

تكنولوجيا أنصاف النواقل

الفصل الأول : تحضير و تنقية أنصاف النواقل

- (أ) الطرق الكيماوية في تنقية أنصاف النواقل - مثال السيليكون (السليسيوم)
(ب) الطرق الفيزيائية في تنقية السليسيوم

الفصل الثاني : طرق تنمية أحادي بلور - مثال السيليكون و GaAs

- (أ) طرق تنمية أحادي بلور داخل قالب
(ب) طرق تنمية أحادي بلور انطلاقا من قالب
(ج) طرق تنمية أحادي بلور بدون قالب
(د) طرق تنمية طبقات رقيقة لأحادي البلور
الفصل الثالث : طرق صناعة وصلة PN

- (أ) طريقة الخلأط
(ب) طريقة الانتشار
(ج) طريقة الانتشار الانتقائي
(د) طريقة الزرع الأيوني

استخراج المواد الأولية (الخامة) من الطبيعة أساسا من القشرة الأرضية عبر عمليات الحفر و التنقيب كمثال استخراج السيليكا أو ما يعرف بالكوارتز (التسمية الكيماوية أكسيد السيليكون SiO_2) من الصخور و الرمال

معالجة أكسيد السيليكون (SiO_2) داخل أفران عالية الحرارة و إخضاعه إلى تفاعلات كيماوية من أجل استخلاص مادة السيليكون Si الذي يسمى السيليكون المعدني MGS

مادة السيليكون (Si) المستخلصة غير نقية (تحتوي على مستويات من شوائب الاكسجين و الكربون و الحديد و شوائب اخرى... يجب إخضاع مادة السيليكون إلى معالجة لاحقة ضمن ما تعرف بعمليات التنقية (Purification) من أجل خفض مستوى الشوائب

في عمليات التنقية نميز طرق تنقية كيميائية أساسا عبر تفاعلات كيميائية و طرق تنقية فيزيائية، غالبا يخضع السيليكون المعدني بداية إلى طرق تنقية كيميائية تليها بعد ذلك طرق تنقية فيزيائية

العينات المنقاة من السيليكون تخضع إلى معالجة لاحقة ضمن عملية التنمية (Croissance) من أجل تنمية في شروط محددة من الضغط و الحرارة عينات : أحادية البلور ، متعددة البلورات ، لا مبلورة ، في طبقات سميكة أو رقيقة ، جوهريّة أو مطعّمة

العينات المحضرة تشخص بطرق توصيف (Caractérisation) من اجل دراسة خصائص بنيتها و مختلف خواصها الفيزيائية

بدراسة كافية لخصائص العينات المحضرة تكون هذه الأخيرة جاهزة للاستخدام و التطبيق كطبقات فعالة في مختلف الاجهزة الالكترونية انطلاقا من أبسط جهاز الى اعقد دائرة مدمجة

1. تحضير و تنقية أنصاف النواقل

مقدمة

تحضير و تنقية حجم نصف ناقل **متعدد البلورات** تمثل المرحلة الأولى نحو التصنيع التجاري لجهاز إلكتروني. هذه المادة **متعددة البلورات** سوف تستعمل لاحقا **كمادة خامة** من أجل **تشكيل أحادي البلور** الذي يحول لاحقا إلى **رقائق انصاف النواقل**. كمية قليلة من بعض الشوائب لها تأثير معتبر على الخصائص الكهربائية لنصف ناقل و هذا ما يستوجب أن حجم المادة الخامة يجب أن يكون **ذا نقاوة عالية (> 99.9999%)**. بالرغم من إمكانية الوصول إلى بعض مستويات النقاوة خلال آلية التبلور، لكن من المهم جدا البدء بمادة خامة عالية النقاوة ما أمكن. هناك مجال لا حصر له من المواد التي يمكن تحضيرها كمساند، لكن يبقى **السيلكون و GaAs** الأكثر انتشارا كمساند على المستوى الصناعي التجاري و بالتالي عادة ما يتم التركيز على آليات تحضير و تنقية هذه المواد.

السيلكون

بعد الأكسجين المتوفر بنسبة 46% في القشرة الأرضية، **يعتبر السيلكون هو العنصر الثاني الأكثر وفرة بنسبة 28%**، و لكن لا يتواجد السيلكون في شكله العنصري Si، إنما على شكل **أكسيد السيلكون (SiO₂)** او ما يعرف بالسيليكات و تظهر هذه الأكاسيد في شكل رمال، صخور الكوارتز بأنواعها مثل Amethyst (نوع من الكوارتز بنفسجي اللون)

(نوع من الكوارتز بنفسجي اللون) Amethyst



صخور كوارتز رسوبية مكونة من عدة طبقات مختلفة الألوان Agate



Flint صخور كوارتز رسوبية ألوانها تختلف بين الأسود ، الرمادي الفاتح ، الأصفر ، الآجوري



Opal الذي هو هيدروسيليكاً أو السيليكاً الرطب الذي
صيغته الكيماوية SiO_2, nH_2O و نسبة الماء فيه
بين 3% إلى 9% و قد تصل إلى 20% حسب الأنواع



مع هذه الوفرة للسيليكا يتم على مدى واسع انتاج ما يعرف بالسيليكون المعدني (metallurgical-grade silicon (MGS)) بدرجة نقاوة 98%.
و لأن صناعة الأجهزة الإلكترونية تتطلب درجة نقاوة عالية فهناك مراحل تنقية إضافية يخضع لها السيليكون لإنتاج ما يعرف بالسيليكون نوعية إلكتروني (electronic-grade silicon (EGS) و يسمى كذلك سيليكون نوعية نصف ناقل (semiconductor-grade silicon (SGS). من اجل درجة نقاوة مقبولة على مستوى التنمية البلورية و صناعة اجهزة الكترونية ، السيليكون EGS أو SGS يجب يحتوي مستويات من شوائب الأكسجين و الكربون أقل من بضع أجزاء من مليون (أقل من بضع ppm). و شوائب معدنية بمستويات من رتبة أجزاء من بليون (ppb) أو أقل.



