 мин в теплом
	$14 H_2O_2(30\%)+54 NaOH(5\%)$	1-2 мин в кипящем

Л и т е р а т у р а

1. Травление полупроводников - Ч.: Мир, 1965.
2. Пшеничнов Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов - М.: Металлургия, 1974, с. 162-190.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИИ КРИСТАЛЛОВ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Существует несколько методов определения ориентации пластин полупроводников. Наиболее точным среди них является рентгеновский, точность которого составляет $\pm 5'$.

Методы, основанные на определении симметрии фигур травления, являются менее точными, но превосходят рентгеновский по скорости получения результатов. К ним относятся металлографический и оптический методы определения ориентации. Оба они основаны на том, что при травлении кристалла на его гранях появляются определенной формы фигуры травления. Форма фигур травления различна для разных граней кристалла и определяется анизотропией растворения кристаллической решетки.

На рис. 2 представлен вид фигур травления для основных металлографических плоскостей Ge и Si , на рис. 3 - для арсенида галлия и других полупроводников A^3B^5 , имеющих кристаллическую решетку цинковой обманки, менее симметричную, чем у алмаза.

Оптический метод определения ориентации заключается в исследовании световых фигур, полученных отражением пучка света от фигур травления на исследуемой поверхности. Если на травленную поверхность образца направить узкий луч света, а отраженный луч направить на экран, то на последнем будет видна световая фигура, образованная лучами, отраженными от плоскостей, ограничивающих фигуры травления. Вследствие определенного вида фигур травления лучи, отраженные от их граней, имеют закономерно расположенные максимумы интенсивности, что дает четкую световую фигуру. Симметрия световой фигуры определяется симметрией фигур травления. Определение ориентации по методу световых фигур основано на установлении симметрии светового отражения от исследуемой плоскости.

На рис. 5 приведены световые фигуры от главных кристаллографических плоскостей Ge и Si . Поскольку соединения A^3B^5 , обладающие решеткой типа ZnS , имеют симметрию фигур травления ниже, чем для Ge и Si на неполярных плоскостях и ту же симметрию на полярных плоскостях (рис. 3), то и световые фигуры для этих полупроводников будут иметь ось симметрии второго порядка на плоскости (100) (у Ge и Si на этой плоскости световые фигуры имеют ось симметрии четвертого порядка), не будет оси второго порядка на плоскости (110), на плоскости (111)

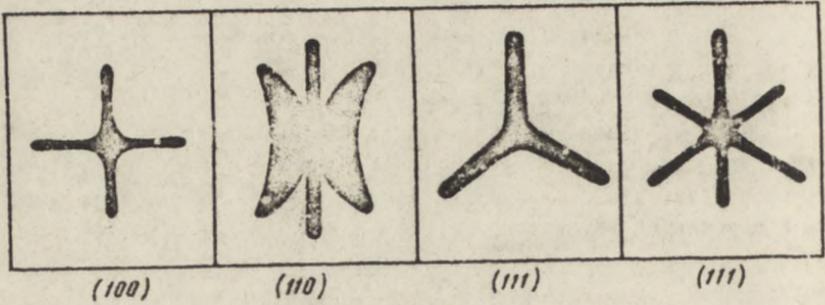


Рис. 5

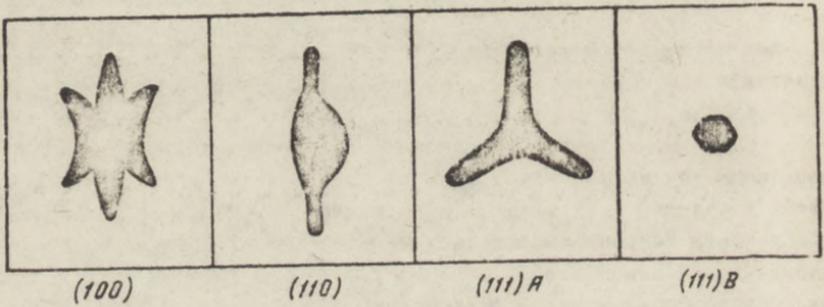
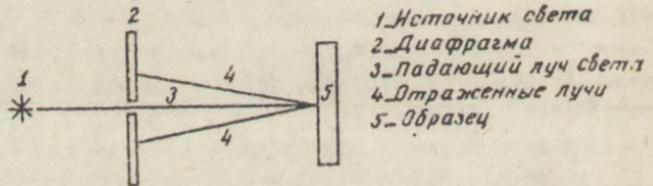


Рис. 6



- 1_Источник света
- 2_Диафрагма
- 3_Падающий луч света
- 4_Отраженные лучи
- 5_Образец

Рис. 7

световые фигуры будут иметь ось симметрии третьего или шестого порядка (рис. 6).

Точность определения ориентации оптическим методом определяется многими факторами: точностью расположения исследуемой поверхности перпендикулярно падающему лучу, резкостью и интенсивностью отраженного луча, которые, в свою очередь, зависят от расстояния между экраном и исследуемой поверхностью, от размера и числа ямок травления, т.е. от режима и времени травления.

Для получения четких световых фигур травление поверхности полупроводника должно быть проведено в селективном травителе таким образом, чтобы на поверхности вытравилось большое число глубоких фигур травления.

При настройке кристалла в установке необходимо учитывать, что чем больше расстояние от экрана до кристалла, тем крупнее световая фигура и тем выше точность определения ориентации, но сильно ослабляется интенсивность отраженных лучей и резкость световой фигуры. Схема установки приведена на рис. 7.

При использовании лазера в оптическом методе определения ориентации может быть достигнута точность $\pm 0,1^\circ$ и выше.

З а д а н и е

Определить ориентацию различных полупроводниковых пластин оптическим методом.

Порядок выполнения работы

1. Образцы полировать, промыть дистиллированной водой, осушить фильтровальной бумагой.
2. Протравить образцы в селективных травителях (см. таблицу I).
3. Обмыть после травления водой, осушить.
4. Определить ориентацию всех образцов, сравнивая полученные световые фигуры со стандартными.
5. Сфотографировать все световые фигуры.
6. Сделать вывод о точности ориентации исследуемых образцов.

Л и т е р а т у р а

1. Пленичнов Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов - М.: Металлургия, 1974, с. 162-190.
2. Юлексеж И.Д., Шувльга В.Г. Механическая и химическая обработка полупроводниковых материалов - Ужгород, УГУ, 1978, с. 5-6.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Структура реальных кристаллов часто несовершенна. От вида и степени несовершенства структуры зависят многие характеристики полупроводников, такие как механическая прочность, коэффициенты диффузии примесей, проводимость, подвижность и время жизни носителей заряда. Поэтому при изготовлении приборов из монокристаллов полупроводников очень важно знать степень их несовершенства.

Одним из видов несовершенств, нарушающих структуру кристалла на расстояниях в несколько десятков и даже сотен атомных радиусов, являются дислокации. Дислокации возникают вследствие сдвига отдельных частей кристалла в процессе роста или при пластической деформации. На рис. 8 показан простейший случай такого сдвига.

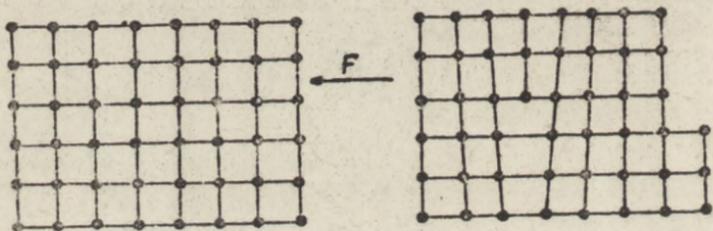


Рис. 8

В данном случае в результате действия внешней силы верхняя часть кристалла смещается относительно нижней по определенной плоскости — плоскости сдвига. Вследствие неравномерного смещения атомов под действием этой силы внешние атомы сдвигаются больше, чем внутренние, т.е. по плоскости сдвига смещается только часть кристалла. В объем верхней части кристалла оказалась вдвинутой лишняя атомная полуплоскость. Линия края этой полуплоскости и есть линия краевой дислокации (на рис. 8 она не показана). Краевая дислокация представляет собой целый ряд атомов с ненасыщенными валентными связями (рис. 9). Линия дислокации лежит в плоскости сдвига и перпендикулярна вектору сдвига \vec{F} .

