|  |
| --- |
|  |
| МИНОБРНАУКИ РОССИИ |
| Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  высшего образования**«МИРЭА - Российский технологический университет»****Физико-технологический институт** |
|  |

**Р.Х. Акчурин, В.Г. Зиновьев**

**МЕТОДИЧЕСКое пособие**

**по дисциплине «Физика и химия материалов твердотельной электроники»**

*часть 1*

**Направление подготовки**

**22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»**

**Профиль**

**«Материаловедение и технологии функциональных материалов»**

**Квалификация выпускника**

**Бакалавр**

**Москва 2021**

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ ........................................................................................................................ 4

1. НОРМАЛЬНАЯ НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

(МЕТОД БРИДЖМЕНА). ................................................................................................. 5

2. ЗОННАЯ ПЛАВКА ....................................................................................... ..... 12

3. ВЫТЯГИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА

(МЕТОД ЧОХРАЛЬСКОГО) .......................................................................... ............... 17

**ВВЕДЕНИЕ**

Учебное пособие содержит краткое описание основных методов получения полупроводниковых монокристаллов и эпитаксиальных слоев.

Представленный в данном пособии материал предназначен для закрепления знаний, получаемых студентами в рамках бакалавриата по направлению подготовки «Материаловедение и технологии материалов» в лекционном курсе «Процессы полупроводниковой технологии», и служит необходимой базой для выполнения лабораторных работ по дисциплине «Технология полупроводниковых материалов» магистрами первого года обучения по одноименному направлению.

Приведен анализ тепловых условий, соблюдение которых необходимо для устойчивого роста монокристаллов в процессах направленной кристаллизации и зонной плавки. Рассмотрены особенности распределения примесей, виды примесной неоднородности в монокристаллах полупроводников и причины их образования. Обсуждаются условия роста монокристаллов с пониженной плотностью структурных дефектов.

Кратко описаны физико-химические основы основных методов роста эпитаксиальных слоев (жидкофазная эпитаксия, различные варианты эпитаксии из газовой фазы), приведены сравнительные достоинства и недостатки различных методов эпитаксии.

Для более детальной проработки теоретических вопросов, затронутых в учебном пособии, в конце его помещен список рекомендуемой литературы.

1. НОРМАЛЬНАЯ НАПРАВЛЕННАЯ КР И СТАЛЛИЗАЦИЯ

(МЕТОД БРИДЖМЕНА)

Направленная кристаллизация лежит в основе наиболее распростра-ненных методов промышленного получения полупроводниковых моно-кристаллов (методы Бриджмена и Чохральского). Она используется в основном для выращивания кристаллов из жидкой фазы, представляющей собой расплав кристаллизуемого вещества – чистый или содержащий незначительные добавки легирующих элементов. Поскольку составы жидкой и твердой фаз в таком случае близки, диффузионные процессы в жидкой фазе не являются лимитирующей стадией процесса кристаллизации. Благодаря этому скорость роста кристаллов велика, что позволяет за относительно короткое время выращивать монокристаллы значительных размеров.

Суть метода нормальной направленной кристаллизации (метода Бриджмена) заключается в том, что расплав полупроводникового материала, находящийся в контейнере (ампуле или лодочке) медленно перемещается относительно теплового поля с градиентом температуры, направленным вдоль оси контейнера. В результате преимущественного отвода тепла в одном направлении происходит направленная кристаллизация расплава. Процесс может осуществляться в вертикальном и горизонтальном варианте (рис. 1.1) и относится к группе неконсервативных методов, для которых характерно наличие в процессе кристаллизации только одной границы раздела жидкой и твердой фаз и убывание объема расплава в ходе процесса.



Рис. 1.1. Направленная кристаллизация: а – вертикальная б – горизонтальная: 1 – контейнер, 2 – расплав 3 – кристалл. (Стрелкой показано направление перемещения контейнера).

Чтобы облегчить задачу получения кристаллизуемого материала в виде монокристалла, в начальную часть контейнера помещают монокристалли- ческую затравку. В этом случае необходим очень строгий контроль температур в зоне расположения затравки, с тем чтобы при плавлении исходного материала избежать расплавления затравочного кристалла. При беззатравочном росте часто используют контейнеры с заостренной или суженной начальной частью, что позволяет свести к минимуму число центров кристаллизации, образу- ющихся на начальном этапе процесса, и благоприятствует преимущественному развитию того из них, ориентация которого способствует быстрому его росту.

Важное значение при направленной кристаллизации имеет поведение примесей в процессе фазового перехода. Это поведение характеризуется коэффициентом распределения – величиной отношения концентраций примеси в кристаллизующейся твердой и исходной жидкой фазах. При пренебрежимо малых скоростях кристаллизации, т. е. в условиях, близких к термо- динамическому равновесию между контактирующими фазами, распределение примесей описывается равновесным коэффициентом распределения:

Величина *kо* зависит от характера физико-химического взаимодействия в системе полупроводник-примесь, находящего отражение в строении соответ- ствующей диаграммы состояния, В области малых концентраций примеси, с которой обычно приходится иметь дело на практике, все возможное многообразие диаграмм состояния систем полупроводник – примесь можно свести упрощенно к двум случаям, изображенным на рис. 1.2.

В области диаграммы состояния, примыкающей к чистому полупроводнику, кривые ликвидуса и солидуса можно изобразить в виде отрезков прямых, наклон которых определяет величину равновесного коэффициента распределения. Как видно на рис. 1.2, если эти отрезки направлены вниз, то *kо* < 1, а если вверх, то *kо* > 1.

На практике в процессах направленной кристаллизации, проводимых обычно со скоростями от сотых долей до нескольких миллиметров в минуту, равновесное состояние, отражаемое диаграммой состояния соответствующей системы, устанавливаться не успевает. Это связано с медленным прохождением процессов диффузии, которые в основном определяют скорость достижения такого равновесия. Для многих примесей в реальных условиях кристаллизации коэффициенты диффузии в расплаве имеют значения порядка 10-4 –10-5 см2/с, а в твердой фазе на много порядков ниже.



Рис. 1.2. Участки диаграмм состояния системы полупроводник (А) – примесь (В): а) *kо* < 1; б) *kо* > 1.

Отклонение от равновесия приводит к двум важным следствиям:

– отличию коэффициентов распределения примесей от значений k0,

– неоднородному распределению примесей по длине выращиваемого кристалла.