طرق تنقية كيميائية
و طرق تنقية فيزيائية

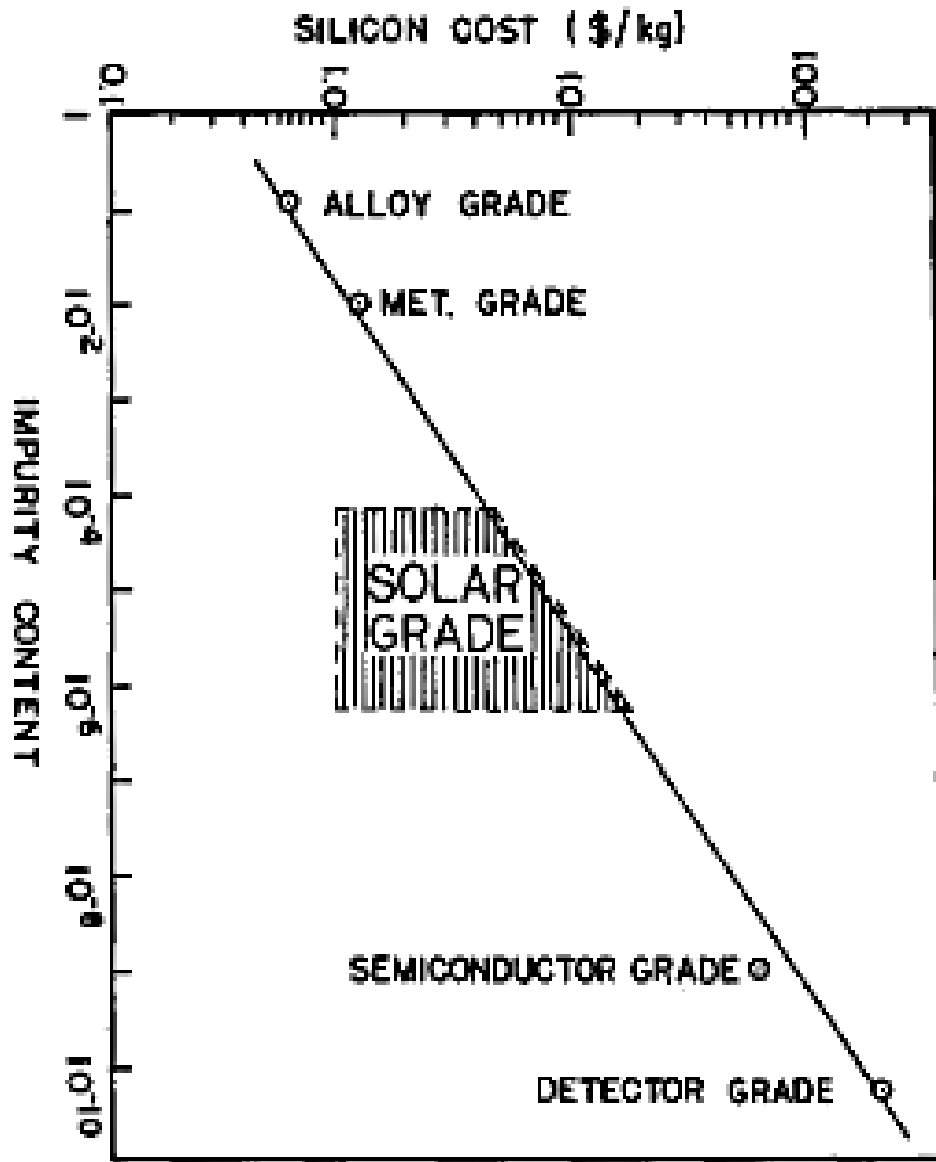


Figure 1 Relation between purity and the cost of silicon (from Wakefield et al. [26]).

نوعية السيليسيوم الشمسي :

Solar grade Silicon

مادة السيليسيوم الخام التي تحوي حتى 120 ppm نوع من الشوائب الشائعة يمكن أن تعطي خلايا شمسية ذات مردود 11.5% تحت الإشعاع الشمسي AM1.

صنفت مستويات الشوائب القصوى من أجل نوعية مادة السيليسيوم الخام الشمسية كما يلي :

شوائب Al حتى 25 ppm ، شوائب B , P حتى 0.01 ppm ، شوائب أخرى أقل من 5 ppm . يظهر الشكل 1 تحليلاً للتكاليف و الذي يظهر علاقة خطية بين محتوى الشوائب و تكلفة إنتاج السيليسيوم

$$1 \text{ ppb} = 10^{-9} \text{ - } 1 \text{ ppm} = 10^{-6}$$

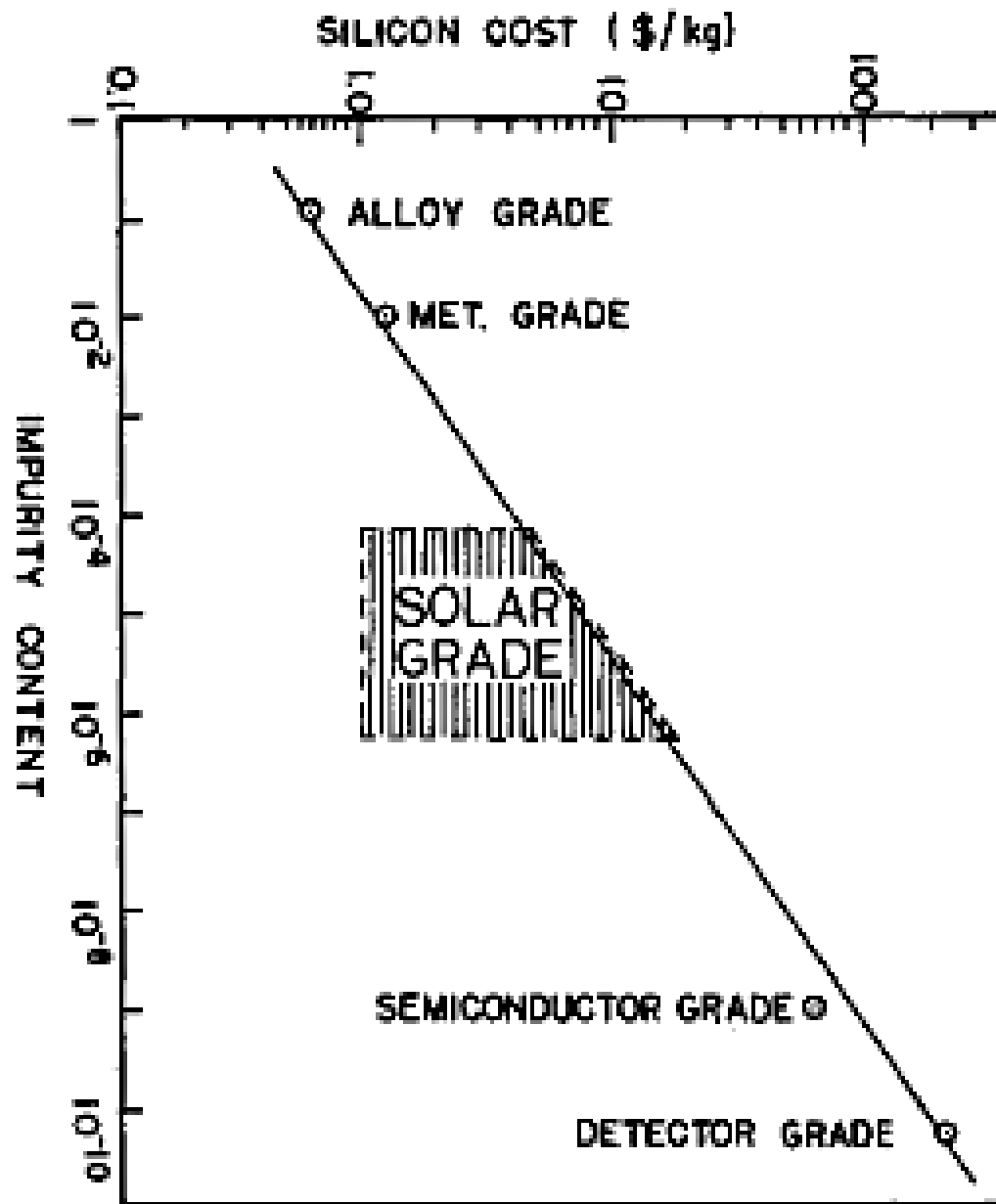


Figure 1 Relation between purity and the cost of silicon (from Wakefield *et al.* [26]).

الجدول التالية تقدم تراكيز الشوائب القياسية في السيليكون MGS و EGS على التوالي.

Element	Concentration (ppm)	Element	Concentration (ppm)
aluminum	1000-4350	manganese	50-120
boron	40-60	molybdenum	< 20
calcium	245-500	nickel	10-105
chromium	50-200	phosphorus	20-50
copper	15-45	titanium	140-300
iron	1550-6500	vanadium	50-250
magnesium	10-50	zirconium	20

Table 3.4: Typical impurity concentrations found in metallurgical-grade silicon (MGS).

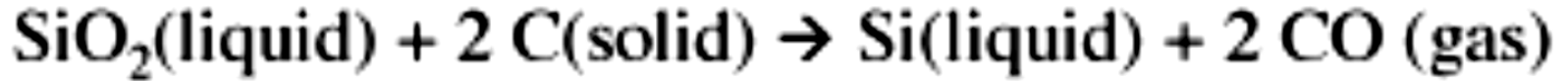
الجدول التالية تقدم تراكيز الشوائب القياسية في السيليكون MGS و EGS على التوالي.

Element	Concentration (ppb)	Element	Concentration (ppb)
arsenic	< 0.001	gold	< 0.00001
antimony	< 0.001	iron	0.1-1.0
boron	≤ 0.1	nickel	0.1-0.5
carbon	100-1000	oxygen	100-400
chromium	< 0.01	phosphorus	≤ 0.3
cobalt	0.001	silver	0.001
copper	0.1	zinc	< 0.1

Table 3.5: Typical impurity concentrations found in electronic-grade silicon (EGS).