В отличие от краевой дислокации винтовая дислокация не образует разорванных связей, хотя также представляет собой линию атомов, не имеющих идентичного окружения соседними атомами. Винтовая дислокация образована в результате сдвига части кристал-

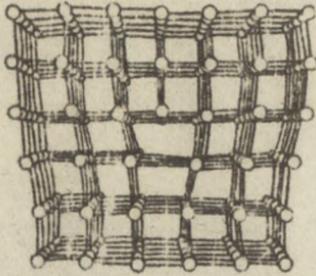


Рис. 9

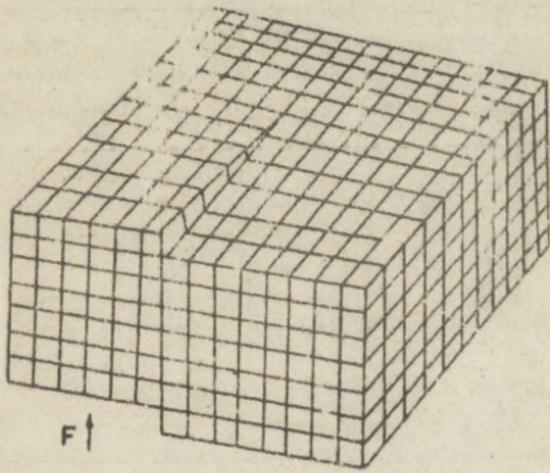


Рис. 10

ла вдоль вектора действующей силы таким образом, что все атомы кристалла находятся на одной винтовой поверхности, закручивающейся возле линии дислокации. Линия винтовой дислокации лежит в плоскости сдвига и параллельна вектору сдвига. Вид кристалла с винтовой дислокацией показан на рис.10.

Рассмотренные примолчнейные краевая и винтовая дислокации являются предельными случаями дислокаций. Реальные дислокации чаще всего крилоличейны, т.е. оставлены из участков краевых и винтовых дислокаций.

Влияние дислокаций на электрофизические свойства кристаллов проявляется за счет следующих механизмов. Во-первых, вследствие изменения расстояния между атомами в решетке возле дислокаций примесные атомы диффундируют в окрестности дислокаций и накапливаются возле них, образуя микронеоднородное распределение примеси в кристалле (примесная атмосфера Коттрела). Во-вторых, дислокации, вызывая нарушение периодического распределения потенциала решетки, приводят к дополнительному рассеянию носителей заряда, что уменьшает их подвижность. Однако при обычных плотностях дислокаций $10^3-10^5 \text{ см}^{-2}$ подвижность уменьшается незначительно. Более существенно влияют дислокации на процессы рекомбинации, следовательно, на время жизни носителей заряда. Кроме того, наличие у краевой дислокации цепочки атомов с ненасыщенными валентными связями приводит к захвату носителей заряда этими атомами и к перемещению носителей вдоль оси дислокации. Поэтому в случае большой концентрации дислокаций может заметно измениться концентрация основных носителей заряда и может появиться повышенная электропроводность в направлении, совпадающем с осью дислокации. В готовых приборах дислокации могут закорачивать р-п переход, увеличивать обратные и уменьшать прямые токи.

Надо отметить, что электрически активными являются в основном краевые дислокации. Винтовые дислокации, не имеющие оборванных связей, мало активны, они влияют на электрофизические свойства материала через возмущение в энергетическом спектре кристалла, вносимом деформацией решетки.

Плотность дислокаций различна в различных монокристаллах и зависит от того, насколько удалось избавиться от деформации при росте кристалла, а также от истории образца (подвергался ли он механической и термической обработке). В монокристаллах Ge , Si , $GaAs$ плотность дислокаций может быть от 10^2 см^{-2} (хорошие кристаллы) до 10^7 см^{-2} . Особенно высока плотность дислока-

ний в пластически деформированных кристаллах.

Существует несколько методов определения плотности дислокаций: рентгено-топографический, металлографический, метод инфракрасной спектроскопии. Металлографический метод наиболее простой и быстрый. Он основан на том, что при травлении полупроводника в селективном травителе в местах выхода дислокаций на его поверхность возникают ямки травления. Область, прилегающая к дислокации, испытывает сильные механические напряжения, так как периодическое расположение атомов здесь нарушено. Эта область называется ядром дислокации. Кроме того, в этой области повышена концентрация примеси. Естественно поэтому, что при травлении кристалла ядро дислокации будет травиться с большей скоростью, чем совершенный материал. Форма дислокационных ямок травления зависит от ориентации пластины и аналогична форме недислокационных ямок травления, возникающих при травлении грубо шлифованной поверхности с целью определения ориентации полупроводниковой пластины. Первым и наиболее наглядным признаком дислокационной природы ямки травления является наличие четкой центральной точки внутри ямки, указывающей на местоположение линии дислокации. Ямки травления, имеющие плоское дно, без центральной точки, как правило, о дислокациями не связаны. Для того, чтобы дислокационные ямки были четко видны после селективного травления и чтобы недислокационные ямки травления не мешали наблюдению их, шлифованную поверхность кристалла нужно химически отполировать перед травлением дислокаций. Режим травления и состав селективного дислокационного травителя зависят от ориентации исследуемой поверхности. Поэтому для каждой кристаллографической плоскости подбирают определенный состав травителя, либо сводят шлифовку исследуемую плоскость к плотноупакованной, так как на плотноупакованных плоскостях ярче выражено различие в скоростях травления идеальной и дислокационной поверхности и определяют на ней плотность дислокаций. Составы полирующих и дислокационных травителей и режимы травления для основных кристаллографических плоскостей приведены в таблице 2.

Вследствие неравномерного распределения дислокаций в объеме кристалла для определения их средней плотности нужно подсчитать число дислокаций в поле зрения микроскопа не менее чем на десяти различных участках образца и полученные значения усреднить.

З а д а н и е

- I. Определить плотность дислокаций на монокристаллических пластинках *Ge*, *Si* и *GaAs*, ориентированных по направлениям $[100]$, $[110]$, $[111]$; оценить погрешность измерения плотности дислокаций.
2. Сфотографировать любой участок образца с дислокациями.

Таблица 2

Полупроводник	Состав травителя	Режим травления	Примечание
<i>Ge</i>	CP-4: CH_3COOH -30мл, HNO_3 -50мл, HF-30мл, Вг-0,5мл	5 мин в горячем	Поллирующие травители
<i>Si</i>	HNO_3 :HF = 3:1	7-8 мин в кипящем	
<i>GaAs</i>	H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O =3:1:1	1-2 мин в свеженприготовленном	
<i>GaAs</i>	HF: H_2O : HNO_3 =1:2:3	45с. в холодном	
<i>Ge</i> (100)	HF-4мл, HNO_3 -2мл, H_2O -4мл, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -200мг	7-10 мин в теплом	Травители, выявляющие дислокации
<i>Ge</i> (110)	FeCl_3 -2г, HCl-250мл, H_2O -350мл	2 мин в холодном	
<i>Ge</i> (111)	КОМ-12г, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -6г, H_2O -100мл	3 мин в кипящем	
<i>Si</i> (111) (100) (110)	CP-4	5 мин в кипящем	
<i>GaAs</i> (111)A	HNO_3 :HCl: H_2O =1:3:2 (разобл. царская водка)	20с в кипящем	
<i>GaAs</i> (111)B	H_2O -2мл, AgNO_3 -16мг, CrO_3 -1г, HF-1мл	5 мин в теплом	
<i>GaAs</i> (100)	H_2O -2мл, AgNO_3 -8мг, CrO_3 -1г, HF-1мл	5-10 мин в теплом	

Порядок выполнения работы

- I. Полировать исследуемые образцы на мелком порошке до получения однородной и ровной поверхности, т.е. избавиться от трещин.

