**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

# КАФЕДРА ХТЭХПиМЭТ

**РАСЧЕТНО-ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА ПО КУРСОВОЙ РАБОТЕ**

**по курсу “ Технологии полупроводников”**

**на тему: ”Технология получения монокристаллического InSb p-типа”**

Выполнила студентка 4 курса

10 группы ф–та ХтиТ

Каско В. И.

Руководитель: Богомазова Н. В.

**Минск 2004**

**СОДЕРЖАНИЕ**

## СОДЕРЖАНИЕ

## ВВЕДЕНИЕ

1. ИНЖЕНЕРНЫЕ РЕШЕНИЯ

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

2.1 Технологическая схема выращивания монокристаллического p-PbSe размером d=3 мм, l=15 мм

3. ОХРАНА ТРУДА И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

**ВВЕДЕНИЕ**

На сегодняшний день все халькогениды свинца, включая селенид свинца, являются достаточно изученными полупроводниковыми соединениями, которые уже давно нашли свое применение в электронной техники.

По сравнению с другими полупроводниковыми соединениями, широко применяемыми в электроники, селенид свинца является одним из наиболее узкозонных, что позволяет использовать его в качестве детекторов ИК – излучения [4].

Тонкие пленки и поликристаллические слои халькогенидов свинца обладают высокой фоточувствительностью в далекой инфракрасной области спектра, причем “красная” граница внутреннего фотоэффекта с понижением температуры смещается в длинноволновую область. Благодаря хорошим фотоэлектрическим свойствам, халькогенидов свинца хорошо используются для изготовления фоторезистов.

При низких температурах в селениде свинца возможна эффективная излучательная рекомбинация, что дает возможность создавать на его основе лазеры инжекционного типа. Кроме того, селенид свинца обладает благоприятным сочетанием свойств для изготовления термоэлементов полупроводниковых термоэлектрических генераторов.

И сегодня интерес к этому соединению не утрачен, о чем свидетельствуют многочисленные работы посвященные изучению его свойств и открытию новых областей его применения [7 – 18].

**Основные методы получения PbSe**

Таблица 1.2.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Методы** | **Технологические параметры** | **Свойства кристалла** | **Примечания** |
| Методом Бриджмена — Стокбаргера | Скорость спуска ампулы 0,5 см/ч.  Температура процесса 1090 0C  Температурный градиент 90 0C  Исходый материал - поликристаллическим селенид свинца. | D = 1,25 см, l = 6 см.  сMAX = 1018 см-3  Плотность дислокаций 107 см-2 и большое. | [1] |
| Методом Бриджмена — Стокбаргера в тиглях с затравочным вкладышем. | Скорость спуска ампулы 1—1,5 см/ч. | Плотность дислокаций 104 - 105 см-2. | [1] |
| Метод Чохральского | Скорость роста 1 – 10 мм/ час  Атмосфера инертного газа.  Давление 0,5 МПа  Под флюсом B2O3  Исходый материал - поликристаллическим селенид свинца | D = 3 см, l = 15 см.  ρ = 2 Ом·см | [1,20] |
| Выращивание из газовой фазы. | температуре в зоне конденсации 800° С, температурный градиент меньше 3° | 8x5x3 мм  с = 5·1018 см-3  сmin = 1016 см-3 при 77 К  Холловская подвижность 5·104 см2 /В·сек.  Плотности дислокаций 1·106 см-2 | [1,20] |

1. **ИНЖЕНЕРНЫЕ РЕШЕНИЯ**

В ходе изучения свойств и методов выращивания монокристаллов PbSe сделали вывод о том, что наиболее приемлемым методом выращивания p-PbSe с размерами d=3 см, L=15 см является метод Чохральского. В отличии от метода Бриджмена- Стокбаргера он позволяет получить образцы монокристаллов больших размеров. Кроме того метод Бриджмена- Стокбаргера не дает возможность получать монокристаллы с низкой концентрацией носителей (сmin = 1018 см-3). Что касается выращивания из газовой фазы, то оно также не позволяет вырастить монокристаллы больших объемов. По мимо этого метод Чохральского позволяет выращивать монокристаллы со сравнительно высокой скоростью 1-10 мм / час, что выгодно отличают его от других методов.