2. 1. السيليكون نوعية معدني (Metallurgical-grade silicon (MGS): المصدر

المميز في الإنتاج التجاري لعنصر السيليكون هو حصى الكوارتز و هو نسبيا شكل نقي من الرمال (SiO₂). المرحلة الأولى في تحضير السيليكون هي إذابة و إرجاع السيليكا في فرن ذو قوس إلكترودات المغمورة (submerged-electrode arc furnace) و هو ما يمثل مخطط الشكل أسفله مع التفاعلات الكيماوية الموافقة. مزيج من حصى الكوارتز و الكربون يسخن إلى درجات حرارة عالية في حوالي 1800°C داخل الفرن. و الكربون المستعمل هو مزيج من الفحم و رقائق الخشب. و يسمح هذا الأخير بتوفير المسامية اللازمة لسريان و تدفق الغازات الناتجة (SiO, CO) في أثناء التفاعلات. يعبر عموما عن تفاعل إرجاع SiO₂ بالمعادلة



السيليكا- الكوارتز

السيليكون المعدني MGS

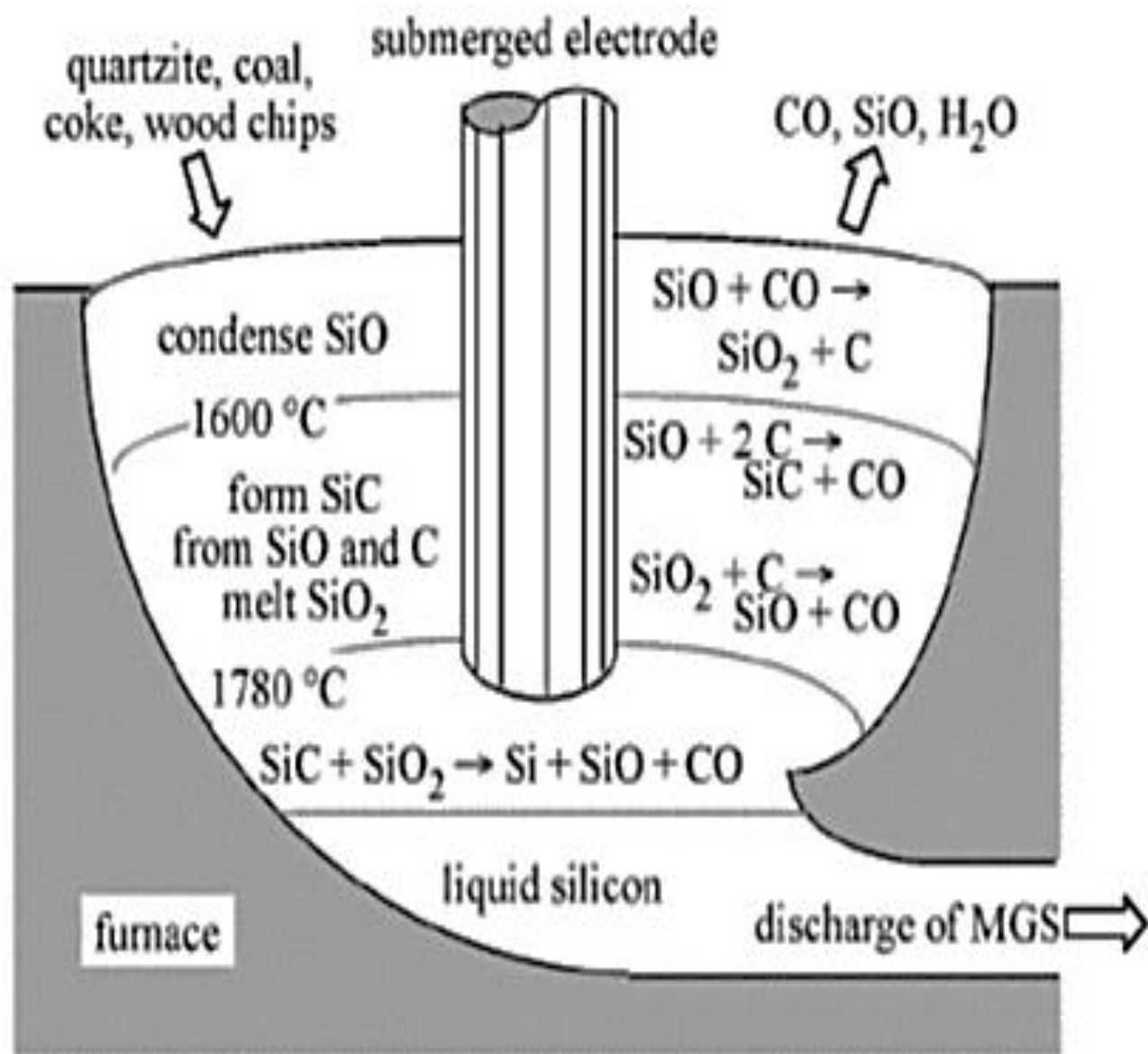
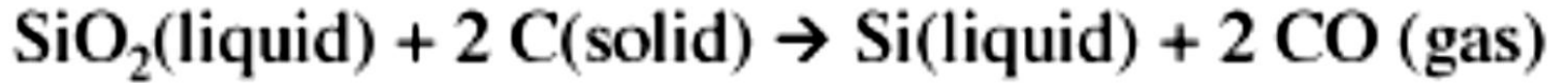
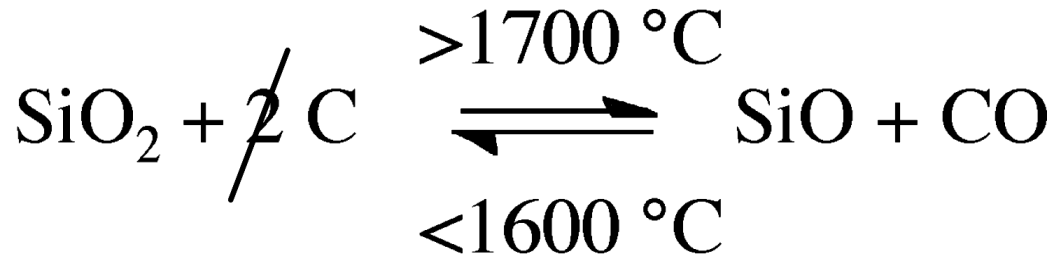


Figure 3.1: Schematic of submerged-electrode arc furnace for the production of metallurgical-grade silicon (MGS).

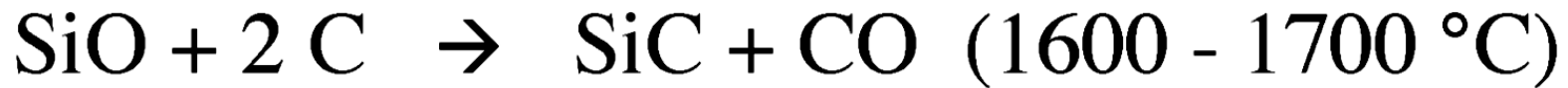
يعبر عموما عن تفاعل إرجاع SiO_2 بالمعادلة



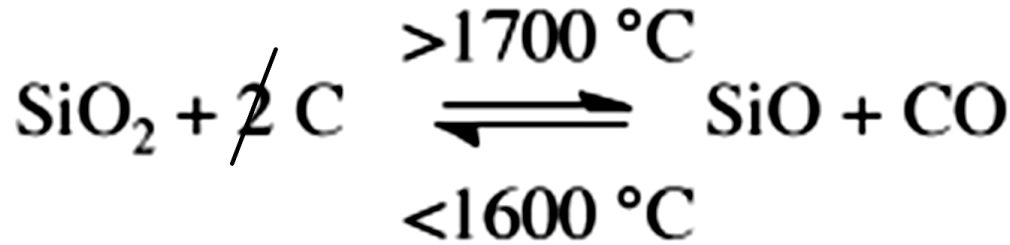
لكن في الحقيقة سلسلة التفاعلات هي أكثر تعقيدا من المعادلة أعلاه، و تتشكل خلال تلك التفاعلات مركبات وسيطية مثل SiC ، SiO ، التفاعل الابتدائي بين SiO_2 الذائب و الكربون يكون حسب المعادلة