выступов и всякого рода загрязнений.

2. Обмыть их после шлифовки дистиллированной водой, осушить фильтровальной бумагой.
3. Химически отполировать образцы, обмыть водой, осушить.
4. Визуально проконтролировать качество полировки. Полированная поверхность должна быть гладкой, зеркальной. В случае плохой полировки повторить ее.
5. Выявить дислокации травлением в селективном травителе. Составы полирующих и селективных травителей даны в таблице 2.
6. Подобрать оптимальное увеличение микроскопа и подсчитать число дислокаций на десяти различных участках каждого образца. Определить среднее число дислокаций.
7. Пользуясь объект-микрометром, определить площадь поля зрения микроскопа.
8. Сфотографировать любой участок образца с дислокациями.

Л и т е р а т у р а

1. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов - М.: ВШ, 1970, с. 222-231.
2. Эдельман Ф.Л. Структура полупроводников, часть I, - Новосибирск: НГУ, 1975, с. 73-80, 147-203.
3. Металлургия и технология полупроводниковых материалов / Под ред. Б.А.Сахарова - М.: Металлургия, 1972, с. 318.



ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОКОНВЕРСИИ ГЕРМАНИЯ

Технология производства полупроводниковых приборов требует, как правило, термической обработки исходного материала. Было установлено, что при термической обработке электрические свойства полупроводников сильно изменяются. В связи с этим изучение свойств полупроводников в зависимости от термообработки приобрело особое значение. Наиболее исследовано это явление для германия.

Если электронный германий нагреть до температуры порядка 800°C , а затем быстро охладить (закалить), то он становится дырочным. Изменение типа проводимости полупроводника при термической обработке называется термоконверсией. При дальнейших исследованиях было установлено, что термоконверсия имеет место в германии и при более низких температурах, вплоть до 550°C . Эффект термоконверсии резко выражен для высокоомных образцов, чем для низкоомных. Для достаточно низкоомных образцов (удельное сопротивление меньше $0,02 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) термоконверсия вообще не наблюдается. Было также установлено, что термообработка приводит к резкому уменьшению времени жизни неосновных носителей заряда в германии.

Поскольку на первой стадии этого явления не удалось обнаружить причину термоконверсии, то стали считать, что она вызывается так называемыми термоакцепторами. В ряде опытов по термообработке германия было установлено, что в случае недостаточного времени прогрева образцы конвергируют только в наружной части, оставаясь внутри электронными. Удалось определить коэффициент диффузии термоакцепторов. В области температур $700-800^{\circ}\text{C}$ он оказался равным $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Последующие опыты показали, что если нагреть, а потом закалить монокристалл германия в высоком вакууме ($10^{-5}-10^{-6}$ торр), не вынимая его из реакционной камеры, в которой он выращивался, то конверсии при этом не происходит и сопротивление образца не меняется. Термоконверсия наблюдается только в том случае, когда перед отжигом поверхность образца подвергалась травлению, промывке в дистиллированной воде и другим манипуляциям. Все это указывает на то, что причиной термоконверсии является загрязнение поверхности германия быстро диффундирующей акцепторной примесью.

Изучение электрофизических свойств термически обработанного германия показало, что термоакцепторам отвечают в запрещенной зоне германия акцепторные уровни, расположенные выше потолка валентной

зоны на 0,04 эВ.

Предположив, что примесь, вызывающая термоконверсию германия, образует твердый раствор замещения (атомы примеси располагаются в узлах решетки германия), можно утверждать, что она находится в I-III группах таблицы Менделеева. Большими коэффициентами диффузии в германии обладают элементы, расположенные в верхней половине таблицы Менделеева. Согласно этим рассуждениям ответственные за термоконверсию германия элементы расположены в верхнем левом углу таблицы Менделеева. Из этой группы элементов самой распространенной в природе является медь, поэтому можно предположить, что за термоконверсию германия ответственна медь, попадающая на его поверхность при различной обработке.

Исследования показали, что в германии всегда существует динамическое равновесие между медью в узлах ($C_{уз}$) и медью в междоузлиях ($C_{м}$) решетки германия

$$C_{м} = C_{уз} + \Delta Q$$

где ΔQ - теплота обменной реакции.

С повышением температуры реакция сдвигается влево - в сторону увеличения меди в междоузлиях, а с понижением температуры - вправо. Подтверждением этого служило сравнение концентрации электрически активной акцепторной меди $C_{уз}$, измеренной электрическим методом (по измерению сопротивления после отжига) с общей концентрацией меди $C_{м} + C_{уз}$, определенной радиоактивными методами. Оказалось, что при температуре 600°C эти две концентрации почти равны, в то время как при 800°C общая концентрация меди почти в два раза больше электрически активной меди.

Быстрая диффузия меди осуществляется путем перемещения ее по междоузлиям кристаллической решетки германия в виде положительных ионов. При встрече с вакансией медь переходит из междоузлия в узел. В узлах кристаллической решетки германия медь находится в виде отрицательных ионов. Тепловое движение может снова перебросить часть атомов меди из узлов в междоузлия. Поэтому в решетке германия всегда существует динамическое равновесие между медью в узлах и междоузлиях: $C_{уз} \approx C_{м}$. Чем больше вакансий в кристалле, тем больше смещается это равновесие в сторону преобладания меди в узлах.

Концентрация вакансий в германии при заданной температуре зависит от совершенства кристалла. В случае наличия дислокаций, когда вакансии существуют во всем объеме кристалла, процесс переноса акцепторной меди лимитируется только скоростью диффузии меди по междоузлиям. Поэтому быстрое перемещение меди по междоузлиям о по-

следующей рекомбинацией с вакансиями приводит к кажущемуся перемещению акцепторной меди на большие расстояния со скоростью, совершенно не присущей атомам замещения.

Еще одним доказательством того, что за термоконверсию германия ответственна медь, является тот факт, что глубина залегания уровня однократно заряженных отрицательных ионов меди в запрещенной зоне германия равна $0,04$ эВ от потолка валентной зоны, то есть равна глубине залегания термоакцепторов.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что ответственными за термоконверсию германия являются атомы меди, расположенные в узлах кристаллической решетки германия. Однако некоторые авторы считают ответственными за термоконверсию не атомы меди, а вакансии. В пользу этих авторов говорит то, что при термообработке в запрещенной зоне германия создается не только уровень $E_v + 0,04$ эВ, но и уровень $E_c - 0,1$ эВ и что в германии никогда не было обнаружено междоузельной меди. Поэтому окончательного вывода о природе термоакцепторов в германии сделать пока невозможно. Еще более усложняется вопрос о природе термоакцепторов в сложных полупроводниках, в частности в арсениде галлия.

Длительный повторный нагрев образцов германия при температуре $550-600^\circ\text{C}$ и медленное охлаждение приводят к реконверсии (обратному изменению типа проводимости). Объясняется это следующим образом: быстрое охлаждение при первичном нагреве позволяет получить большую неравновесную концентрацию атомов меди в узлах решетки германия (большую концентрацию электрически активной примеси), присутствующую высоким температурам, а медленное охлаждение приводит к тому, что достигаются равновесные условия при всех температурах при охлаждении, но растворимость меди с уменьшением температуры падает, поэтому концентрация электрически активной меди при комнатной температуре оказывается незначительной.