Исходными материалами для получения p-PbSe являются простые предварительно очищенные вещества Pb и Se. Для очистки свинца от поверхностных оксидных примесей применяем метод травления в 20 % HNO3 [5]. Селен также является активным элементом и требует очистки. Целесообразно восстановление селена производить при синтезе поликристаллического p-PbSe. Процесс производим в высокотемпературной печи при температуре 950 0С, в атмосфере аргона и водорода под давлением 0,5 МПа. Для обеспечения дырочной проводимости к печи подсоединяем ампулу с источником селена, который при Т=200 0С возгоняется и обогащает поликристаллический PbSe. Для интенсификации процесса восстановления Se, его, как и Pb, предварительно подвергают измельчению в дробилке.

Селенид свинца плавится конкурентно при температуре 1076 0С. Выращивание монокристаллического PbSe производим методом Чохраньского Т=1116 0С, в атмосере инертного газа аргона, но т.к. селен обладает высокой летучестью, то выращивание производим под флюсом B2O3 при повышенном давлении 0,5 МПа. Скорость вытягивания кристалла номинального диаметра 6 мм / час.

В качестве материала тигля используем кварц.

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

**2.1 Технологическая схема выращивания монокристаллического p-PbSe размером d=3 мм, l=15 мм (рис. 3.1)**

Для выращивания монокристаллического p-PbSe в качестве исходных компонентов используют простые вещества Pb и Se. Операции по их подготовке, очистке, синтезу с получением поликристаллического p-PbSe образуют поток исходных компонентов:

1. Взвешивание индивидуального компонента Se на аналитических весах (1), m=350,2992 г.
2. Взвешивание индивидуального компонента Pb на аналитических весах (1), m=918,9008 г.
3. Травление Pb в ванне с HNO3 20% (2).
4. Промывка Pb в проточной ванне с деионизованной водой (3).
5. Сушка Pb в сушильном шкафу (4),при 900 С.
6. Дробление и перемешивание смеси индивидуальных компонентов Pb и Se в дробилке (5).
7. Спекание Pb и Se в высокотемпературной печи (6) при температуре 9500 С до образования поликристаллического p-PbSe. Процесс ведется в инертной среде аргона (6) под давлением 0,5 МПа, в присутствии восстановителя H2 (7). Избыток Se достигается подсоединением ампулы с возгоняющимся Se (8) при t=200 °C.
8. Контроль электрофизических свойств поликристаллического PbSe (10).
9. Дробление поликристаллического PbSe в дробилке (11).
10. Травление мелкодисперсного поликристаллического PbSe в 15% растворе NaOH (12).
11. Промывка поликристаллического PbSe в проточной ванне с деионизованной водой (13).
12. Сушка поликристаллического PbSe в сушильном шкафу при T=1000 C (14).
13. Взвешивание поликристаллического PbSe на аналитических весах (15).
14. Загрузка поликристаллического PbSe в аппарат для выращивания монокристалла (26), по методу Чохральского.

Поток по затравке включает в себя все необходимые стадии для ее подготовки к выращиванию.

1. Контроль под микроскопом структуры и дефектности монокристалла PbSe (16).
2. Вырезание затравки нужных размеров в нужных плоскостях (17).
3. Травление затравки в 15% растворе NaOH (18).
4. Промывка затравки в проточной ванне с деионизованной водой (19).
5. Сушка затравки PbSe в сушильном шкафу при T=1000 C (20).
6. Шлифование затравки 10 мин. (21).
7. Полирование затравки 20 мин. (22).
8. Промывка затравки в проточной ванне с деионизованной водой (23).
9. Сушка затравки PbSe в сушильном шкафу при T=1000 C (24).
10. Закрепление затравки в держатель.

Поток по флюсу:

1. Извлечение чистого B2O3 из эксикатора (27).
2. Взвешивание 17,39 г. B2O3 на технических весах(28).
3. Загрузка B2O3 в тигель для выращивания.