و يحدث داخل القوس بين الإلكتروودات المتجاورة أين درجة الحرارة المحلية يمكن تتجاوز 2000°C . المركبات الناتجة SiO و CO تتدفق إلى المناطق الأبرد في الفرن حيث درجة الحرارة بين 1600°C - 1700°C أين يتشكل SiC حسب معادلة التفاعل



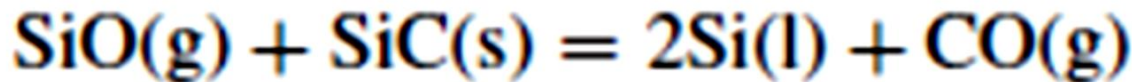
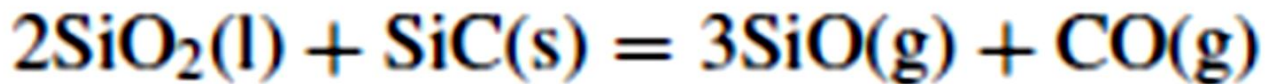
كذلك يمكن للنواتج SiO و CO أن تتصاعد إلى المناطق الأعلى في الفرن حيث تقل درجة الحرارة عن 1600°C أين يعاد تشكل كل من SiO₂ و C حسب معادلة التفاعل

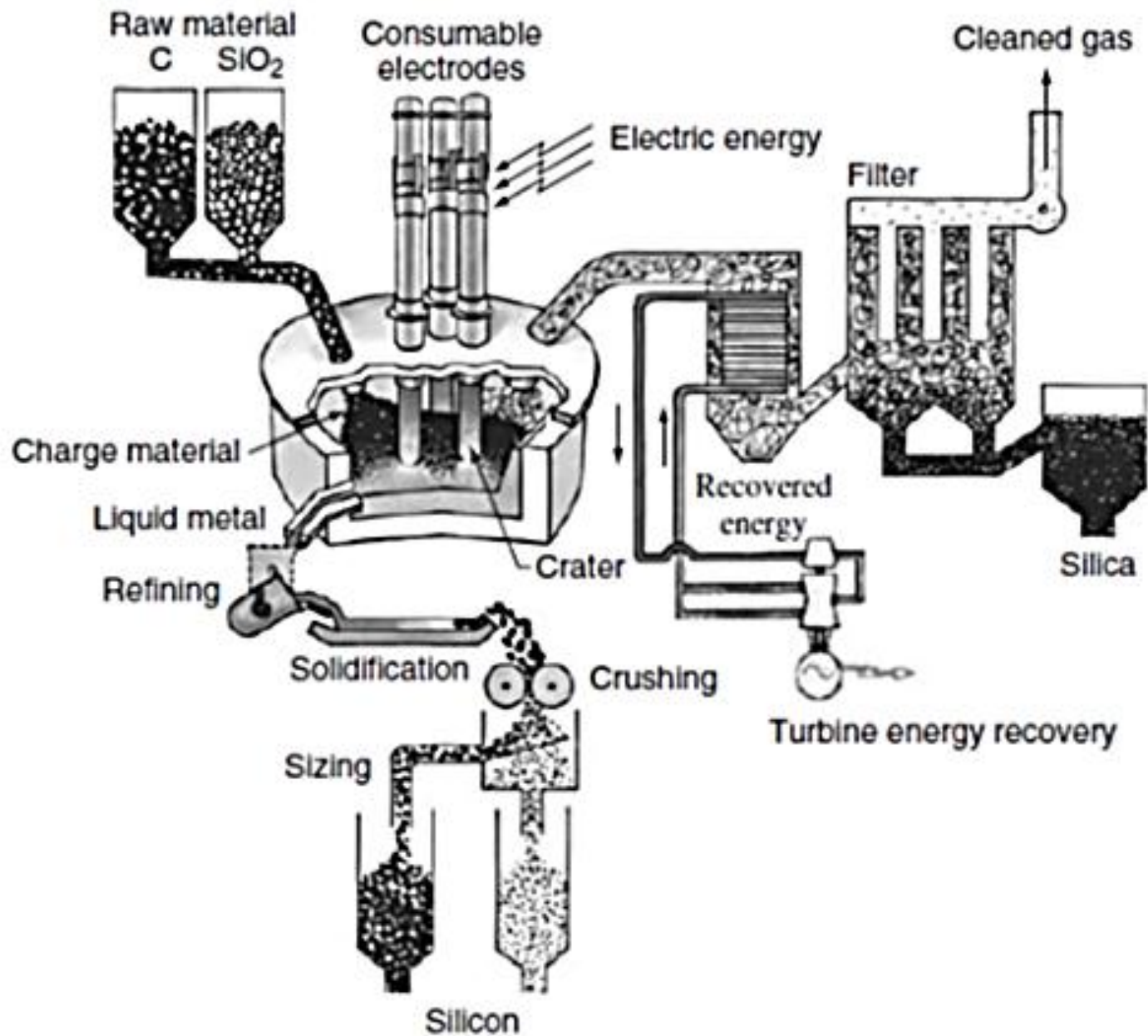


من جهة ثانية SiC يتفاعل مع SiO₂ الذائب في المنطقة الداخلية الأسخن من الفرن حيث درجة الحرارة بين 1900°C- 2100°C و حيث يتشكل عنصر السيليكون Si المطلوب مع كل من SiO و CO حسب التفاعل الكلي

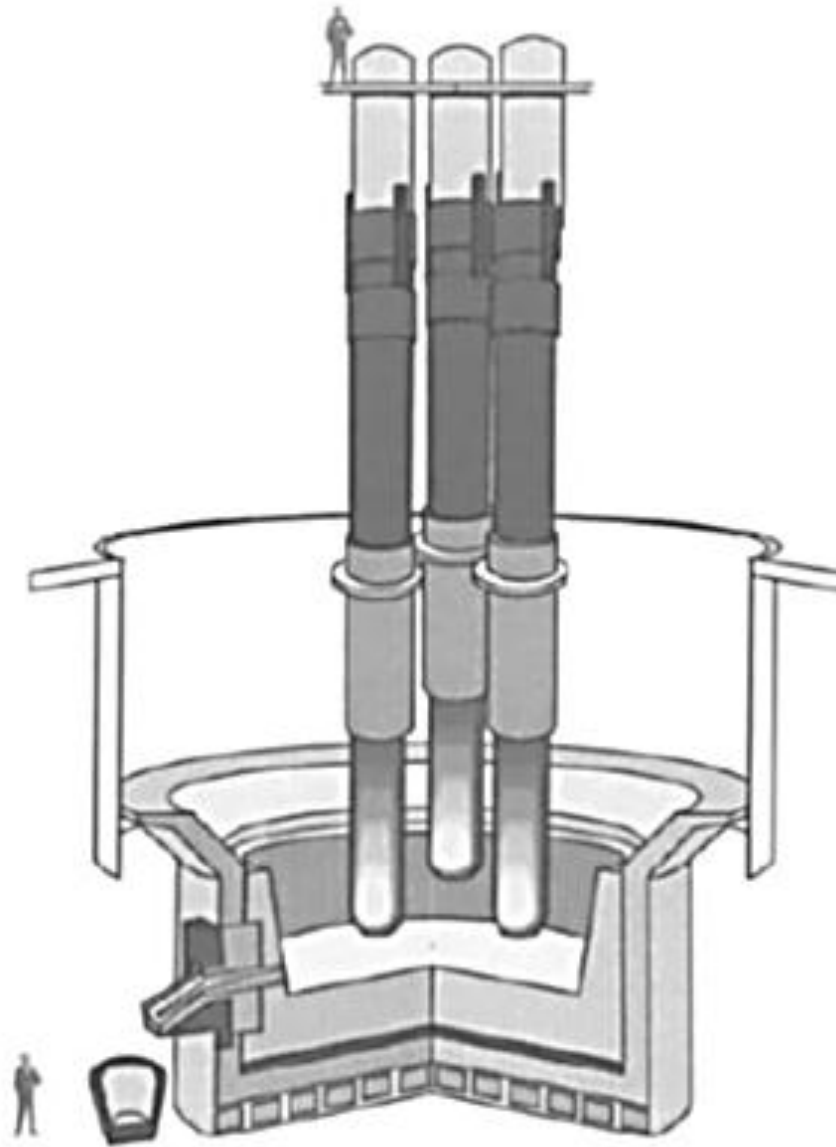


الذي هو مكون ضمنيا من التفاعلين





(a)