Первое следствие поясняется рис. 1.3.

При *kо* < 1 примесь в процессе кристаллизации оттесняется в расплав и накапливается у фронта кристаллизации. Величина возникающей концентрационной неоднородности зависит от абсолютного значения *kо*, скорости кристаллизации и условий перемешивания расплава. Однако даже в условиях хорошего перемешивания у поверхности кристаллизации остается неоднородный по составу слой расплава конечной толщины , в котором перенос примеси осуществляется преимущественно диффузией (поэтому такой слой обычно называют диффузионным).



Рис. 1.3. Распределение примеси у фронта кристаллизации: а) пренебрежимо малая скорость кристаллизации; б) конечная скорость кристаллизации.

Толщина диффузионного слоя зависит от коэффициента диффузии примеси, вязкости расплава и условий его перемешивания. Величина  имеет порядок 10-3 см для интенсивно перемешиваемого расплава и около 10-1 см при отсутствии специального перемешивания. Наличие диффузионного слоя изменяет величину коэффициента распределения примеси в сравнении с равновесным. Поэтому вводят понятие эффективного коэффициента распределения, величина которого связана с величиной k0 следующим соотношением:

где *f* – скорость роста кристалла, а *D* – коэффициент диффузии примеси в расплаве. Если в процессе роста кристалла происходит накопление примеси в расплаве вблизи фронта кристаллизации (*kо* < 1), значение *k* превышает значение *kо* и при высоких скоростях роста может приближаться к единице, т. е. справедливо неравенство *kо* < *k* < 1. При *kо* > 1 картина обратная и имеет место неравенство *kо* > *k* > 1. При получении легированных кристаллов на практике пользуются экспериментально построенными зависимостями значений *k* от условий проведения процесса направленной кристаллизации. Это позволяет для конкретных условий кристаллизации определить количество легирующей примеси, которое необходимо ввести в расплав для обеспечения заданного значения *Cтв*.

Второе следствие неравновесности условий кристаллизации - неоднородное распределение примесей по длине кристалла. В процессе кристаллизации расплава, содержащего примесь *kо* <1, эта примесь оттесняется в расплав и, накапливаясь в нем, снижает равновесную температуру кристаллизации (см. рис.1.2). В результате кристаллизация расплава с исходной концентрацией примеси *Cо* протекает в интервале температур *T1* – *Т2* и при этом в условиях равновесия значения *Cж* и *Cтв* изменяются в соответствии с положением фигуративных точек на кривых ликвидуса и солидуса в указанном интервале кристаллизации. Если бы в процессе кристаллизации твердая фаза успевала выравнивать состав, то к моменту окончания процесса он должен был бы оказаться однородным и отвечать концентрации примеси *Cо*, т. е. составу исходной жидкой фазы. Однако скорость диффузии примесей в твердой фазе даже при *T**Tпл* очень мала, а закристаллизовавшиеся участки попадают в область пониженных температур, где процессы диффузии еще более замедлены. Поэтому состав твердой фазы, меняющийся по мере кристаллизации, усредняться не успевает и распределение примеси по длине выращенных кристаллов оказывается неоднородным.

Характер этой неоднородности может быть описан аналитическими выражениями, если принять некоторые допущения, в большей или меньшей мере упрощающие достаточно сложную картину, наблюдаемую в реальных условиях кристаллизации. Чаще всего пользуются следующими, допущениями:

– скорость диффузии примеси в твердой фазе пренебрежимо мала;

– в расплаве происходит полное выравнивание состава;

– коэффициент распределения примеси – величина постоянная.

Тогда, если пренебречь объемными изменениями при кристаллизации распределение нелетучей примеси по длине кристалла можно описать выражением вида

где Cо – концентрация примеси в расплаве, g – закристаллизовавшаяся доля расплава. Графически эта зависимость изображается кривыми, показанными на рис. 1.4.



Рис 1.4. Теоретическое распределение примеси по длине кристалла при направленной кристаллизации для различных значений *k*.

Видно, что величина примесной неоднородности по длине кристалла тем больше, чем более отличается от единицы величина *kо*. Это справедливо во всех случаях, хотя изменение условий массопереноса в расплаве или испарение примеси с его поверхности в процессе кристаллизации могут изменить наклон приведенных кривых.

Сегрегация примеси по длине кристалла позволяет использовать направленную кристаллизацию как метод очистки различных веществ. Однако достижение глубокой степени очистки сопряжено при этом с необходимостью чередования процессов направленной кристаллизации с отделением обогащенных примесью участков кристалла. Очевидно, что без этого повторение процесса направленной кристаллизации не приводит к более глубокому разделению примесей: при повторном расплавлении закристаллизованного вещества происходит выравнивание его состава в жидкой фазе за счет достаточно интенсивных процессов массообмена. Необходимость дополнительных операций, связанных с отделением загрязненных примесью частей кристалла после каждого процесса направленной кристаллизации, приводит к удорожанию очистки и, в свою очередь, увеличивает вероятность обратного загрязнения материала неконтролируемыми примесями во время этих операций. Поэтому направленная кристаллизация используется в основном как метод получения монокристаллов, а для глубокой очистки веществ применяют обычно рассматриваемый ниже метод зонной плавки.

Большое значение для повышения структурного совершенства и однородности состава получаемых кристаллов имеет обеспечение устойчивости гладкой поверхности фронта кристаллизации. Одно из необходимых для этого условий – строгое поддержание требуемых температурных градиентов в осевом направлении и обеспечение возможно более равномерного распределения температур в плоскостях, нормальных к оси роста кристалла. При получении легированных кристаллов величина температурного градиента в жидкой фазе у фронта кристаллизации должна быть такой, чтобы предотвратить образование области концентрационного переохлаждения (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Схема образования области концентрационного переохлаждения в расплаве у фронта кристаллизации (*G* = *dT*/*dx* – температурный градиент в расплаве).

Увеличение осевого температурного градиента (*dT*/*dx*) в твердой фазе способствует ускорению отвода скрытой теплоты фазового перехода, выделяющейся на фронте кристаллизации, и, таким образом, благоприятствует ускорению роста кристаллов. Однако при больших значениях *dT*/*dx* возрастают термические напряжения в кристалле, приводящие к образованию в нем структурных дефектов.

