

В практике получения высокочистых металлов широко используется и карбонильный метод. Обычно при этом методе, как и в предыдущих, используют химические транспортные реакции, когда образуемое газообразное соединение очищаемого вещества переносится в другую часть системы, где разлагается с выделением целевого продукта. Примером может служить очистка никеля через образование легколетучего тетракарбонила по реакции:



В низкотемпературной области ($T_1=318\text{-}328\text{ K}$) образуется тетракарбонил никеля, который переносится в высокотемпературную область ($T_2=453\text{-}473\text{ K}$), где идет обратная реакция с выделением более чистого металла.

Перенос вещества в газотранспортных процессах может осуществляться как потоком газа-реагента (иногда его разбавляют инертным газом), так и молекулярной диффузией или конвекцией.

Глубокую очистку веществ химическими методами осуществить практически невозможно, так как в их основе лежат одноступенчатые процессы разделения, которые эффективны только при отделении примесей со свойствами, существенно отличающимися от свойств основного вещества. Кроме этого, химические методы разделения смесей всегда сопровождаются загрязнением очищаемого материала используемыми химическими реагентами.

1.5. Кристаллизационные методы глубокой очистки

1.5.1. Равновесный и эффективный коэффициент распределения примеси

Особое и первостепенное место в технологии очистки полупроводниковых материалов и металлов занимают методы кристаллизационной очистки. Создание и развитие электронной техники во многом обязано именно этим методам.

Все методы кристаллизационной очистки основаны на различной растворимости примесных компонент в растворе или расплаве и равновесной с ним твердой фазе основного вещества. Для глубокой очистки веществ кристаллизация из раствора применяется реже, чем кристаллизация из расплава, поскольку растворитель всегда загрязняет очищаемое вещество.

При кристаллизации из расплава различие между соотношением компонентов в жидкой и равновесной с ним твердой фазе характеризуется коэффициентом распределения

$$K = c_{\text{ТВ}} / c_{\text{Ж}} , \quad (1.7)$$

где $c_{\text{ТВ}}$, $c_{\text{Ж}}$ - концентрация примеси в твердой и жидкой фазах соответственно.

Коэффициент распределения (иногда его называют коэффициентом сегрегации или коэффициентом ликвации) является важнейшей количественной характеристикой процесса очистки. Он определяет поведение примеси при кристаллизации и характер распределения ее в выращенном кристалле. Величина K зависит от целого ряда факторов: природы примеси и основного вещества, условий кристаллизации, ее скорости и интенсивности перемешивания, но в первую очередь – от типа фазовой диаграммы соответствующей системы. Если рассмотреть участок диаграммы состояния двухкомпонентной системы с полной взаимной растворимостью при малых концентрациях второго компонента (B -примесь) (рис. 1.2), то можно отметить, что примесь, понижающая температуру плавления основного вещества (A), будет растворяться в расплаве лучше, чем в твердой фазе, то есть $c_{\text{ТВ}} < c_{\text{Ж}}$ и $K < 1$. Кристаллизующаяся фаза при этом будет чище расплава.

Если примесь повышает температуру плавления основного вещества, то она растворяется лучше в твердой фазе, чем в расплаве, то есть $c_{\text{ТВ}} > c_{\text{Ж}}$ и $K > 1$.