З а д а н и е

Провести исследование влияния термообработки на тип и величину проводимости германия.

Порядок выполнения работы

1. Протравить образцы германия в кипящей перегидрокси в течение 10 минут.

2. Измерить тип проводимости и удельное сопротивление образцов.
3. Выдержать образцы в вакууме при температуре 700°C в течение 20-30 минут.
4. Заклеть образцы, убрать печь и охладив реакционную камеру водой.
5. Измерить тип проводимости и удельное сопротивление образцов.
6. Сделать выводы о наличии термоконверсии и оценить количество термоакцепторов.

Л и т е р а т у р а

1. Болтако Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках - М.: Наука, 1972, с. 118-125.
2. Особенности поведения меди в арсениде галлия - М., 1970, с. 3-21.
3. Петрова Е.А. Термоакцепторы в германии. Научные труды ГИРЕДМЕ-Та, т. 55, 1974.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ ЗАЛЕГАНИЯ
ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОГО ПЕРЕХОДА

Электрические свойства электронно-дырочных переходов определяются типом и концентрацией примеси по обеим сторонам перехода, шириной переходной области и распределением в ней примеси, а также совершенством структуры материала. Все эти параметры, кроме последнего, можно задавать, используя тот или иной способ и режим изготовления р-п переходов.

Электронно-дырочные переходы в полупроводниках в зависимости от технологии их изготовления делятся на тянутые, сплавные, диффузионные, эпитаксиальные, прижимные и поверхностно-барьерные. Дадим краткое описание способов изготовления основных типов р-п переходов.

1. Тянутые р-п переходы получают в процессе выращивания монокристалла полупроводника путем введения в определенный момент выращивания в расплав легирующей примеси, меняющей тип проводимости полупроводника. Изменить тип проводимости можно также путем изменения скорости выращивания слитка из расплава.

2. Метод получения р-п переходов сплавлением является наиболее распространенным в настоящее время. Этим методом изготавливают наибольшее количество различных типов полупроводниковых приборов для самых различных целей. Сплавные р-п переходы изготавливаются путем сплавления электронного полупроводника с примесью акцепторного типа или дырочного полупроводника с примесью донорного типа. Рассмотрим принцип получения р-п перехода на классическом примере сплавления индия с германием электронного типа проводимости.

Пластинку германия с наложенным на нее столбиком индия помещают в вакуумную или водородную печь и нагревают до $450-550^{\circ}\text{C}$. Индий при этом расплавляется и растворяет в себе часть пластинки германия, находящейся под ним. Если температуру сплавления поддерживать постоянной, то с увеличением концентрации растворенного германия в индии скорость растворения германия замедляется, пока не наступит термодинамическое равновесие между жидкой и твердой фазами, и растворение германия прекратится. Количество растворенного германия при данной температуре сплавления определяется из диаграммы состояния бинарной системы $\text{In} - \text{Ge}$ по линии ликвидус (рис. II). По достижении равновесного состояния производят охлаждение расплава, в результате чего наступает пересыщение раствора германием и он начнет кристаллизоваться.

Кристаллизация начинается в местах, термодинамически наиболее вы-

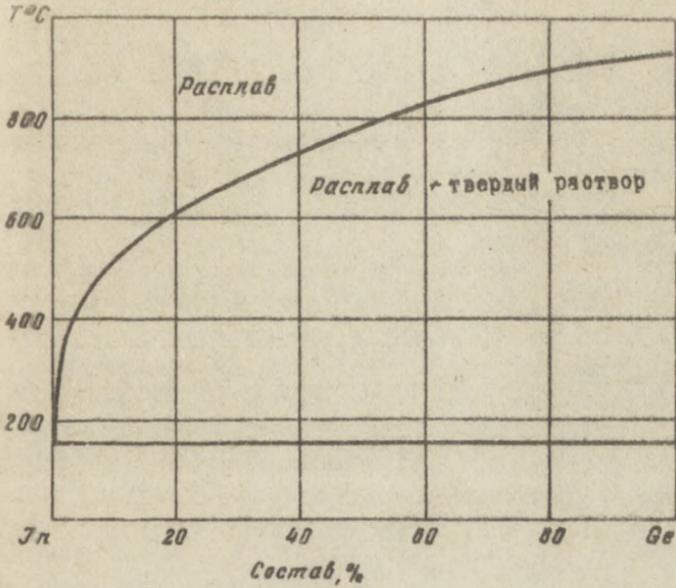


Рис. 11

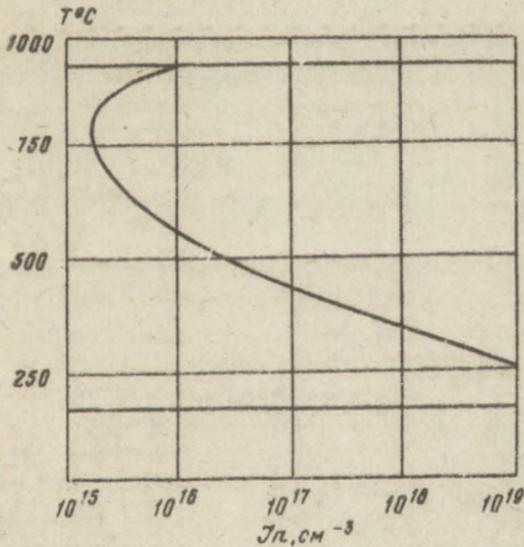


Рис. 12

годных. Такой областью является граница раздела твердой и жидкой фаз. Поэтому основная часть германия будет рекристаллизоваться за этой границей, достраивая решетку исходного германия. На границе раздела рекристаллизованной и исходной областей кристалла образуется р-п переход. Дырочная проводимость рекристаллизованного германия объясняется тем, что в построении решетки рекристаллизованного слоя принимают участие и атомы индия, входящие в решетку германия по типу замещения - образуя твердый раствор на основе Ge. Концентрация атомов индия в рекристаллизованном слое германия и, что то же самое, концентрация дырок в этом слое определяется составом твердого раствора на основе Ge и находится из части диаграммы состояния $Jl - Ge$, представленной на рис. 12. По мере кристаллизации концентрация Ge в расплаве уменьшается, рекристаллизованная область все более насыщается индием и переходит, наконец, в почти чистый индий. Индиевая капля играет роль невыпрямляющего контакта со слоем полупроводника р-типа.

Во время сплавления кроме процесса растворения германия в индии идет процесс диффузии индия в твердую фазу германия. Глубина диффузии, как и глубина проплавления, зависят от времени и температуры.

Практически диффузионные слои в сплавных р-п переходах очень малы из-за малой величины коэффициента диффузии при температурах сплавления (10^{-16} см²/с при 550°C), поэтому можно считать, что переход получается резкий. На рис. 13 показан поперечный разрез пластинки Ge, содержащий сплавной р-п переход.