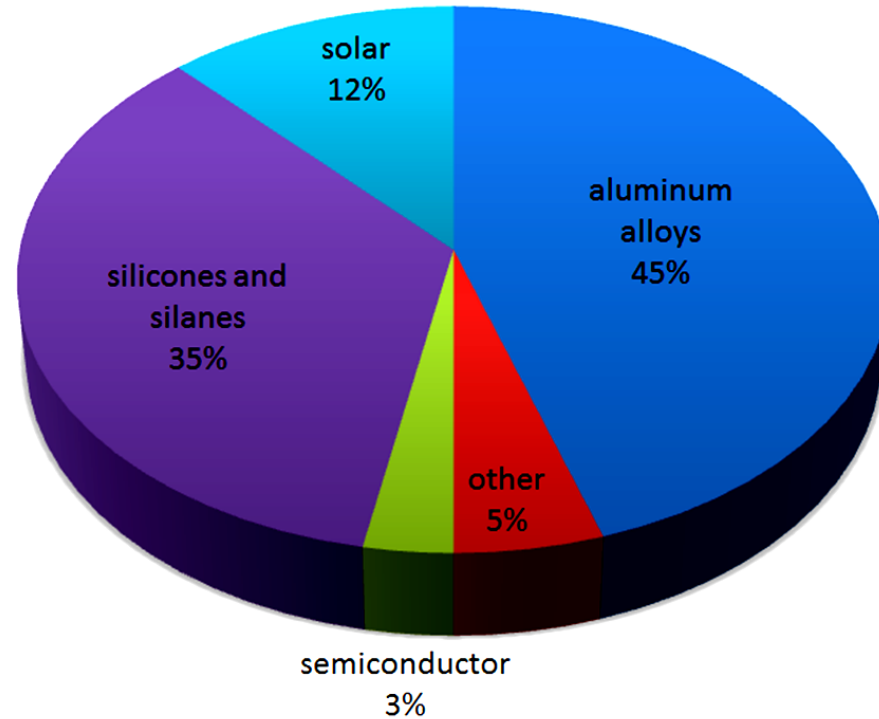


(b)

مخطط للفرن المستعمل في إنتاج السيليسيوم صنف معدني (MGS)

السيليكون الذائب المتشكل يتم استخراجه من الفرن و تجميده. هذا السيليكون هو MGS و هو نقي بدرجة 98%-99% و الشوائب الغالبة فيه هي Al و الحديد (جدول 3.4). من جهة ثانية الحصول على مستويات منخفضة من شوائب البور له أهمية خاصة لأنه من الصعب التخلص منها و بالتالي تستعمل كعناصر مطعمة للسيليكون. من سلبيات هذه العملية في إنتاج السيليكون MGS أنها مكلفة من حيث كمية و كلفة المواد الخام المتمثلة في حصى الكوارتز بين 2500-2700 kg و الفحم بين 600-700 kg و رقائق الخشب بين 300-500 kg و كذا الإستطاعة الكهربائية المستهلكة حيث تقدر بـ 500 000kW/h و ذلك لإنتاج ما يقدر (1 ton) 1000 kg من MGS. حالياً ينتج ما يقدر بـ 500 ton من MGS للعام و 70% من هذا الإنتاج يسخر في التطبيقات التعدينية (مثلا خلائط Al-Si تستعمل في محركات السيارات) . و الاحصاءات في إنتاجه قد تختلف خلال الأعوام . و نورد أسفله مخطط إنتاج MGS لعام 2010 كمثال .

الإحصاءات في إنتاجه قد تختلف خلال الأعوام . و نورد أسفله مخطط انتاج MGS لعام 2010 كمثال .

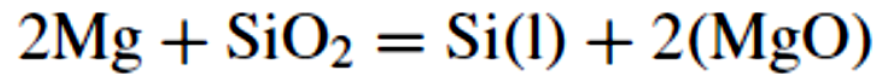
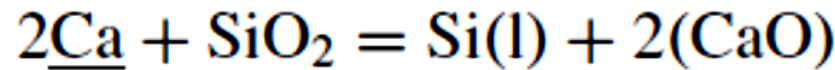
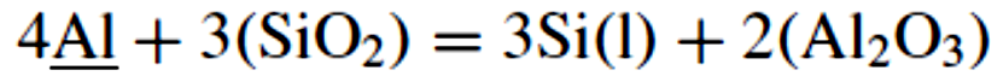


Of the 1.8 million tonnes of metallurgical silicon produced in 2010, 12 % was for the production of silicon solar cells.

نسبة ضئيلة من منتج MGS لا تتعدى 3% تخصص في صناعة سيليكون عالي النقاوة أو ما يعرف بـ EGS أو SGS من أجل الصناعات الإلكترونية و الاستهلاك الحالي لـ EGS يقدر تقريبا بـ 5×10^6 kg للعام.

تنقية لاحقة للسليسيوم المعدني

أغلب التطبيقات للسليسيوم المعدني تتطلب تنقية إضافية له أو تكرير . السيليكون الخام السائل يتم وضعه في أفران كبيرة يمكن أن تسع 10 طن من السيليكون. و عندما لا يزال سائلا يتم معالجته بغازات مؤكسدة و إضافات أساسا من رمل السيليكا (SiO₂) و أكسيد الكالسيوم (CaO) الجير و كربونات الكالسيوم (CaCO₃) الحجر الجيري . مواد كيميائية أخرى مثل الدولوميت معدن مكون (CaO-MgO) و فلوريد الكالسيوم (CaF₂) يمكن أن تستعمل تبعا لتطبيقات المصانع و شروط المنتج. عناصر أقل نبلا من السيليكون مثل Al ، Ca و Mg تتم أكسبتها بإضافة السيليكا (SiO₂) لتنقية السيليكون منها و درجة التنقية تحدد بالتوازن الكيماوي للمعادلات التالية :



حيث العناصر Al ، Ca و Mg تكون مذابة في السيليكون السائل.

الصب و السحق : Casting and Crushing

السيليكون الذائب المنقى يتم صبه في قوالب من حديدية . بعد أن يتصلب في شروط التصنيع المعياري يتم سحقه إلى حبيبات صغيرة الحجم يتراوح بين 1 mm إلى 100 mm و تتركز الشوائب عموما في حدود الحبيبات مثل silicides مركب بين السليسيوم و عناصر معدنية أخرى كالحديد ، النحاس ، المنغنيز و يمكن أن تتمركز الشوائب في قلب الحبيبات إذا حدث التجمد بسرعة كما توجد شوائب أخرى كالأكاسيد و الكريبيدات. يتم سحق لاحق لحبيبات السيليكون إلى أحجام أقل من 100 mm تصل إلى 10 أو 100 μm.

السيليكون نوعية – إلكتروني (EGS) : السيليكون EGS هو متعدد البلورات و ذو نقاوة عالية و هو المادة الخامة لتنمية سيليكون أحادي البلور (single –crystal silicon). EGS من أنقى المواد المتوفرة (أنظر الجدول 3.5). الحصول على السيليكون EGS من MGS يتم عبر آليات تنقية كيميائية. و المبدأ العام لهذه الآليات يكمن في تحويل السيليكون MGS إلى مركب طيار يحتوي على السيليكون و يتم تنقية هذا المركب عبر عملية تقطير distillation ثم تفكيك المركب لإعادة تشكيل عنصر السيليكون عالي النقاوة المتمثل في EGS. بغض النظر عن عملية التنقية المتبعة ، المرحلة الأولى عموما تقتضي إخضاع السيليكون MGS إلى سحق فيزيائي يليه تحويل مسحوق السيليكون المعدني إلى مركب طيار يحتوي على السيليكون.