На практике находят применение методы горизонтальной и вертикальной направленной кристаллизации. Основным недостатком метода нормальной направленной кристаллизации является наличие контакта растущего кристалла со стенками контейнера. Это создает дополнительные сложности в получении кристаллов с низкой плотностью структурных дефектов, поскольку неизбежные различия коэффициентов термического расширения кристалла и контейнерного материала приводят к механическим напряжениям в кристалле в процессе охлаждения. Кроме того, требуется тщательная подготовка контейнера с тем, чтобы исключить наличие возможных центров паразитного зародыше-образования на его стенках, а также потенциальных источников загрязнения кристалла.

**2.ЗОННАЯ ПЛАВКА**

Наряду с нормальной направленной кристаллизацией в технологии полупроводниковых материалов широкое применение находит метод зонной плавки. Он заключается в расплавлении относительно небольшой части исходного материала (обычно – поликристаллического слитка полупроводника) с последующим перемещением расплавленной зоны вдоль слитка. Зонную плавку можно охарактеризовать как консервативный вариант направленной кристаллизации, для которого характерно постоянство объема расплава в ходе процесса и наличие двух границ раздела жидкой и твердой фаз (фронта плавления и фронта кристаллизации).

Используют варианты горизонтальной и вертикальной зонной плавки (рис. 2.1).

Первый из них относится к группе тигельных методов и во многом сходен с методом горизонтальной направленной кристаллизации. Во втором случае тигель отсутствует, и расплавленная зона, создаваемая в исходном вертикально располагаемом слитке строго постоянного сечения, удерживается силами поверхностного натяжения.



Рис. 2.1. Зонная плавка: а) горизонтальная, б) вертикальная бестигельная. 1 – контейнер, 2 – исходный слиток, 3 – расплав, 4 – кристалл, 5 – индуктор.

Метод бестигельной зонной плавки более пригоден для кристаллизации материалов, обладающих в расплавленном состоянии относительно низкой плотностью и высоким поверхностным натяжением. Благоприятным сочетанием этих параметров обладает кремний, благодаря чему этот метод широко применяют для получения высокочистых монокристаллов этого материала. В настоящее время методом бестигельной зонной плавки удается выращивать монокристаллы кремния диаметром до 150 мм.

Зонную плавку часто используют как метод глубокой очистки кристаллизуемого вещества. Это обусловлено характерными особенностями распределения примесей по длине кристаллов при однократной и многократной перекристаллизации вещества. Рассмотрим некоторые из них. Для этого, как и при рассмотрении процесса направленной кристаллизации, воспользуемся фрагментом диаграммы состояния системы полупроводник-примесь (см. рис. 1.2, а). Допустим, что в исходном слитке примесь с *kо* < 1 распределена равномерно и имеет концентрацию *Cо*.

После создания начальной расплавленной зоны (концентрация примеси в которой естественно также равна *Cо*) в первый момент происходит кристаллизация твердой фазы состава *Cтв* = *kCо*. Поскольку *kо* < 1. то примесь, оттесняясь от фронта кристаллизации, накапливается в расплаве. Темп этого накопления, благодаря ограниченному объему расплава, выше, чем при направленной кристаллизации. С другой стороны, наряду с обогащением расплава примесью идет процесс, тормозящий это обогащение, так как в расплав на фронте плавления поступает материал с концентрацией примеси *Cо*. В результате при малом объеме расплава и значениях *kо* не очень сильно отличающихся от единицы, наступает момент, когда состав расплава отвечает концентрации *Cо*/*kо*. При этом концентрации примеси в кристаллизуемой и плавящейся твердой фазах становятся одинаковыми. Это приводит к прекращению дальнейшего изменения состава расплава, а, следовательно, и состава кристалла. В последующем, когда расплавленная зона одним краем достигает конца слитка, поступление в расплав материала с концентрацией примеси *Cо* прекращается и происходит быстрое обогащение расплава примесью, оттесняемой с единственной теперь границы раздела фаз - фронта кристаллизации. На этом этапе процесс аналогичен нормальной направленной кристаллизации

Все описанные изменения состава расплава в процессе зонной плавки отражаются на составе кристаллизуемого материала, так как эти составы связаны коэффициентом распределения, а, следовательно, и на характере распределения примеси по длине кристалла. Как и при направленной кристаллизации, это распределение может быть описано аналитически.

Для вывода соответствующего уравнения обычно используют допущения, аналогичные принятым в п.1. Дополнительно полагают, что геометрические размеры расплавленной зоны в процессе зонной плавки постоянны, а примесь в исходном слитке распределена равномерно.

Полученное с учетом материального баланса выражение, которое описывает распределение примеси по длине кристалла при однократном проходе расплавленной зоной, имеет вид:

где *l* – длина расплавленной зоны, *x* – расстояние, пройденное зоной от начала слитка. Уравнение справедливо в интервале значений 0 < *x* < (*L-l*) (*L* – общая длина слитка), т. е. на участке длины слитка, соответствующем наличию двух межфазных границ.

Кривые, описываемые уравнением (2.1) для разных значений k, приведены на рис. 2.2.



Рис. 2.2. Теоретическое распределение примеси по длине кристалла при зонной плавке для различных значений *k* и *L/l* = 10.

Видно, что при относительно больших значениях *k* (≥ 0,5) на этих кривых появляется горизонтальный участок, связанный с описанной выше стабилизацией состава расплава на уровне *Cо /k.*

Сопоставление этих кривых с аналогичными кривыми, полученными для процесса нормальной направленной кристаллизации (см. рис. 1.4), показывает, что при однократном проходе зоной эффективность очистки от примесей при зонной плавке значительно ниже. Тем не менее, именно этот процесс используют, если необходима глубокая очистка материалов. Это связано c возможностью дополнительного разделения примесей при повторных однонаправленных проходах зоной, чего нельзя добиться при нормальной направленной кристаллизации без предварительного отделения загрязненных участков кристалла. При повторном расплавлении усреднение состава затрагивает при зонной плавке лишь относительно небольшие участки длины кристалла, соответствующие длине расплавленной зоны, и предотвращает, таким образом, смешивание очищенного и загрязненного примесью материала, расположенного в начальных и хвостовых участках слитка.