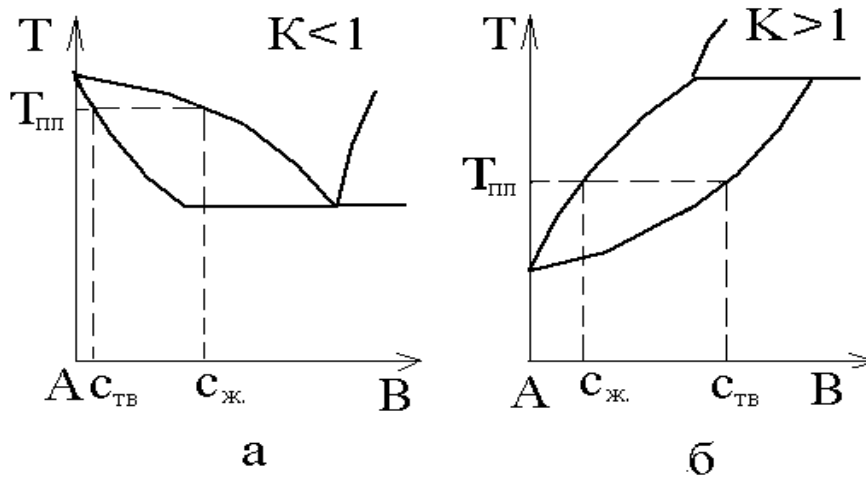


Рис.1.2. Участки диаграмм состояния «основное вещество (А) – примесь (В)» в области разбавленных растворов: а - примесь понижает температуру плавления, б - примесь повышает температуру плавления основного вещества

Коэффициент распределения можно рассчитать по отношению отрезков горизонтальных линий от оси температур до их пересечения с линиями солидуса и ликвидуса. При малых концентрациях можно использовать для описания состояния системы законы разбавленных растворов и считать, что линии солидуса и ликвидуса близки к линейным. Если угол между ними мал и концентрации $c_{ТВ}$ и $c_{ж}$ близки, то $K \approx 1$. Такое наблюдается при большом сходстве природы и характера химической связи основного вещества и примеси.

Коэффициенту распределения можно дать термодинамическое толкование. В этом случае его можно определить из химических потенциалов примеси в твердой (μ_1) и жидкой (μ_2) фазах:

$$K = \frac{a_1}{a_2} = \exp\left(\frac{\mu_1 - \mu_2}{RT}\right), \quad (1.8)$$

где a_1 и a_2 - активности примеси в твердой и жидкой фазах соответственно. Очевидно, что если $K \approx 1$ ($\mu_1 \approx \mu_2$), то никакой очистки происходить не будет. Чтобы решить вопрос о целесообразности использования методов кристаллизационной очистки необходимо знать значения коэффициентов распределения примесей. На первый взгляд кажется, что проще всего оп-

ределить равновесный коэффициент распределения из соответствующих диаграмм состояния. Однако это практически невозможно. Дело в том, что, во-первых, положения линий солидуса и ликвидуса в области малых концентраций очень близки и либо совсем неизвестны, либо весьма приближены. Поэтому оценка K была бы весьма приближенной.

Кроме этого, понятие равновесного коэффициента распределения - понятие термодинамическое и, строго говоря, применимо только к процессу равновесной кристаллизации. А равновесная кристаллизация предполагает переход из жидкого состояния в твердое с бесконечно малой скоростью. Поэтому на практике коэффициент распределения определяют опытным путем и, поскольку имеют дело с конечной скоростью процесса, вводят понятие эффективного коэффициента распределения $K_{эф}$, который отличается от равновесного $K = c_{тв}/c_{ж}$.

Различие между эффективным и равновесным коэффициентами возникает еще из-за того, что при конечной скорости кристаллизации (состояние системы неравновесное) движущийся фронт отесняет примесь (если $K < 1$) быстрее, нежели она успевает диффундировать вглубь расплава. Поэтому перед фронтом кристаллизации (поверхностью раздела расплав - твердое) возникает слой, обогащенный примесью, который называют диффузионным слоем. Этот слой характеризуется определенной толщиной δ (рис. 1.3), которая обычно лежит в пределах 0,001 - 0,01 см и уменьшается с увеличением интенсивности перемешивания расплава. Повышение концентрации примеси в расплаве на фронте кристаллизации приводит к ее возрастанию в твердой фазе, то есть $c_{тв}^* > c_{тв}$.

Дело в том, что $c_{тв}^* - c_{тв} \neq c_{ж}^* - c_{ж}$, а поэтому и $K \neq K_p$. При $K > 1$ ситуация аналогичная, только перед фронтом кристаллизации возникает диффузный слой обедненный примесью и значения $c_{тв}^*$, $c_{ж}^*$ понижаются. Таким образом, экспериментально определяемый коэффициент распределения является эффективным и количественная связь между K и $K_{эф}$ определяется выражением:

$$K_{эф} = \frac{K}{K + (1 - K) \exp\left(-\frac{V\delta}{D}\right)}, \quad (1.9)$$

где V — скорость перемещения фронта кристаллизации; D - коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе; δ - толщина диффузионного слоя.