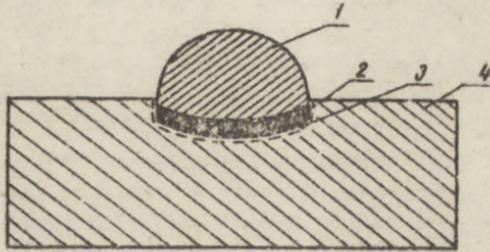
Расчет глубины впавления (глубины залегания р-п перехода) ведется следующим образом. Зная вес навески индия, найдем вес растворенного в индии при данной температуре германия, пользуясь соотношением $\rho_{Ge} / \rho_{Jl} = F(t)$, где функция $F(t)$ находится из диаграммы состояния и представлена на рис. 14. Считая, что расплавленный индий примет форму полусферы, т.е. $V_{Jl} = \frac{2}{3} \pi r^3$, найдем радиус этой полусферы: $r = \sqrt[3]{\frac{3}{2} V_{Jl} / \pi} = \sqrt[3]{\frac{3}{2\pi} \frac{\rho_{Jl}}{\rho_{Ge}}}$. Приближенно считая форму растворенного германия цилиндрической, определим высоту этого цилиндра h : $V_{Ge} = \pi r^2 h = \frac{\rho_{Ge}}{\rho_{Ge}}$, т.е.

$$h = \frac{\rho_{Ge}}{\rho_{Ge} \pi} \left(\frac{3}{2\pi} \frac{\rho_{Jl}}{\rho_{Ge}} \right)^{-2/3}$$

В этих формулах ρ_{Jl} и ρ_{Ge} - удельный вес индия и германия. Высота цилиндра и есть глубина залегания р-п перехода.

Нужно отметить, что этот расчет довольно приближенный. Расплавленный индий не всегда принимает полусферическую форму. Вид капли индия определяется силами поверхностного натяжения и смачиванием им поверхности германия, что, в свою очередь, зависит

- 25 -



1. Капля индия
2. Рекристаллизованный слой германия
3. Диффузионный слой
4. Исходный материал

Рис.13

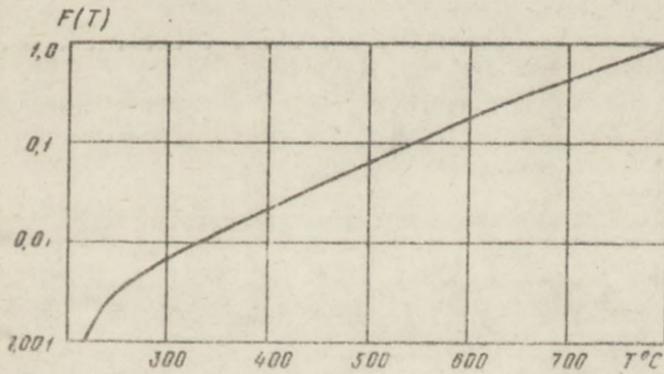


Рис.14

от способа подготовки подложки и температуры плавления.

5. Диффузионные электронно-дырочные переходы создаются в результате диффузии в кристаллическую решетку полупроводника некоторого количества атомов примеси, изменяющей тип проводимости полупроводника на противоположный. В отличие от плавления этот метод не связан с изменением фазового состояния полупроводника.

Для проведения диффузии полупроводник нагревается в контакте с диффундирующей примесью, которая может находиться в газообразной, жидкой или твердой фазе до некоторой температуры. При этом в объеме полупроводника устанавливается распределение концентрации примеси, описываемое формулой:

$$N(x, t) = \frac{N_s}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right),$$

где x – расстояние от поверхности вглубь полупроводника,

D – коэффициент диффузии,

t – время диффузии,

N_s – количество вещества, приходящееся на 1 см² поверхности образца.

Электронно-дырочный переход возникает в том месте, где концентрация примеси $N(x, t)$ становится равной исходной концентрации в исследуемом образце (рис. 15).

Глубина залегания р-п перехода и его форма (резкий р-п переход или размытый) определяются температурой и временем диффузионного отжига и поверхностной концентрацией диффундирующей примеси, а также способом ведения диффузионного процесса.

Исходя из уравнения распределения концентрации примеси в полупроводнике, находим глубину залегания р-п перехода x_0 :

$$N_0 = N(x_0, t) = \frac{N_s}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x_0^2}{4 D t}\right),$$
$$x_0 = 2\sqrt{D t} \left\{ \ln \left[\frac{N_s}{N_0} (\pi D t)^{-1/2} \right] \right\}^{1/2}$$

Таким образом, глубину залегания р-п перехода можно рассчитать, зная коэффициент диффузии D , время диффузии t , а также N_s и N_0 ; N_0 – исходная концентрация примеси определяется путем измерения вде Холла до диффузионного отжига образца, N_s – исходная концентрация примеси на поверхности образца может быть определена из общего количества примеси и занимаемого ею объема.

4. Эпитаксиальные р-п переходы создаются в процессе эпитаксиального наращивания полупроводника одного типа проводимости на поверхность полупроводника другого типа проводимости.

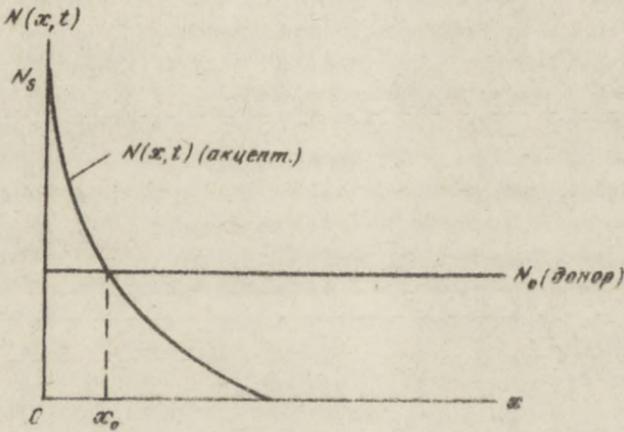


Рис. 15

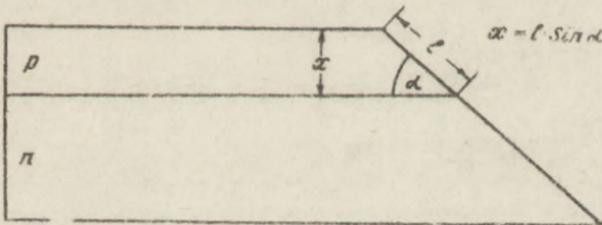


Рис. 16

5. Поверхностно-барьерный р-п переход образован инверсионным слоем при электролитическом осаждении или другом методе нанесения металла на поверхность полупроводника.

Для выявления р-п переходов используется техника приготовления поперечных микрошлифов. Для этого либо делается скол образца перпендикулярно плоскости р-п перехода, либо кристалл с р-п переходом запрессовывается в специальных приспособлениях (оправках) и осшлифовывается часть материала перпендикулярно плоскости р-п перехода. В тех случаях, когда глубина залегания р-п перехода мала, делают не поперечные, а косые микрошлифы. Для этого пластину полупроводника, содержащую р-п переход, осшлифовывают под небольшим углом ($1-10^\circ$) к поверхности, вследствие чего наблюдаемая область оловя значительно расширяется. Например, шлиф, выполненный под углом в 1° , увеличивает поперечный размер р-п перехода в 60 раз. Это облегчает обнаружение р-п перехода и определение его глубины. На рис. 16 показан косой шлиф образца под углом α . После изготовления косой шлиф, как и поперечный, подвергается травлению в избирательном травителе для выявления р-п перехода.

З а д а н и е

1. Приготовить сплавной р-п переход.
2. Рассчитать глубину его залегания.
3. Обнаружить и определить глубины залегания сплавного, диффузионного и эпитаксиального р-п переходов.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить навеску индия, взвесить ее.
2. Протравить пластинку германия в перекиси водорода в течение 10 мин.
3. Промыть, осушить ее.
4. Пластинку Ge с навеской In поместить в ампулу.
5. Откачать воздух из ампулы до вакуума порядка 10^{-2} торр.
6. Надвинуть прогретую печь на ампулу.
7. Провести сплавление при $500^\circ C$ в течение 5 минут.
8. Охладить ампулу, убрав печь. Вынуть приготовленный образец с р-п переходом.
9. Запрессовать кристалл со сплавным р-п переходом в оправку пиццином.
10. Сделать поперечный шлиф. Шлифовку сначала проводить грубым порошком М-20, затем мелким М-5.
11. Прокипятить образец в воде, чтобы очистить его от пилеина, осу-

- шить фильтровальной бумагой.
12. Выявить р-п переход химическим травлением (см. таблицу).
 13. Сделать скол или косой шлиф для кристаллов с диффузионным и эпитаксиальным р-п переходами.
 14. Выявить переходы химическим травлением.
 15. Определить глубины залегания р-п переходов с помощью микроскопа.