Каждый новый проход расплавленной зоны понижает концентрацию примеси в начальных участках слитка, увеличивая крутизну концентрационных кривых *Ств* = *f(х)* (рис. 2.3). Теоретически после многих проходов зоны распределение примеси по длине слитка приближается к показанному на рис. 2.3 штриховой линией конечному распределению, которое может быть описано уравнением вида

*Ств = A exp (Bx),* (2.2)

где *А* и *В* – константы, величина которых зависит от значений *k, Cо* и *L/l.*



Рис. 2.3. Изменение распределения примеси по длине кристалла при увеличении числа проходов (*n*) расплавленной зоны (*L/l* = 10). Распределение примеси в кристалле в зависимости от числа проходов зоны: а – рассчитанное по приближению Пфанна (пунктиром показано конечное распределение); б – расчет с учетом влияния последних зон.

Следует, однако, отметить, что на практике добиться распределения, описываемого уравнением (2.2) не удается, так как с увеличением числа проходов возрастает влияние загрязнений, вносимых из газовой среды и контейнера, что в определенный момент перекрывает эффект очистки. Обычно число проходов (*n*), необходимых для достаточно глубокой очистки, определяют, пользуясь эмпирическим выражением

*n = 2 L/l + (1÷2),* (2.3)

При этом для повышения эффективности очистки и уменьшения числа проходов часто используют прием, основанный на создании при первых проходах относительно большой расплавленной зоны и уменьшении ее длины при последующих циклах. Это связано с возрастанием наклона кривых распределения примеси по мере увеличения числа проходов (см. рис. 2.3): при большой крутизне кривых усреднение состава, происходящее на длине *l* при расплавлении, приводит к значительно меньшей средней концентрации примеси в расплавленной зоне малой длины и способствует, таким образом, более глубокой очистке.

Следует учитывать, что скорость перемещения расплавленной зоны обычно значительно превышает скорость диффузионного выравнивания состава расплава у фронта кристаллизации. Накопление примеси (при *kо* < 1) в диффузионном слое (см. рис. 1.3) вызывает изменение составов контактирующих фаз и приводит к необходимости использования в уравнениях (2.1) и (2.2) эффективных коэффициентов распределения, определяемых выражением (1.2). Отношение *f*/*D* =  в этом выражении – безразмерная величина, называемая приведенной скоростью кристаллизации. График зависимости эффективного коэффициента распределения от величины  для разных значений k0 представлен на рис. 2.4.

Очевидно, что независимо от величины *kо* возрастание приведенной скорости кристаллизации приближает значение эффективного коэффициента распределения примесей к единице и, следовательно, снижает эффективность процесса очистки. Ясно также, что улучшения очистки можно добиться, предельно приближая величину *k* к *kо*, для чего величина  должна быть по возможности малой. На практике этого добиваются снижением скоростей кристаллизации и созданием условий для более интенсивного перемешивания расплава. В методе бестигельной зонной плавки с использованием высокочастотного нагрева однородность расплава повышается благодаря электромагнитному перемешиванию.



Рис. 2. 4. Зависимость величины *k* от приведенной скорости кристаллизации для различных значений *kо*.

**3. ВЫТЯГИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА (МЕТОД ЧОХРАЛЬСКОГО)**

Метод вытягивания монокристаллов из расплава занимает важное место в технологии полупроводниковых материалов; в настоящее время этим методом получают более 70% монокристаллов элементарных полупроводников (Ge и Si) и до 90% монокристаллов полупроводниковых соединений (GaAs, GaP и др.). Это обусловлено рядом достоинств метода в сравнении с другими процессами направленной кристаллизации:

– отсутствием контакта растущего кристалла с материалом контейнера, что позволяет исключить напряжения в кристалле, связанные с механическим воздействием на него материала контейнера в процессе роста и при охлаждении;

– возможностью выращивания монокристаллов с заданной кристалло-графической ориентацией;

– возможностью перемешивания расплава и управления тепловыми полями в рабочей камере для получения более однородных и менее дефектных кристаллов;

– возможностью визуального наблюдения за ростом монокристалла и точного регулирования параметров процесса, что позволяет управлять геометрическими размерами выращиваемого кристалла;

– возможностью автоматизации процесса.

Метод вытягивания из расплава является разновидностью метода направ-ленной кристаллизации. Суть его заключается в следующем. Исходный полупроводниковый материал (обычно в виде кусков поликристалла, подвергнутых тщательной очистке) загружают в тигель и помещают в рабочую камеру, которая затем вакуумируется и при необходимости заполняется инертным газом. С помощью установленного в камере нагревателя производят нагрев рабочей зоны, в которой располагается тигель, до температуры, несколько превышающей температуру плавления материала. Выдержка при этой температуре позволяет обеспечить полное расплавление исходного материала и способствует очистке расплава от летучих примесей. Затем температуру расплава приближают к температуре кристаллизации, после чего монокристаллическую затравку приводят в контакт с расплавом. После небольшого оплавления затравки ее начинают плавно поднимать, при этом увлекаемый за ней столбик расплава кристаллизуется с образованием монокристалла той же кристаллографической ориентации, что и затравка. Оснащение рабочих камер включает в себя системы вакуумирования, прецизионного терморегулирования, вращения и перемещения нижнего и верхнего штоков. На рис.3.1. показаны основные элементы рабочей камеры установки Чохральского.



Рис. 3.1. Схема рабочей камеры установки Чохральского: 1 – тигель с расплавом, 2 – нагреватель, 3 – тепловой экран, 4 – рабочая камера, 5 –кристалл, 6 – затравкодержатель, 7, 8 – верхний и нижний штоки, 9 – токовводы, 10 – смотровое окно.

При выращивании монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений для поддержания стехиометрии и предотвращения потерь летучего компонента принимают специальные меры. Так, при росте монокристаллов GaAs поверхность расплава покрывают слоем герметизирующей жидкости (обычно расплавленным борным ангидридом), а в рабочей камере создают избыточное давление инертного газа. Это иллюстрируется рис. 3.2., на котором представлена схема совмещенного с синтезом процесса выращивания монокристаллов GaAs модернизированным методом Чохральского.



Рис. 3.2. Схема реализации роста монокристаллов GaAs методом Чохральского в совмещенном с синтезом варианте.