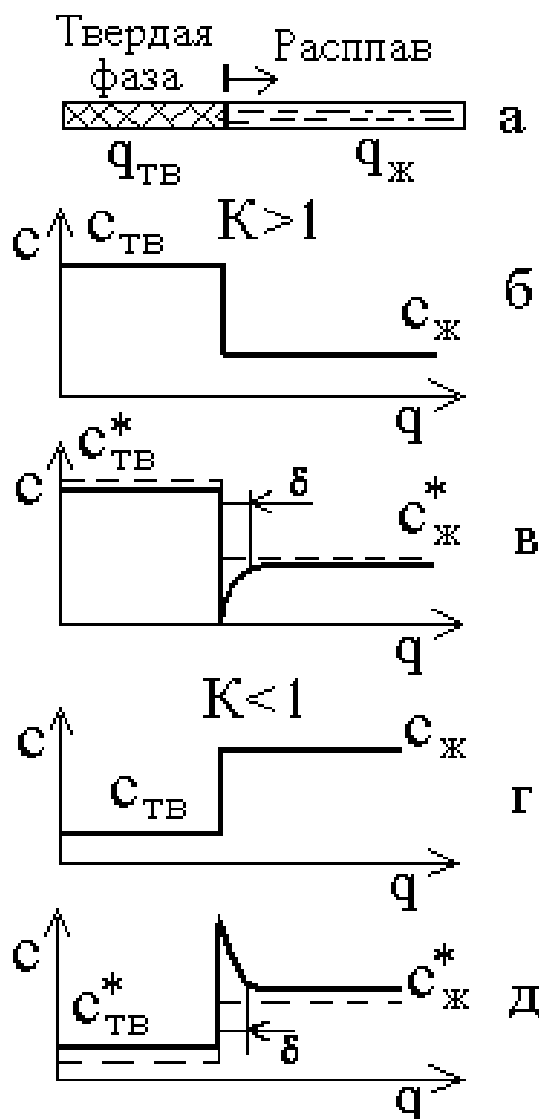


Рис.1.3. Распределение примеси у фронта кристаллизации при различных условиях:

$K > 1$ (б, в); $K < 1$ (г, д);

а - схема направленной кристаллизации (стрелкой показано направление движения фронта кристаллизации);

б, г - равновесные условия;

в, д - кристаллизация с конечной скоростью (δ - диффузионная длина)

Величина $V\delta/D$ называется приведенной скоростью и от нее существенно зависит значение $K_{эф}$. При интенсивном перемешивании, когда $\delta \rightarrow 0$, или очень малых скоростях кристаллизации, когда $V \rightarrow 0$, $K_{эф} \rightarrow K$.

Определить равновесный коэффициент распределения можно следующим образом. Кристаллизацию проводят при различных скоростях,

определяя $K_{эф}$. Затем полученные значения экстраполируют к нулевой скорости процесса. Для удобства вычислений K соотношение (1.9) используют в виде:

$$\lg\left(\frac{1}{K_{эф}} - 1\right) = \lg\left(\frac{1}{K} - 1\right) - \frac{V\delta}{2,3D} \quad (1.10)$$

Построив график зависимости $\lg[(1/K_{эф}) - 1] = f(V)$, определяют K из отрезка, отсекаемого на оси ординат прямой линией. При этом полагают, что величина δ не зависит от V , что, конечно же, не совсем так. Помимо этого, адсорбция примеси на поверхность растущего кристалла тоже может играть существенную роль, снижая значения $K_{эф}$. Для примера в табл. 1.2 приведены значения коэффициентов распределения для некоторых примесей в кремнии, германии и антимониде индия.

Т а б л и ц а 1.2

Коэффициенты распределения ($K = c_{тв}/c_{ж}$) некоторых примесей в кремнии, германии и антимониде индия

Примесь	Коэффициент распределения K		
	Si	Ge	InSb
B	20	0,68	
Al	0,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$	
Ga	0,1	$4,0 \cdot 10^{-3}$	
In	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	
P	0,12	0,04	0,16
As	0,04	0,07	5,4
Sb	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	
Bi	$4,0 \cdot 10^{-5}$		
Cu	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
Au	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$