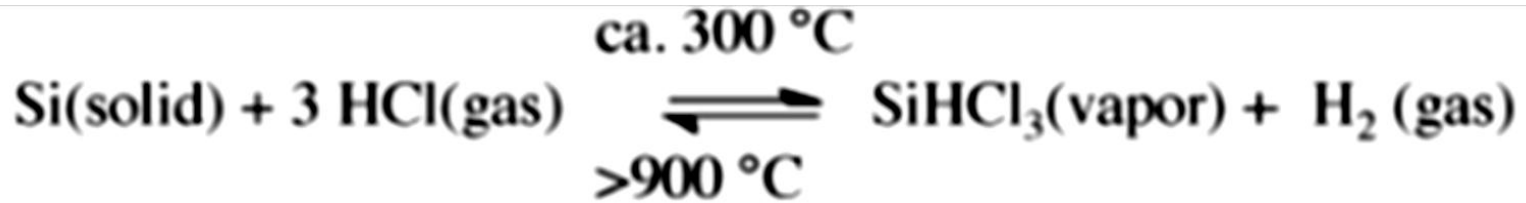
يمكن إنطلاقا من السيليكون MGS تحضير عدة مركبات كيميائية وسيطية مثل أحادي السيلان SiH_4 ، ثنائي الكلوروسيلان SiH_2Cl_2 ، ثلاثي الكلوروسيلان $SiHCl_3$ ، و رباعي كلوريد السيليكون $SiCl_4$ ، من بين هذه المركبات الوسيطة $SiHCl_3$ هو المركب الوسيطي الأكثر شيوعا في الاستعمال لتشكيل السيليكون EGS. و بعد أقل يتم استعمال SiH_4 . $SiCl_4$ يستعمل في تنمية Si و SiO_2 عبر طريقة التوضع الكيماوي انطلاقا من طور غازي (CVD). درجة حرارة غليان كل من أحادي السيلان و مشتقاته الكلورة (chlorinated derivatives) مختلفة (الجدول 3.6) بحيث يمكن الفصل فيما بينهم بعملية تقطير تجزيئية (fractional distillation)

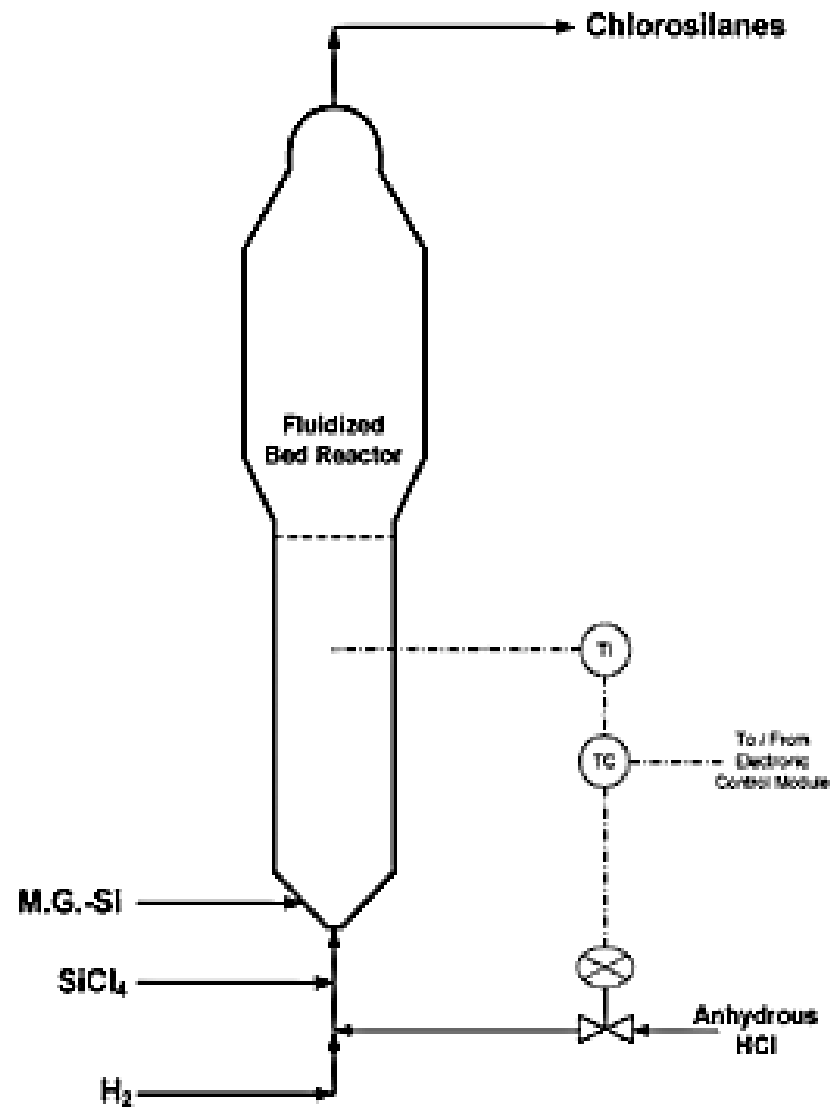
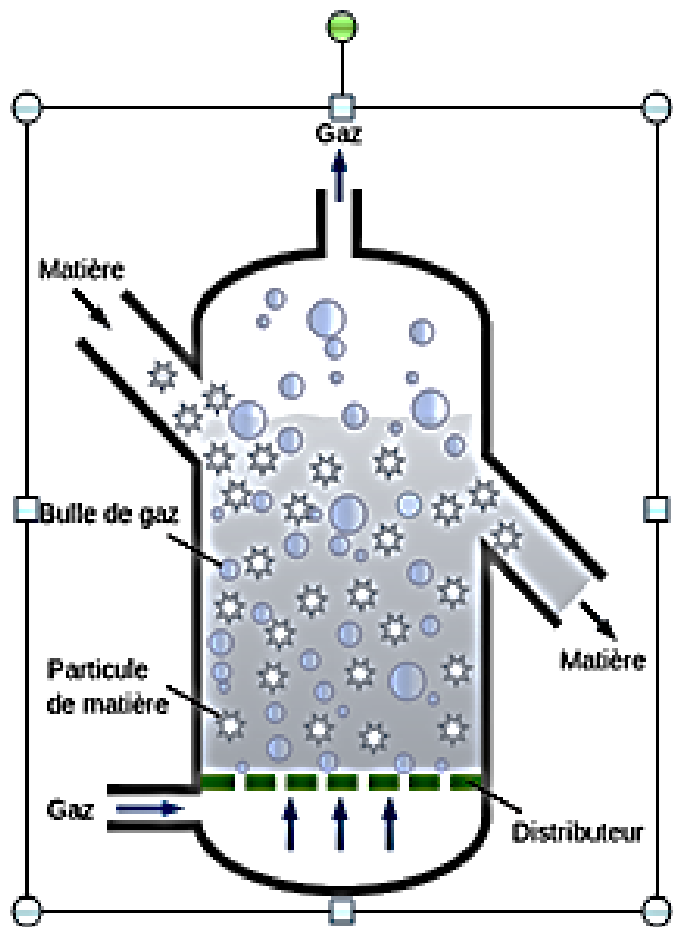
Compound	Boiling point (°C)
SiH ₄	-112.3
SiH ₃ Cl	-30.4
SiH ₂ Cl ₂	8.3
SiHCl ₃	31.5
SiCl ₄	57.6

- السبب في كون SiHCl₃ هو الأكثر شيوعا في تحضير السيليكون EGS يكمن في عدة مزايا :
- يمكن بسهولة تحضير SiHCl₃ من تفاعل مسحوق السيليكون المعدني مع كلوريد الهيدروجين الجاف (HCl(gas)) في درجات حرارة منخفضة بين 200-400 درجة مئوية.
 - في درجة الحرارة المحيطة SiHCl₃ يكون سائل و يمكن تنقيته بواسطة تقنيات التقطير المعيارية.
 - يمكن التعامل معه بسهولة و يمكن حفظه في الصيغة الجافة داخل صهاريج من الكربون الصلب.
 - صيغته السائلة يمكن تبخيرها بسهولة و مزجها مع الهيدروجين و نقلها في حاويات صلبة دون أن تعاني تآكل. يمكن إرجاعه في حضور الهيدروجين في شروط الضغط الجوي.