Важным в процессе роста кристаллов по методу Чохральского является обеспечение устойчивости столбика расплава, удерживаемого затравкой (рис. 3.3). Его максимальная высота определяется из условия равенства его веса силам поверхностного натяжения, действующим на границе раздела фаз:

где *h* – высота и *r* – радиус столбика расплава, ж – плотность расплава, *g* – ускорение силы тяжести,  – коэффициент поверхностного натяжения.



Рис. 3.3. Положение границы раздела жидкой и твердой фаз при контакте эатравки с перегретым расплавом

Высота расположения границы раздела фаз зависит от степени перегрева расплава и величины теплоотвода через затравку. Если расплав сильно перегрет, то в результате значительного подплавления эатравки происходит увеличение высоты столбика расплава настолько, что его вес превосходит силы поверхностного натяжения и столбик разрывается. Если же температура расплава слишком низка, то в расплаве вокруг затравки создается область переохлаждения, приводящая к быстрому неуправляемому наращиванию кристалла в виде дендритов. Вытягивание кристалла необходимо начинать при температуре расплава промежуточной между этими двумя случаями, когда затравка сцеплена с расплавом, но рост кристалла еще не происходит.

В процессе вытягивания необходимо поддерживать такое соотношение между скоростью подъема затравки и температурой расплава, чтобы обеспечивать непрерывный рост кристалла без отрыва его от расплава. Эти же два параметра определяют и диаметр растущего кристалла, что наглядно видно даже при весьма упрощенном рассмотрении теплового баланса у границы раздела фаз. Допустим, что тепловой поток, подходящий к границе раздела жидкой и твердой фаз и отходящий от нее, имеет только осевое направление. Пусть количество тепла, подводимое к границе, составляет *Qо*, а отводимое от нее – *Q1*. Для роста кристалла необходим непрерывный отвод скрытой теплоты кристаллизации. Обозначив количество тепла, выделяемое в секунду в процессе кристаллизации расплава *Qк*, запишем условие теплового баланса:

*Q1 = Qо + Qк.* (3.2)

С учетом

*Qк = S f ρтв L,* (3.3)

где *f* – линейная скорость роста кристалла, равная скорости вытягивания, см/с, *S=**d2/4* – площадь поперечного сечения кристалла, см2, *тв* – его плотность, г/ см3, *L* – скрытая теплота кристаллизации, кал/г, для диаметра кристалла *d* имеем:

Из (3.4) видно, что при постоянной величине теплоотвода от границы раздела фаз (*Q1*) увеличение диаметра растущего кристалла достигается уменьшением скорости вытягивания (при постоянстве температуры расплава, определяемой величиной *Qо*), либо снижением температуры (при постоянной скорости вытягивания). На практике обычно для управления диаметром кристаллов регулируют температуру расплава, поскольку использование в качестве регулировочного параметра величины *f* вызывает неоднородность состава кристаллизуемого материала (ввиду зависимости эффективных коэффициентов распределения компонентов от скорости кристаллизации).

Обеспечение постоянства диаметра кристалла в течение всего процесса вытягивания представляет важную практическую задачу, так как непосредственно связано с проблемой снижения отходности материалов. Решение этой задачи требует учета ряда факторов, влияющих на тепловые условия у фронта кристаллизации. К числу таких факторов относятся: уменьшение объема расплава и понижение его уровня в процессе вытягивания, увеличение тепловых потерь с поверхности растущего кристалла и т. д.

В современных установках практически все этапы выращивания монокристаллов компьютеризированы. Так, рабочие камеры оборудуются системами автоматического регулирования диаметра (САРД). В основу таких систем закладываются схемы с обратной связью, где в качестве входного параметра используются измеряемые непосредственно в процессе вытягивания величины (яркость или кривизна мениска расплава непосредственно у фронта кристаллизации, диаметр или масса выращиваемого кристалла), а регулирующим параметром является мощность, подаваемая на нагреватель.

Распространенный вариант САРД основан на измерении яркости мениска расплава у фронта кристаллизации и выдаче управляющего сигнала на систему терморегулирования**.** Принцип его работы иллюстрируется рис. 3.4.



Рис. 3.4. Принцип работы САРД. При перегреве расплава (*б*) яркость мениска возрастает, а при переохлаждении (*в*) падает; система обратной связи выдает, соответственно, команду на уменьшение или увеличение тока, протекающего через нагреватель.

При правильно настроенной системе обратной связи диаметр кристалла поддерживается постоянным в процессе его роста.

Для устойчивого роста монокристаллов при вытягивании из расплава важны тепловые условия в рабочей камере. Во избежание паразитной кристаллизации на стенках тигля их температура в течение всего процесса должна превышать температуру кристаллизации расплава. Для создания необходимого распределения температур в рабочей зоне камеры в состав теплового узла помимо нагревателя вводят систему тепловых экранов. Температурное поле в расплаве и растущем кристалле должно быть симметрично относительно оси вытягивания, что достигается точным центрированием затравки и тигля относительно друг друга и нагревателя. Для устранения возможной асимметрии температурного поля, а также для перемешивания расплава с целью более равномерного распределения примеси при выращивании легированных кристаллов используют вращение затравки и тигля с расплавом в противоположных направлениях.

Тепловые условия выращивания играют решающую роль в формировании монокристаллической структуры, степени ее совершенства и оказывают существенное влияние на однородность состава кристаллов. В частности, величина осевых и радиальных градиентов температуры в расплаве и растущем кристалле определяет форму фронта кристаллизации и величину возникающих в кристалле термических напряжений.

Величина радиального градиента температуры *dT/dr* в кристалле определяется тепловыми потерями с его поверхности. При выращивании кристаллов в вакууме эти потери происходят лишь вследствие излучения, а при проведении процессов в атмосфере инертного газа тепло с поверхности кристалла отводится также благодаря теплопроводности газовыми потоками, возникающими из-за различия температур в разных частях рабочей камеры.

На величину осевого градиента температуры в кристалле, помимо тех же самых факторов, влияет и скорость кристаллизации, от которой зависит количество выделяющейся в единицу времени скрытой теплоты кристаллизации. Оба градиента, *dТ/dx* и *dТ/dr*, связаны между собой и зависят от размеров выращиваемого кристалла и его теполофизических характеристик.