Основной операцией процесса является выращивания монокристаллического p-PbSe. В кварцевый тигель загружаем поликристаллический p-PbSe и 20 г. B2O3; затравку закрепляем в держатель. Из аппарата откачиваем воздух и создаем атмосферу инертного газа Ar с давлением 0,05 МПа, который подается из баллона 25. Процесс ведем при температуре 10800 С. Для охлаждения индуктора и самого аппарата используют умягченную воду.

Поток по целевому продукту включает в себя следующие стадии:

1. Контроль дефектности монокристаллического p-PbSe под микроскопом (29).
2. Контроль электрофизических свойств монокристаллического p-PbSe ρ=2 Ом·м (30).
3. Отрезание шейки, конуса разращивания, конуса отрыва от цилиндрической части (31).
4. Шлифование монокристаллического p-PbSe 10 мин. (32).
5. Полирование монокристаллического p-PbSe 20 мин. (33).
6. Промывка монокристаллического p-PbSe в проточной ванне с деионизованной водой (34).
7. Сушка монокристаллического p-PbSe в сушильном шкафу при T=1000 C (35).
8. Взвешивание готовой продукции на технических весах (36).

3. ОХРАНА ТРУДА И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В связи с тем, что производство монокристаллов PbSe является достаточно вредным производством с точки зрения экологических требований, то вопросам охраны труда и окружающей среды должно уделяется исключительное внимание. Задачи охраны труда — сохранение здоровья трудящихся и предотвращение экономического ущерба, причиняемого травматизмом и профессиональными заболеваниями. Задачи охраны окружающей среды в том, чтобы не допустить ухудшения экологической обстановки среды обитания вредными токсичными веществами.

Охрана труда работающего проводится на предприятии в двух основных направлениях. Инженерная охрана труда обеспечивает контроль:

1. за рациональной организацией производства и труда,
2. размещением оборудования в помещениях, удовлетворяющим строительным и санитарным нормам, предъявляемым к данному виду производства;
3. за безопасностью технологического процесса и действующего оборудования;
4. за обеспечением работающих необходимыми средствами индивидуальной защиты.

Инструкция по технике безопасности составляется для каждого вида работы. Она определяет порядок и условия безопасного выполнения работающим данного вида работы, его обязанности и правила поведения в ходе ее выполнения.

К обслуживанию оборудования и работам, связанным с повышенной опасностью (высокое напряжение, высокое газовое давление, вредные вещества и др.), допускаются лица не моложе 18 лет.

# Защита от вредных веществ.

В производстве монокристаллов PbSe используются исходные вещества и реагенты, многие из которых обладают токсическими свойствами. Самыми опасными из них являются растворимые (HNO3, NaOH) и летучие (пары Se).При работе с кислотами и щелочами руки защищают резиновыми перчатками. Все работы с соединениями селена проводят в герметичных боксах и вытяжных шкафах при включенной приточно-вытяжной вентиляции.

Для оказания первой (доврачебной) помощи при отравлении соединениями селена пострадавшему дают выпить стакан воды, в которую добавлено 3—4 г лимонной кислоты или столовая ложка уксуса. Полезно также промывание желудка водой. Во всех случаях отравления необходим постельный режим.

Общие правила работы с химическими реактивами сводятся к следующему. Количество находящихся на рабочем месте реактивов не должно превышать их суточной потребности. Все реактивы должны храниться в герметически закрывающихся сосудах, снабженных надписью, характеризующей реактив и его концентрацию. Хранение реактивов без наименований категорически запрещается.

На рабочем, месте реактивы должны храниться под тягой (в вытяжном шкафу), снабженной вытяжной вентиляцией. Все работы с реактивами проводят под тягой, при включенной приточно-вытяжной вентиляции.

При разбавлении кислот их вливают тонкой струей в воду, а не наоборот. При вливании воды в кислоту раствор сильно разогревается, вскипает и разбрызгивается. Растворы кислот и щелочей переливают изготовленным из нержавеющей стали насосом или стеклянным сифоном с резиновой грушей.