Т а б л и ц а 3

Полупроводник	Состав травителя	Режим травления
<i>GaAs</i>	$HNO_3:HCl:H_2O = 1:3:2$	20 с в кипящем
<i>Ge</i>	$HNO_3:HF = 3:1$	1-2 мин в теплом
<i>Ge</i>	$HNO_3:HF:H_2O = 4:4:1$	1 мин в холодном
<i>GaAs</i>	$H_2SO_4:H_2O:K_2Cr_2O_7 = 3:100:290$	7-10 мин в холодном при освещении р-п перехода

Л и т е р а т у р а

1. Глазов В.И., Земсков В.С. Физико-химические основы легирования полупроводников - М.: Наука, 1967, с. 129-131.
2. Тихонов Ю.Н. Физико-химические основы полупроводникового и микроэлектронного производства - М.: МИРЭА, 1977, с. 18-22, 31-53.
3. Голтакс Б.М. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках - Л.: Наука, 1972, с. 44-56, 86-87.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ
ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

Большинство используемых в полупроводниковой технике материалов является сплавами нескольких химических элементов — в основной элемент вводятся примеси для получения определенных, заданных свойств. Под сплавом подразумевается вещество, полученное сплавлением нескольких (двух или более) компонент. Естественно, что строение и свойства закристаллизованного сплава являются более сложными, чем строение и свойства компонент, его составляющих, и зависят от состава сплава и характера взаимодействия составляющих сплав компонент — образуют ли они механическую смесь, химические соединения или твердые растворы.

Зависимость свойств сплава от его состава, изображенная графически, называется диаграммой «состав-свойство». В качестве свойства может быть изображена электропроводность, микротвердость, постоянная решетки и т.д. Частный случай такой диаграммы, изображающий зависимость температуры фазовых превращений от состава сплава, называется диаграммой состояния системы. Изучением этих диаграмм занимается физико-химический анализ. Основные виды диаграмм состояния и соответствующих им диаграмм «состав-свойство» приведены на рис. 17.

Зная природу взаимодействия компонент сплава, можно предсказать ориентировочный вид диаграммы состояния, однако построить расчетным путем диаграмму состояния сложно, точность теоретического расчета пока меньше точности экспериментального построения, поэтому все реальные диаграммы состояния строят экспериментально.

Экспериментальное построение диаграммы состояния основано на снятии кривых охлаждения. Кривая охлаждения — это зависимость температуры сплава от времени, снятая в таком интервале температур, чтобы в него попали все интересные нас фазовые переходы (затвердевание, изменение структуры твердой фазы и т.д.). Началу и окончанию каждого фазового перехода на кривой охлаждения будет соответствовать излом, а форма кривой в целом может быть проанализирована с помощью правила фаз Гиббса, которое при постоянном внешнем давлении имеет вид $S = K - \Phi + I$, где S — число степеней свободы, т.е. число независимых параметров (температура, состав сплава), которые можно менять, не изменяя

Температура

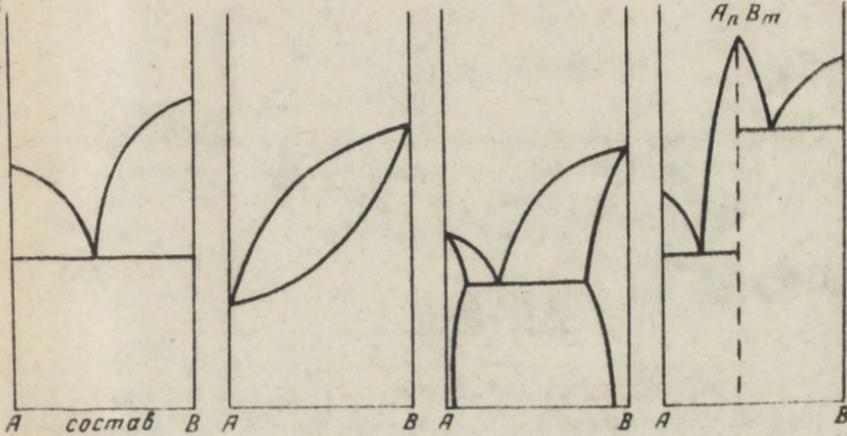


Диаграмма со-
стояния I рода:
компоненты
неограниченно
растворимы в
жидком состо-
янии и нерастворимы в твердом состоянии

Диаграмма со-
стояния II рода:
компоненты
неограниченно
растворимы в
твердом и жид-
ком состояни-
ях

Диаграмма со-
стояния III рода:
компоненты не-
ограниченно
растворимы в
жидком состо-
янии и огра-
ниченно в твер-
дом состоянии

Диаграмма со-
стояния IV рода:
компоненты не-
ограниченно рас-
творимы в жид-
ком состоянии,
нерастворимы в
твердом и обра-
зуют устойчи-
вое химическое
соединение

Рис.17а

Свойства (б. л. р...)

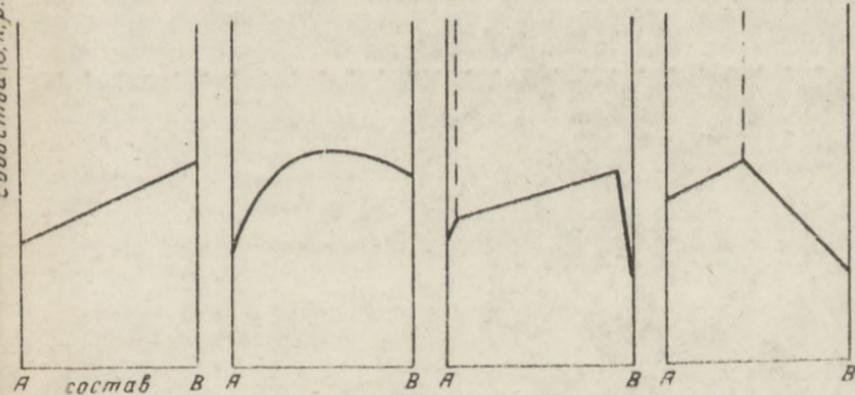


Рис.17б

его фазового состояния; Φ - число фаз; K - число компонент сплава.

Если в выбранном сплаве с определенным соотношением компонент в данном интервале температур не происходит никаких фазовых превращений, то температура сплава понижается равномерно. При кристаллизации из жидкости одной или обеих компонент выделяется скрытая теплота кристаллизации, поэтому температура сплава уменьшается медленнее или совсем не уменьшается, кривая охлаждения идет полого, образуя перегиб. Точки перегибов на кривой охлаждения соответствуют температурам фазовых превращений.

Рассмотрим в качестве примера построение диаграммы состояния I рода - компоненты А и В неограниченно растворимы в жидком состоянии и нерастворимы в твердом состоянии. На рис. 18а дана серия кривых охлаждения сплавов с различным содержанием компонент.