Соотношение величин *dТ/dх* и *dТ/dr* определяет форму фронта кристаллизации, который может иметь прогиб в сторону расплава (выпуклый фронт), в сторону кристалла (вогнутый фронт) или быть плоским (рис. 3.5). Для успешного роста монокристалла наиболее благоприятен плоский фронт кристаллизации, для обеспечения которого проводят тщательную проработку теплового узла рабочей камеры ростовой установки и режимов выращивания кристалла.



Рис. 3.5. Форма фронта кристаллизации в зависимости от тепловых условий в зоне роста: а – *dT/dr* <0, б – *dT/dr* =0, в – *dT/dr* >0.

Одной из наиболее важных задач при получении монокристаллов является достижение минимальной плотности структурных дефектов и равномерного их распределения в объеме кристалла. К числу наиболее распространенных типов дефектов относятся линейные дефекты - дислокации, плотность которых в значительной мере зависит от условий проведения технологического процесса. Можно выделить следующие основные источники дислокаций:

– наследование дислокаций из затравочного кристалла,

– пластическая деформация кристалла под действием термических напряжений,

– пластическая деформация, обусловленная неравномерным распределением примесей в монокристалле,

– образование скоплений точечных дефектов.

Для уменьшения роли первого из перечисленных источников затравки обычно изготавливают из монокристаллов с малой плотностью дислокаций. Нарушенный слой, образующийся на поверхности затравок в процессе их вырезания из монокристалла, удаляют последующим химическим травлением. Площадь поперечного сечения затравок, как правило, не должна превышать нескольких квадратных миллиметров.

Образование и размножение дислокаций в затравке может происходить в результате резкого ее нагрева (так называемого термического удара), происходящего при соприкосновении холодной затравки с расплавом. Для предотвращения этого необходимо плавно вводить затравку в горячую зону установки, а перед погружением в расплав прогреть ее в непосредственной близости от поверхности расплава.

Имеющиеся в затравке дислокации могут прорастать в выращиваемый кристалл. Для уменьшения числа таких дислокаций на начальном этапе роста формируют монокристалл малого поперечного сечения (равного сечению затравки или меньше) - так называемую «шейку» кристалла. Рост шейки обычно проводят при повышенных скоростях подъема затравки. При этом возникают большие осевые градиенты температуры, способствующие сильному пересыщению растущего кристалла вакансиями. Взаимодействие наследуемых из затравки дислокаций с вакансиями облегчает их выход на поверхность шейки. Этому же способствует выбор такого направления роста, при котором ось монокристалла образует наибольший угол с плоскостями наиболее легкого распространения дислокаций - плоскостями скольжения. В решетке типа алмаза или сфалерита такими плоскостями являются плотноупакованные плоскости 111. Для монокристаллов, обладающих указанными типами решеток, легче обеспечить выход дислокаций на поверхность при росте в направлениях 111 или 100, к которым плоскости 111 наклонены под углами 19°28 и 35°16, соответственно. При росте в других кристаллографических направлениях выход дислокаций на поверхность кристаллов затруднен, поскольку в этих случаях плоскости 111 оказываются почти параллельными оси роста.

Наиболее важную роль в образовании дислокаций в монокристаллах на этапе их роста и последующего охлаждения играют термические напряжения, вызванные осевыми и радиальными температурными градиентами. Величина возникающих термических напряжений зависит как от значений *dT/dx* и *dT/dr*, так и от термомеханических характеристик кристаллизуемого материала. Образование дислокаций в монокристалле происходит, когда возникающие в нем термические напряжения превышают некий предел, называемый критическим: в этом случае упругая деформация кристалла, вызванная напряжениями, переходит пластическую и сопровождается возникновением линейных дефектов кристаллической решетки - дислокаций. Величина критических напряжений образования дислокаций и температура перехода из упругого состояния в пластическое зависят от природы полупроводникового материала. Сравнительные значения этой величины (г/мм2) для разных полупроводников при Т  Тпл приведены ниже:

Ge – 15, Si – 100, GaAs – 7, InSb – 20, InAs –50.

Из них ясно, почему для кремния значительно легче решается задача получения бездислокационных монокристаллов в сравнении с другими полупроводниковыми материалами.

Неравномерное распределение термических напряжений в объеме кристаллов приводит и к неравномерному распределению плотности дислокаций. Типичные картины распределения дислокаций в поперечном сечении монокристаллов, выявляемые с помощью селективного травления, приведены на рис. 3.6. Эти картины характерны для симметричных тепловых полей.



Рис. 3.6. Характерные картины распределения дислокаций в поперечном сечении монокристаллов, выращенных в направлении 111

Показанные на рис. 3.6, а картины возникают вследствие концентрации напряжений на периферийных и центральных участках поперечного сечения монокристалла: наружные слои вследствие более быстрого охлаждения стремятся сжать внутренние. Когда все сечение затвердеет, уже происходит охлаждение всего сечения до комнатной температуры (в центральной части температура выше), в результате чего возникнут напряжения противоположного знака. Между центральными и периферийными участками различные по знаку напряжения компенсируют друг друга, и поэтому в этой области плотность дислокаций оказывается относительно низкой.

В поле температурных градиентов под действием возникающих напряжений дислокации могут перемещаться по плоскостям скольжения, при этом выходы дислокаций на изучаемую поверхность образуют картину упорядоченно расположенных линий скольжения, часто в виде правильной формы геометрических фигур (например, треугольников или шестилучевых звезд при росте кристаллов в направлениях 111, рис.3.6, б).

В монокристаллах, содержащих малоугловые границы, дислокации могут выстраиваться на границах разориентированных под небольшими углами монокристаллических блоков, проявляясь при металлографических исследованиях в виде вытянутых в линию дислокационных ямок травления (рис.3.6, в). Малоугловые границы могут образовываться в монокристаллах непосредственно в процессе кристаллизации вследствие одновременного образования на фронте кристаллизации нескольких зародышей с незначительной кристаллографической разориентацией. Другой причиной их образования может быть пластическая деформация монокристалла при его охлаждении. Картины расположения малоугловых границ могут быть разнличными в зависимости от кристаллографического направления роста кристалла.

Равномерная, хотя и высокая (~ 104 см-2), плотность дислокаций достигается при выращивании кристаллов в асимметричном тепловом поле. В этом случае при малых скоростях роста знакопеременный характер термических напряжений во вращающемся кристалле приводит к выходу дислокаций из плоскостей скольжения и к более однородному распределению их в объеме монокристалла.