Концентрированная азотная кислота, попадая на кожух, вызывает тяжелые ожоги. Пары ее раздражают слизистые оболочки дыхательных путей. Следует иметь в виду, что концентрированная азотная кислота обладает сильными окислительными свойствами и, вступая в контакт с органическими материалами (дерево, хлопчатобумажная ткань и др.), вызывает их возгорание. При этом выделяется ядовитый диоксид азота. Взаимодействие концентрированной азотной кислоты с горючими органическими жидкостями приводит к взрыву.

**Защита от электрического тока**

Все технологическое оборудование полупроводникового производства имеет электрические приводы и нагревательные устройства такие как весы, дробилки, сушильные печи и т.д. Поэтому обслуживание их сопряжено с опасностью поражения электрическим током.

Вероятность смертельного исхода при поражении электрическим током больше чем при воздействии других производственных вредностей.

Для защиты от прикосновения к находящимся под напряжением частям установок применяют изоляцию, ограждение, дистанционное управление, блокировку и предохранительную сигнализацию. Надежность изоляции контролируют, замеряя ее электрическое сопротивление. Все открытые токоподводы и контакты должны быть надежно ограждены кожухом или сетчатым ограждением.

Электромагнитные поля, возникающие при работе высокочастотных генераторов, также представляют собой определенную профессиональную вредность. Они вызывают нарушения нормальной работы нервной, сердечно-сосудистой и кроветворной систем, а также других органов.

**Правила безопасной работы с газами**

В производстве объемных монокристаллов полупроводников широко применяют различные газы. В их число входят такие горючие и взрывоопасные, как водород, и инертные — аргон. Утечка водорода может привести к взрыву. Инертные газы, попадая в атмосферу производственного помещения, снижают содержание в ней кислорода, ухудшая тем самым условия труда работающих. Поэтому оборудование, работающее с использованием газов, и подводящие их трубопроводы должны быть герметичными.

Эксплуатация установок, рабочие камеры которых находятся под высоким давлением газа, сопряжена с опасностью, так как взрыв или даже сильная утечка газа могут привести к серьезным травмам обслуживающего эти установки персонала. Поэтому камеры установок высокого давления (более 0,7 ат), а также баллоны для сжатых газов относятся к сосудам высокого давления, эксплуатация которых подчиняется особым правилам.

Камеры установок высокого давления и их элементы (трубопроводы, вентили и т, п.) изготовляются специализированными предприятиями по утвержденному проекту. Какие-либо изменения в их конструкции без согласования с выполнившей проект конструкторской организацией не допускаются.

Установки, работающие с водородом, должны быть снабжены в местах его выделения местными отсосами или устройствами для сжигания. Запрещается подавать водород в установки, имеющие внутри горячие детали (нагреватели, кварцевые трубы и др.). Открывать рабочие камеры установок, в которых проводились процессы в среде горючих или токсичных газов, можно только после тщательной, в течение 10—15 мин продувки инертным газом.

Помещения, в которых проводятся работы с пожаро- и взрывоопасными веществами, должны быть оборудованы автоматическими средствами пожаротушения и пожарной сигнализации. При пользовании газами и легковоспламеняющимися летучими веществами, способными образовывать с воздухом взрывоопасные смеси, помещения должны быть также оборудованы устройствами для автоматического контроля состава воздуха. Горючие газы и легковоспламеняющиеся жидкости должны централизованно подаваться по трубопроводам непосредственно к местам потребления. Во всех остальных случаях транспортировать эти газы и жидкости следует в герметичных контейнерах. Пустые контейнеры хранят в специально выделенных и оборудованных для этой цели помещениях, расположенных вдали от производственных.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В данной курсовой работе приводиться разработка схемы получения монокристаллеческого объразца селенида свинца по методу Чохральского.

Для выращивания PbSe с удельной проводимостью 2 Ом·см с диаметром 3 cм и длинной 15 см 150 кг/ год нам необходимо 128,152 кг / год Pb и 48,552 кг/ год Se, при скорости вытягивания 6 мм/час.

Общий цикл процесса выращивания одного кристалла PbSe длиной 15 см и диаметром 3 см составляет 48,09 часов, что примерно равно двум суткам.

Выход годного продукта составляет 68,07 %. Количество слитков выращенных за год – 201,9 (примерно 202).

**СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Абрикосов Л. Х. Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений АlVВVl. Наука 1975 г. 195 с.
2. Нашельский А. Я. Производство полупроводниковых материалов. Металлургия 1982 г. 311 с.
3. Материалы используемые в полупроводниковых приборах. Под ред. Хогарта. Мир 1968 г. 348 с.
4. Пасынков В. В. Сорокин В. С. Материалы электронной техники. Высшая школа 1986 г. 367 с.
5. Химическая энциклопедия IV том. Большая российская энциклопедия 1999 г. 783 с.
6. Лодиз Р. Паркер Р. Рост монокристаллов. Мир 1974 г. 540 с.
7. Мошников В. А., Риппинен А. Н., Чеснокова Д. Б. Исследование фазового состава, структуры и свойств пленок на основе PbSe в зависимости от условий их термообработки. ЦНИТИ “Техномаш”. 2003 с. 105-108.
8. Мошников В. А., Риппинен А. Н., Чеснокова Д. Б. Управление составом и свойстрвми слоев PbSe в процессе их получения. ЦНИТИ “Техномаш”. 2003 с. 105-108.
9. Dimitrons A. Mehl Michael. Electronic structure calculation of lead chalcogenides PbS, PbSe, PbTe. J. J. Phus. And Chem. Solids 2002. 63 № 5 стр 833-841 Англ.
10. An Changhua, Tang Kaibin, Jim Ying A Simple method to synthesize PbS, PbSe nanocrystals. J. Cryst. Crowth. 2003. 253, № 1-4 стр. 467-471 Англ.
11. Фреiк А.Д., Довчий О.Я., Рубiнський Б.М. Напрямленi неоднорiдностi електричных параметрiв i атомнi дефекти у тонких плiвках халькогiнiдiв свинцю,вiдпалених в атмосфiрних кисию. Укр. Фiз. Ж. 2003. 48, № 10 с 1086-1090. Укр.
12. Fedorov A., Sipatov A., Volobuev V. Diffusion and Kirkendall effect in PbSe - EuS multilager. Thin Solid Films. 2003. 425 № 1-2 с. 287-291 Англ.
13. Rumianowski Roman T., Dygdala Roman S., Jung Wojciech. Growth of PbSe thin films on Si substrates by pulsed laser deposition method. J. Cryst. Growth, 2003. 252, №1-3 с230-235 Англ.
14. Иванов Д. К., Богаев С. И. Электрохимическое получение полупроводниковых структур Se / PbSe и Pb1-xSnxS / SnS. Тезисы докладов II Всероссийской студенческой научной конференции. Екатеринбург, 25-27 апр., 2001.4.1. УрГУ 2001. с 5. Рус.
15. Rogacheva E.I., Navrina T.V. Quantum size effect in PbSe quantum wells. Appl. Phys. Lett. 2002.80. № 15 с 2690-2692.
16. Aigle M., Passher H., Pinczolits M. Optical characterization of self – organized quantum dot superlatives. Phys. Status solid: B 2001.224 №1 c. 223-227 Анг.
17. Зыков В. А., Гаврикова Т.А., Ильин В.И. Влияние примеси висмута на концентрацию носителей тока в эпитаксиальных слоях. Физика и техн. полупровод. 2001.35 №11 с.1311-1315.
18. Beaunier L., Cachet H., Froment M. Epitaxial electodeposition of lead selenide films on indium phosphide single crystal. Mater. Sci. Semicond. Process. 2001.4 № 5 c.433-436.
19. Некрасов Б. В. Основы общей химии I. Химия 1973 г. с. 656.
20. Справочник по электротехническим материалам. Под ред. Корицкого Ю. В., Пасынкова В. В., Тареева Б.М. том 3. Инергоатомиздат 1988 г. с. 728.
21. Шелимова Л. Е. Диограммы состояния. Москва 1991 г. с. 325.
22. Барышев Н. С. Свойства и применение ускозонных полупроводников. Унипресс 2000 г. с. 433.
23. Чистиков Д. Ю., Райков Ю. П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. Москва Металлургия 1979 г. с 408.