Кривые охлаждения 1 и 7 отражают остывание чистых компонент А и В. При охлаждении однокомпонентной жидкости число степеней свободы равно 1, т.к. $K = 1$ и $\Phi = 1$, следовательно, температура сплава равномерно понижается вплоть до начала кристаллизации. Во время кристаллизации, когда в равновесии находятся две фазы - твердая и жидкая, $\Phi = 2$, $C = 1 - 2 + 1 = 0$, кристаллизация идет при строго постоянной температуре (выделение скрытой теплоты кристаллизации компенсирует потерю тепла в окружающую среду) до тех пор, пока жидкость полностью не закристаллизуется. По окончании процесса кристаллизации $\Phi = 1$, $C = 1 - 1 + 1 = 1$, температура понижается.

Кривые охлаждения 2-6 отражают остывание сплавов различного состава. В жидком состоянии эти сплавы однофазны, следовательно, $C = 2 - 1 + 1 = 2$, т.е. системы бивариантны (можно менять состав сплава и температуру, не изменяя фазового состояния).

Рассмотрим охлаждение 2-го состава. При температуре ниже температуры кристаллизации чистого вещества А начинается выделение из жидкого расплава кристаллов этого вещества. Начиная с этого момента, $C = 2 - 2 + 1 = 1$ ($\Phi = 2$), т.е. система моновариантна. Температуре начала выделения кристаллов компоненты А соответствует перегиб на кривой охлаждения. При кристаллизации компонент А меняется соотношение компонент в расплаве - расплав обогащается компонентой В и по достижении определенного соотношения компонент расплава начинается их одновременная кристалли-

зация. С жидкой фазой при этом сосуществуют две твердых фазы, т.к. А и В не растворимы друг в друге в твердом состоянии, следовательно, $\Phi = 3$, $C = 2 - 3 + 1 = 0$, система инвариантна, т.е. одновременная кристаллизация А и В должна протекать при постоянной температуре. Сплав такого состава, при котором идет одновременная кристаллизация компонент, называется эвтектическим. По окончании затвердевания сплава эвтектического состава, когда жидкая фаза исчезает, существование твердых фаз А и В даст $\Phi = 2$, $C = 1$, т.е. система становится моновариантной, температура сплава снова понижается.

Кристаллизация А из расплава 3-го состава начинается при еще более низкой температуре и продолжается до тех пор, пока расплав, обогащаясь компонентой В, не станет эвтектическим. Началу выпадения кристаллов А соответствует первый перегиб на кривой охлаждения, началу кристаллизации эвтектического состава соответствует второй перегиб. Третий перегиб (конец постоянной температуры) соответствует концу кристаллизации эвтектики.

При охлаждении составов 5 и 6 вначале из расплава выпадают кристаллы компоненты В, что приводит к перегибу на кривой охлаждения. Расплав начинает обогащаться компонентой А. Это продолжается до тех пор, пока состав расплава не станет эвтектическим, из которого начнется одновременная кристаллизация компонент, а процесс охлаждения пойдет так же, как для составов 3 и 4.

Особый интерес представляет кривая охлаждения сплава эвтектического состава - кривая 4. По форме она подобна кривой охлаждения чистого вещества. При остывании эвтектического сплава обе компоненты кристаллизуются одновременно при постоянной температуре, поскольку при $K = 2$ и $\Phi = 3$ $C = 0$. Структура твердого эвтектического состава представляет собой смесь мелких зерен обеих компонент.

Получив ряд кривых охлаждения сплавов различного состава, строят диаграмму состояния (рис. 1Р б). Для этого переносят на диаграмму точки, отвечающие всем перегибам на кривых охлаждения соответствующих составов. Соединяя температуры, характеризующие появление первых кристаллов в расплаве, получим на диаграмме состояния линию Ликвидус - линию АЕВ. Кривые АЕ и ЕВ представляют собой температуры начала кристаллизации из расплава: компоненты А - линия АЕ, компоненты В - линия ЕВ. Область над кривой АЕВ соответствует жидким сплавам различного состава.

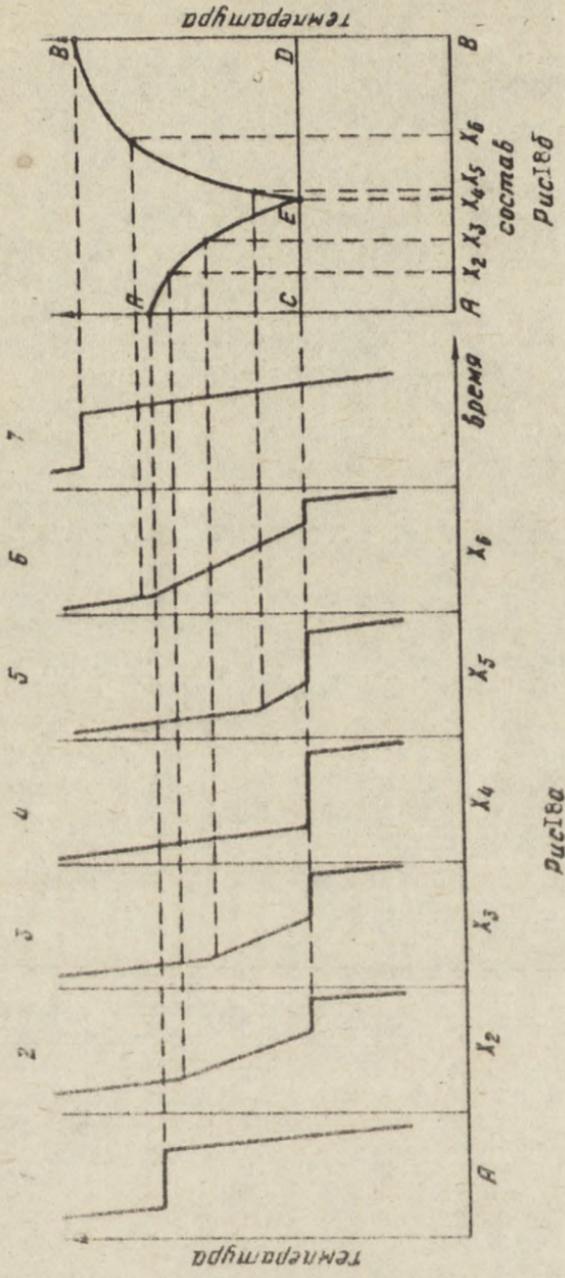


Рис. 18б

Рис. 18а

Линия $СД$ называется линией Солидус, область под линией $СЕД$ соответствует смеси кристаллов A и B . Области AEC и BED - области моновариантного равновесия: в области AEC сосуществуют расплав и кристаллы A , в области BED - расплав и кристаллы B . В точке E - точке невариантного равновесия - сосуществуют три фазы: жидкая и кристаллы A и B .

Нужно отметить, что в действительности не существует систем, компоненты которых совершенно не растворимы в твердом состоянии, т.е. практически не бывает диаграмм состояния I рода. Если компоненты неограниченно растворимы в жидком состоянии, а в твердом состоянии ограниченно растворимы (образуют твердые растворы), такая система описывается диаграммой состояния III рода (рис. 19б). В этом случае выпадают из жидкости кристаллы не чистых компонентов A и B , как в случае сплавов, образующих диаграмму состояния I рода, а кристаллы твердых растворов на основе этих компонентов: твердые растворы α - на основе компонента A и твердые растворы β - на основе компонента B . Это приводит к тому, что возле вертикалей A и B появляются области твердых растворов α (ограничена линией ACD) и твердых растворов β (ограничена линией BDC). Предельная растворимость компонента B в A определяется линией CD , предельная растворимость A в B - линией DC .

Кривые охлаждения сплавов, дающих диаграмму состояния III рода, представлены на рис. 19а. В области малых концентраций одной компоненты в другой (кривые 2 и 6) первый перегиб на кривой охлаждения вызван кристаллизацией из жидкости кристаллов твердого раствора α на кривой 2 и β на кривой 6 (точка 1). С момента выпадения первых кристаллов $\Phi = 2$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$, система моновариантна до тех пор, пока кристаллизация не закончится в точке 2. После этого система опять становится бивариантной, т.к. $\Phi = 1$, $C = 2 - 1 + 1 = 2$.