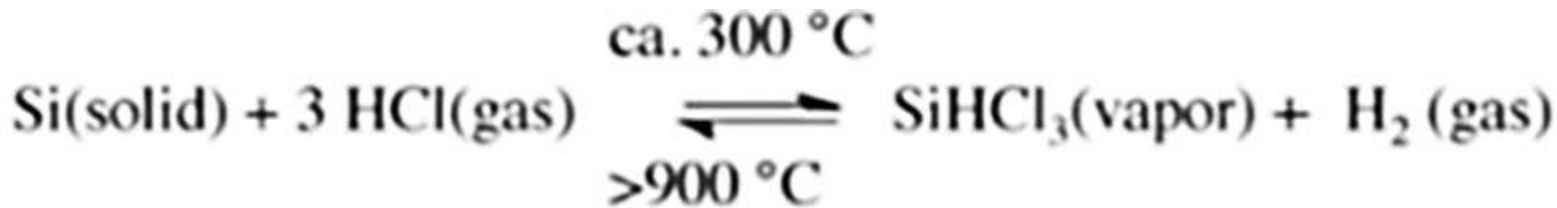
- توضع يمكن تحقيقه على مساند السيليكون المسخن و بالتالي التخلص من أي تلامس ملوث مع سطوح خارجية الذي من شأنه تلويث السيليكون الناتج .
- SiHCl_3 يتفاعل في درجات حرارة بين 1000-1200 و هي أخفض من درجة حرارة تفاعل SiCl_4 و يقدم معدلات توضع او سرع توضع لطبقات السيليكون عالي النقاوة EGS أسرع من تلك المتوسطة إنطلاقاً من تفاعل SiCl_4 .
- التفكك الحراري لـ SiHCl_3 على المساند المسخنة و الذي ينتج عنه السيليكون عالي النقاوة EGS يميز ما تعرف بألية Seimens.

آلية الكلوروسيلان (Seimens process): يتم تحضير ثلاثي الكلوروسيلان SiHCl_3 بتسخين مسحوق السيليكون MGS مع كلوريد الهيدروجين (HCl) الجاف في درجة حرارة في حوالي 300°C في مفاعل مميح حيث يجري التفاعل





¶ Fig. 7 Hydrochlorination or (chlorination) of silicon in a fluidized bed reactor

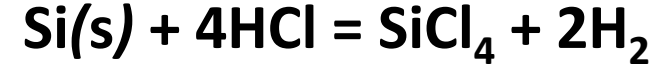


هذا التفاعل عكوس في درجات الحرارة التي تفوق 900°C و التفاعل في الاتجاه الأول (نحو اليمين) الذي يتشكل به ثلاثي الكلوروسيلان هو تفاعل ناشر للحرارة لذلك يجب التخلص من الفائض الحراري الناتج من التفاعل الأول للحفاظ ما يمكن على بقاء SiHCl_3 إضافة إلى تشكل SiHCl_3 يتشكل مزيج من السيلان و مشتقات السيلان الكلورة و كلوريد السيليكون حسب الجدول

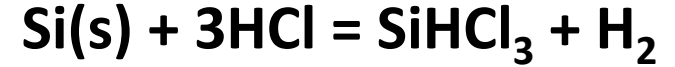
Compound	Boiling point (°C)
SiH_4	-112.3
SiH_3Cl	-30.4
SiH_2Cl_2	8.3
SiHCl_3	31.5
SiCl_4	57.6

Table 3.6: Boiling points of silane and chlorosilanes at 760 mmHg (1 atmosphere).

مثلا تشكل SiCl_4 تساهم فيه تفاعلات مثل التفاعل



الذي يساهم في تكون رباعي كلوريد السيليكون SiCl_4 بنسبة 10 إلى 20%
و يكون هذا التفاعل مرافقا للتفاعل الأول



كذلك كلوريد الهيدروجين (HCl) يمكن يتفاعل مع (SiHCl_3) أيضا لتشكيل رباعي كلوريد السيليكون (SiCl_4) و الهيدروجين تبعا للتفاعل



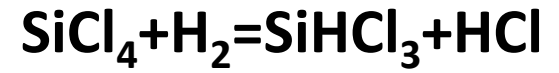
هذه التفاعلات تخفض من مردود إنتاج السيليكون EGS مقابل استهلاك معتبر للكلور ،
بدل أن يتحول SiHCl_3 بشكل كلي إلى EGS جزء معتبر منه يتفاعل حسب التفاعلات
أعلاه و يتحول إلى SiCl_4 بحيث أن فقط 30% من السيليكون المدخل إلى مفاعل
CVD يتحول إلى سيليكون متعدد البلورات عالي النقاوة.

من أجل رفع مردود آلية Seimens يعمل من جهة على الفصل بين المركبات الناتجة
الموضحة في الجدول السابق (بما في ذلك الشوائب المتواجدة فيها) عبر عملية التقطير
الجزئية

كذلك يتم

تحويل SiCl_4 إلى SiHCl_3 عبر العملية الكيماوية التي هي إرجاع عالي الحرارة بالهيدروجين
لـ SiCl_4

: (High temperature reduction of silicon tetrachloride with hydrogen)



عند 1000°C 1:1 molar mixture مزيج مولي بنفس النسبة المولية من SiCl_4 و H_2 ينتج تقريبا 20%-25% نسبة مولية من SiHCl_3 في المزيج الغازي . تتطلب هذه العملية طاقة كهربائية عالية لكن ميزتها الجيدة أن SiHCl_3 الناتج هو ذو نوعية جيدة جدا لأن كل من SiCl_4 و الهيدروجين هي نواتج نقية من التفكك الحراري لـ SiHCl_3 الذي تم تنقيته مسبقا بعملية التقطير. يمكن كذلك تحويل SiCl_4 إلى SiHCl_3 عبر تفاعل هدرجة SiCl_4 (hydrogenation) وسط سيليكون معدني : $3\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{Si} = 4\text{SiHCl}_3$ هذا التفاعل ينتج حوالى 20%-30% من SiHCl_3 عند 500°C .

بعملية التقطير التجزيئية يتم فصل المركبات الناتجة عن بعضها و كذلك فصل الشوائب المتمثلة خصيصا في الحديد Fe ، الألمنيوم Al ، و البور B التي تتحدد أثناء التفاعل مع عنصر الكلور و تشكل هاليداتها و يتم التخلص من هاليدات الشوائب كذلك عبر عملية التقطير التجزيئية التي تفصل SiHCl_3 عن هاليدات الشوائب (FeCl_3 b.p =316 °C , AlCl_3 m.p=190°C subl, BCl_3 b.p=12.65°C) على التوالي
 عملية التقطير التجزيئية لـ SiHCl_3 من هاليدات الشوائب ترفع من درجة نقاوة الناتج بشكل معتبر بتراكيز شوائب (ألمنيوم ، فوسفور ، بور ، حديد ، نحاس أو ذهب) أقل من 1ppb ,