Таким образом, в большинстве случаев на плотность и, следовательно, на окончательную картину распределения дислокаций в объеме монокристаллов решающее влияние оказывают тепловые условия в рабочей камере. Для уменьшения температурных градиентов в зоне роста и охлаждения монокристаллов устанавливают специальные тепловые экраны, изготавливаемые обычно из графита (иногда в качестве материала тепловых экранов используют жаропрочные металлы, например молибден). При выращивании монокристаллов полупроводников, обладающих малыми критическими напряжениями образования дислокаций, для уменьшения температурных градиентов в рабочей зоне установки устанавливают активные экраны в виде дополнительных фоновых нагревателей.

Исследования, выполненные на многих полупроводниковых материалах, показывают, что введение легирующих примесей приводит к повышению прочностных характеристик материалов, в частности, к возрастанию критических напряжений образования дислокаций в области температур Т> 0,7 Тпл. Это позволяет использовать принципы примесного упрочнения материалов для облегчения решения задач, связанных с получением малодислокационных кристаллов. В качестве упрочняющих добавок целесообразно использовать изовалентные примеси, введение которых не оказывает непосредственного влияния на электрофизические характеристики полупроводников.

Следует учитывать, что неравномерное распределение примеси в локальных участках кристалла способно вызвать возникновение в них механических напряжений вследствие различия периодов кристаллической решетки и приводить к дополнительной генерации указанного вида дефектов.

Еще одним источником дислокаций в монокристаллах могут служить скопления собственных точечных дефектов, например вакансий. Такие скопления обычно образуются в результате пересыщения ими кристалла в процессе его охлаждения. Образуя при достижении определенных размеров дислокационные петли, эти скопления под действием приложенных к ним напряжений становятся активными генераторами дислокаций. Для устранения этого источника дислокаций охлаждение выращенного кристалла проводят с малыми скоростями с тем, чтобы избыточные вакансии успевали мигрировать к поверхностным или внутренним стокам (например, к уже имеющимся в кристалле дислокациям).

Поскольку метод вытягивания из расплава используется преимущественно для получения легированных полупроводников, то важное значение при его реализации имеют вопросы, связанные с обеспечением однородного распределения легирующих примесей в объеме монокристаллов.

Возможные виды примесной неоднородности в монокристаллах полупроводников можно классифицировать по форме нахождения примесей в кристаллической решетке и по характеру распределения их в объеме кристалла.

Различают следующие виды неоднородности:

– неравномерное распределение примеси в однофазном твердом растворе полупроводник - примесь;

– включения и выделения второй фазы, обогащенной примесью;

– когерентные зародыши новой фазы (области кристалла, обогащенные примесью настолько, что решетка полупроводника в значительной мере искажена, однако образования второй фазы еще не происходит).

Последние два вида неоднородности чаще встречаются в сильнолегированных кристаллах. Их наличие в кристалле нежелательно не только потому, что значительно ухудшает важные физические характеристики материала, в том числе механические, но и потому, что нарушается однозначная связь между концентрацией введенной в полупроводник примеси и изменением его электрических и оптических параметров.

Неравномерное распределение примеси в пределах твердого раствора полупроводник - примесь может наблюдаться в масштабах всего объема кристалла, или в его локальных участках. В этих случаях говорят обычно о макро- и микронеоднородностях распределения примеси.

К макронеоднородностям относятся неоднородное распределение примесей по длине и поперечному сечению кристаллов, к микронеоднородностям – такие виды неоднородности, как слоистая, геликоидальная, ячеистая.

Причины образования неоднородностей можно разделить на фундаментальные и аппаратурно-технологические. Первые связаны либо с особенностями физико-химического взаимодействия компонентов в системах полупроводник-примесь, что находит отражение в коэффициентах распределения примесей, либо с особенностями самого процесса кристаллизации. Вторые – с конкретными условиями проведения процесса выращивания монокристаллов.

Неоднородное распределение примесей по длине кристаллов является естественным следствием сегрегации примесей, происходящей из-за различия равновесных составов жидкой и твердой фаз (*k*  1), а также малых скоростей диффузии примесей в твердой фазе.

Макронеоднородности в поперечном сечении кристаллов вызываются искривлением фронта кристаллизации, либо проявлением "эффекта грани".



Рис. 3.7. Неоднородное распределение примесей в поперечном сечении кристалла (штриховые линии) в результате: а и б – искривления фронта кристаллизации, в – проявления "эффекта грани".

В первом случае неоднородность носит монотонный характер, зависящий от направления прогиба и радиуса кривизны фронта (рис. 3.7, а, б), а также от условий перемешивания расплава; во втором – имеет характер канала, соосного с кристаллом и заметно отличающегося по составу от остального его объема.

Причины образования монотонной неоднородности связаны с неодинаковой концентрацией примеси в расплаве в моменты кристаллизации центральных и периферийных участков одного и того же поперечного сечения монокристалла. Канальная неоднородность возникает в тех случаях, когда создаются условия для устойчивого существования на фронте кристаллизации грани 111 (чаще всего при выпуклом в расплав фронте при росте кристаллов в направлении <111>). Будучи наиболее плотноупакованной в кристаллах с решеткой типа алмаза или сфалерита, эта грань характеризуется и более выраженной в микромасштабе периодичностью роста: замедлением кристаллизации на этапе образования двумерных зародышей и большой тангенциальной составляющей скорости роста на этапе разращивания этих зародышей. В результате эффек-тивные коэффициенты распределения примесей на грани 111 оказываются больше, чем на других гранях, что и приводит в описанных условиях к образованию в кристалле канала, обогащенного примесью (рис. 3.7, в).

Возникновение примесных микронеоднородностей в значительной мере связано с аппаратурно-технологическими причинами. Так, слоистая и геликоидальная (спиральная) неоднородности возникают вследствие таких факторов как колебания температуры расплава, вызванные колебаниями подводимой к нагревателю мощности, характер перемешивания расплава в тигле, асимметрия теплового поля, нестабильность скоростей вытягивания и вращения затравки и тигля, вибрация установки и т.д. Основной причиной образования ячеистой неоднородности является нарушение устойчивости гладкого фронта кристаллизации, происходящее обычно в условиях сильного легирования из-за концентрационного переохлаждения расплава в области, прилегающей к границе раздела фаз. Наряду с указанными причинами в формировании периодических неоднородностей могут участвовать и факторы фундаментального характера. Например, слоистая неоднородность может быть обусловлена и периодическим характером элементарных процессов, происходящих на поверхности кристаллизации (например, медленный этап образования двумерных зародышей и быстрый этап их последующего бокового разращивания).