При охлаждении 3-го состава первый перегиб на кривой охлаждения также вызван началом кристаллизации твердого раствора α (точка 1), второй перегиб обусловлен концом кристаллизации α (точка 2), между точками 2 и 3 система бивариантна, т.к. после точки 2 охлаждается одна твердая фаза α ; в точке 3 появляется еще один очень слабый перегиб, вызванный расплавом твердого раствора α , потому что ниже температуры точки 3 твердый раствор α является пересыщенным.

Кривая охлаждения 4 аналогична кривым 2 и 3 на диаграмме состояния I рода, с тем лишь различием, что из жидкости вы-

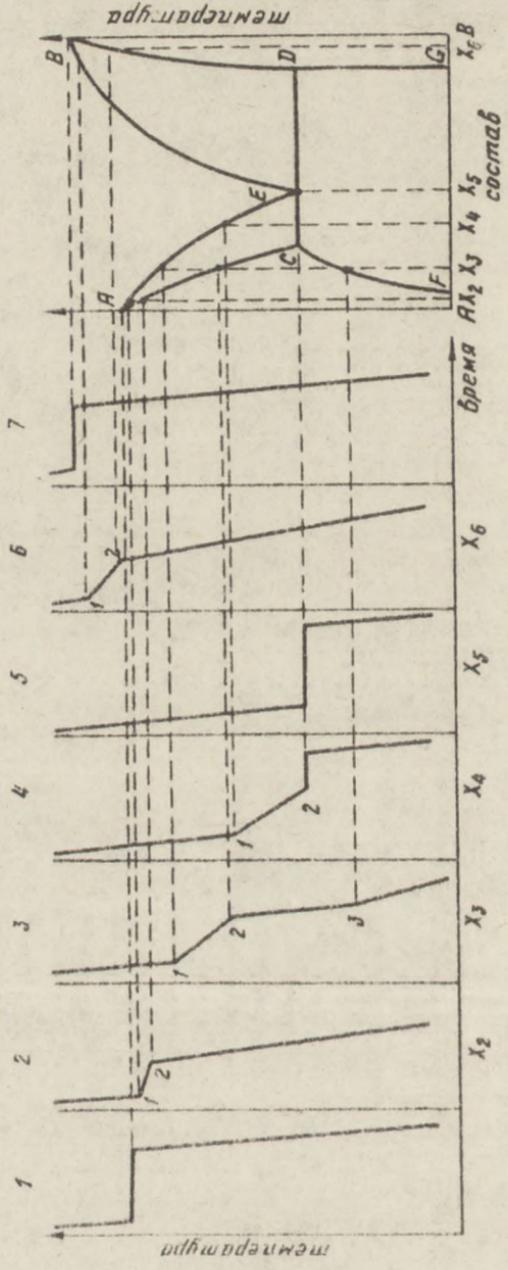


рис.19а

рис.19б

падают кристаллы не β , а твердого раствора α .

Состав 5 охлаждается как обычный эвтектический состав, эвтектику составляют твердые растворы α и β .

Для построения диаграммы состояния переносят, как обычно, все точки перегибов кривых охлаждения на график в координатах температура - состав (рис. 19 б).

З а д а н и е

1. Построить диаграмму состояния системы " $Pb - Sn$ ", пользуясь методом термического анализа.
2. Определить род диаграммы состояния, обозначить поля на диаграмме, отметить области неэквилибриального, моноэквилибриального, биэквилибриального равновесия систем.
3. Построить диаграмму "состав-свойство" этой системы, исследуемым свойством является микротвердость.

Порядок выполнения работ

1. Приготовить навески компонент олова и свинца и получить расплав заданного состава нагревом до $350^{\circ}C$.
2. Отключить нагрев, снять кривую охлаждения сплава.

В тех случаях, когда при кристаллизации выделяется небольшое количество скрытой теплоты плавления, перегиб на обычной кривой охлаждения может быть мало заметен. Тогда вместе с обычной кривой снимают дифференциальную кривую охлаждения, для снятия которой один спай термометра опускается в исследуемый расплав, другой - в расплав, не имеющий в исследуемом интервале температур фазовых превращений. В данной работе в качестве такого сплава используется сплав Вуда - эвтектический сплав четырехкомпонентной эвтектики Pb, Sn, Cd и Bi , температура кристаллизации которого равна $70^{\circ}C$.

Поскольку исследуемый сплав и сплав Вуда находятся в одинаковых условиях, эдс дифференциальной термометры равна нулю, если в исследуемом сплаве не происходит никаких фазовых превращений. Во время кристаллизации исследуемого сплава вследствие выделения скрытой теплоты плавления начинает расти разность температур между спаями, т.е. растет эдс дифференциальной термометры. После окончания кристаллизации температур сплава выравниваются, эдс дифференциальной термометры снова становится равной нулю. По перегибу на дифференциальной кривой охлаждения отмечают начало и конец кристаллизации, на простой

кривой охлаждения по этим точкам определяют температуры фазовых превращений. Зались дифференциальной кривой охлаждения ведется одновременно с записью обычной кривой охлаждения, вид кривых представлен на рис.20.

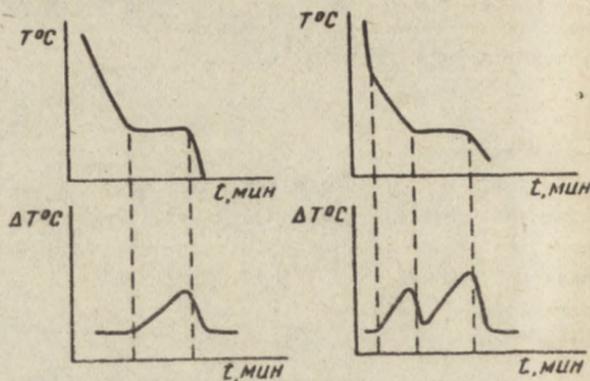


Рис.20

В данной работе кривая охлаждения записывается автоматически с помощью потенциометра самопишущего ПСР-1, запись дифференциальной температуры ведется с помощью потенциометра ПП-1.

3. Определить критические точки на кривой охлаждения. Объяснить полученную кривую, применяя правило фаз.
4. Сняв дост.точное количество кривых охлаждения сплавов с различным соотношением компонент, построить по критическим точкам диаграмму состояния. Масштаб при построении кривых охлаждения и диаграммы состояния нужно выбирать с учетом погрешностей измерения температуры и времени.
5. Измерить микротвердость полученных сплавов, построить диаграмму "состав-свойство".

Л и т е р а т у р а

1. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов - М.: БИ, 1970, с. 136-158.
2. Гуляев А.П. Металловедение - М.: Металлургия, 1978, с. 109-126
3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Сияжков Ю.Я. Основы физико-химического анализа - М.: Наука, 1976, с. 86-93, 112-116.

Нина Николаевна Иванова

П Р А К Т И К У М
ПО ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редактор Н.С.Поддубная
Технический редактор Р.М.Подгорбунская

ИБ 8Г4 Подписано к печати 8 V 81г
К 3 03066 Формат 60x84¹/₁₆, бумага типографская №3,
П.л. 2,5; уч.-изд.л. 2; усл.п.л. 2,325. Заказ 405
Тираж 150. Цена 30 к.

Издательство ТГУ. 634029. Томск, ул. Никитина, 17
Ротапринт ТГУ. Томск, 29, ул. Никитина, 17

1-749076

Томский госуниверситет 1878



Научная библиотека 00930342