Меры борьбы с примесной неоднородностью при вытягивании кристаллов из расплава разрабатываются в зависимости от конкретных практических задач. Для повышения однородности распределения примесей по длине слитков используют подпитку расплава легирующей примесью (она может осуществляться из твердой, жидкой или газовой фаз), или программированное изменение скоростей вытягивания и вращения кристалла.

Уменьшение неоднородного распределения примесей по поперечному сечению кристаллов достигается обычно созданием тепловых условий, обеспечивающих поддержание плоского фронта кристаллизации, а также выбором таких скоростей вращения кристалла и тигля, которые способствуют равномерному распределению гидродинамических потоков в расплаве у фронта кристаллизации.

Ввиду многообразия причин, приводящих к возникновению примесных микронеоднородностей, трудно дать универсальные рекомендации по борьбе с ними. Так, чтобы не возникали примесные субструктуры типа ячеистой неоднородности, необходимо устранять область концентрационного переохлаждения в жидкой фазе, прилегающей к фронту кристаллизации, что требует повышения температурных градиентов в расплаве. Однако такое повышение вызывает в нем усиление неупорядоченных конвективных потоков, что отрицательно сказывается на однородности кристаллизуемого материала. Уменьшения таких потоков можно добиться выбором соответствующей формы и размеров тиглей, установкой механических экранов в расплаве (например, использованием двойного тигля), наложением внешних магнитных полей, приводящих к появлению магнитной вязкости расплава и др. При решении практических задач необходимо тщательно анализировать причины неоднородного распределения примесей. Тем не менее, общим требованием во всех случаях является тщательная стабилизация тепловых и механических условий роста кристаллов.

Форма получаемых кристаллов определяется двумя факторами: стремлением свободно растущего кристалла ограниться плотноупакованными гранями {111} и стремлением сил поверхностного натяжения придать растущему кристаллу округлую форму, что приводит к уменьшению площади поверхности. В результате на боковых поверхностях кристалла могут образовываться так называемые псевдограни.

На рис. 3.8 показан механизм образования псевдограней из ребер октаэдра (указаны индексы псевдограней в зависимости от направления вытягивания кристалла).

Кристаллы из материалов с высокими значениями поверхностного натяжения стремятся к цилиндрической форме.

Огранка заметнее проявляется с уменьшением диаметра кристалла, увеличением скорости вращения и уменьшением градиента температур.

Огранку формируют в зависимости от направления выращивания грани, которые образуют выделенные в октаэдре сечения: <100> – квадрат со стороной *а*; <110> – ромб с диагоналями *а* и *а*, где *а* – длина ребра октаэдра. 2

В направлении <111> – центральную часть кристалла формирует грань BFC, периферийные части кристалла – расходящиеся грани ABF, CDF и BCE. Кроме того, в направлении выращивания <111> при увеличении диаметра кристалла после затравливания и при отрыве его от расплава в конце выращивания наблюдают шестигранную пирамиду, вызванную участием в формировании псевдограней на конусе помимо перечисленных расходящихся граней, также сходящихся граней ABE, CDE и AFD.



Рис. 3.8. Механизм образования псевдограней при различных кристаллографических направлениях вытягивания монокристалла.

К уже отмеченным достоинствам метода Чохральского следует отнести и следующие:

 высокие производительность и скорость роста кристаллов;

- большие размеры получаемых монокристаллов с заданной ориентацией;

- относительная простота реализации.

Современные установки Чохральского позволяют в промышленных масштабах выращивать монокристаллы кремния диаметром 300 мм и длиной до 2 м (на опытных установках удается успешно выращивать монокристаллы диаметром 450 мм).

Необходимо отметить и характерные тигельным методам недостатки:

– сложность реализации процесса при выращивании тугоплавких и легколетучих материалов;

– наличие тигля предполагает снижение чистоты монокристалла. Тигель неизбежно загрязняет расплав, например, при использовании кварца в качестве контейнерного материала при выращивании монокристаллов кремния происходит загрязнение их кислородом в результате протекания реакции:

Si**(ж.)** + SiO2**(тв.)** = 2SiO;

– трудность получения монокристалла полупроводника, претерпевающего фазовый переход в твердом состоянии.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

Основная литература:

1. Раскин А.А., Прокофьева В.К. Технология материалов микро-, опто- и наноэлектроники. Ч. 1. – М.: Бином, 2010. – 164 с.

2. Рощин В.М., Сибилин М.В. Технология материалов микро-, опто- и наноэлектроники. Ч. 2. – М.: Бином, 2010. –180 с.

3. Зиновьев В.Г., Карпов В.В., Фиалковский О.П. Процессы полу-проводниковой технологии. Учебное пособие, ч. 1. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2011. – 80 с.

4. Зиновьев В.Г., Карпов В.В., Фиалковский О.П. Процессы полу-проводниковой технологии. Учебное пособие, ч. 2. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2014. – 80 с.

5. Александров С.Е., Греков Ф.Ф. Технология полупроводниковых материалов. – СПб.: Лань, 2012. – 240 с.

6. Нашельский А.Я. Технология спецматериалов электронной техники. –М.: Металлургия, 1993. – 312 с.

7. Нашельский А.Я. Технология полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1987. – 432 с.

8. Акчурин Р.Х. МОС-гидридная эпитаксия (электронное издание). – М.: МИРЭА, 2017.

Дополнительная литература:

1. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. – М.: Высшая школа, 1990.

2. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1986.

3. Крапухин В.В., Соколов И.А., Кузнецов Г.Д. Технология материалов электронной техники. – М.: МИСиС, 1995.

4. Металлургия и технология полупроводниковых материалов. / Под ред. Сахарова Б.А. – М.: Металлургия, 1972.

5. Глазов В.М., Земсков В.С. Физико-химические основы легирования полупроводников. – М.: Наука, 1967.

6. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в моно-кристаллах полупроводников. – М.: Металлургия, 1984.

7. Уфимцев В.Б., Акчурин Р.Х. Физико-химические основы жидкофазной эпитаксии. – М.: Металлургия, 1983.