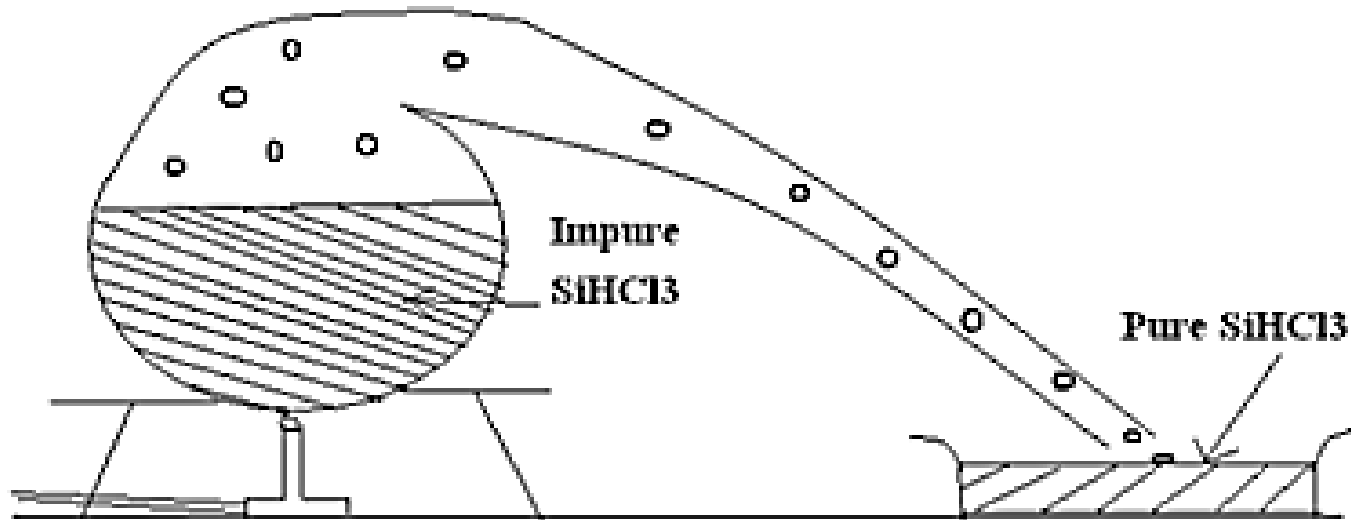
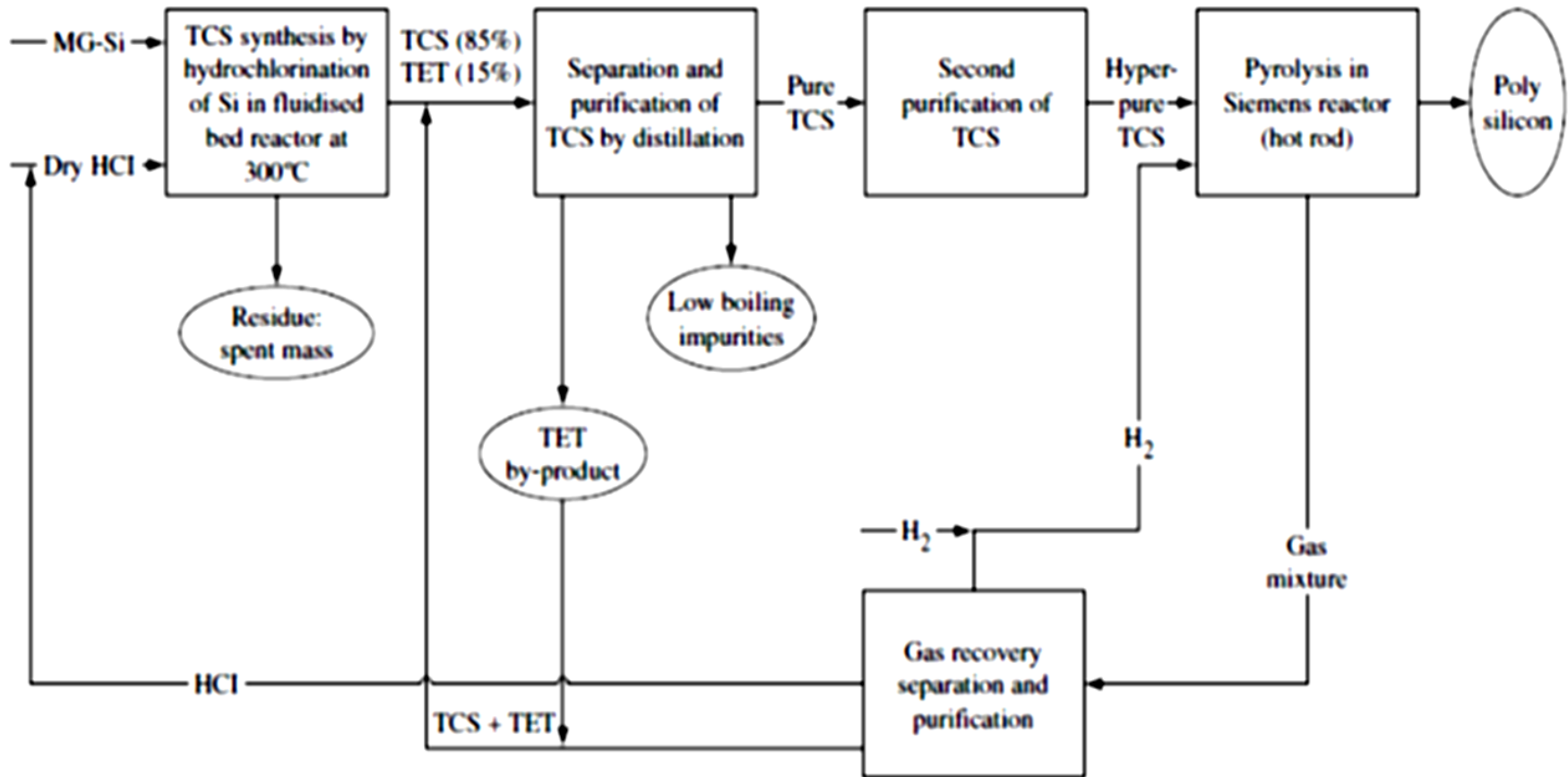


Figure 1. Multiple Distillation Set-up for preparing electronic grade Trichlorosilane.

رسم تخطيطي لآلية Seimens موضح في المخططات



MG-Si: Metallurgical
Grade Silicon
TCS: Trichlorosilane
TET: Tetrachlorosilane

في مخطط طريقة Siemens :

MG-Si السيليسيوم المعدني ، TCS ثلاثي كلوروسيلان SiHCl_3 ، TET رباعي كلوريد السيليكون SiCl_4 ، تحضير TCS بعملية hydrochlorination / hydrochloration يتم فيها استعمال chlorure d'hydrogène كلوريد الهيدروجين كمتفاعل مع السيليكون المعدني في مفاعل مميع عند 300°C و حصيلة التفاعل :

$\text{Si(s)} + 3\text{HCl} = \text{HSiCl}_3 + \text{H}_2$ في درجة حرارة 350°C و تحدث معها معادلة ثانية :

$\text{Si(s)} + 4\text{HCl} = \text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2$ ما ينتج 85% من TCS حسب التفاعل الأول و 15%

من TET حسب التفاعل الثاني، يتم فصل و تنقية TCS بعملية تقطير يتم فيها التخلص

من الشوائب التي لها درجة غليان منخفضة عن SiHCl_3 و كذلك التخلص من SiCl_4

(TET) الذي يعتبر ناتج جانبي ، TCS النقي يتم إخضاعه إلى عملية تنقية إضافية

(تقطيره مرة ثانية للتخلص من الشوائب ذات درجة غليان أعلى منه) و نحصل على

TCS العالي نقاوة الذي يتم إخضاعه إلى تفكك حراري pyrolyse في مفاعل Siemens

ذو مساند ساخنة على شكل قضبان . و ثم في الأخير التحصل على السيليكون متعدد

البلورات عالي النقاوة لكن عملية التوضع تولد نواتج تفاعل جانبية حيث كل مول من

Si الذي يتحول إلى سيليكون متعدد البلورات يقابله 3 - 4 مولات تتحول إلى SiCl_4 .

نواتج التفاعل الجانبية SiH_2Cl_2 ، SiCl_4 ، SiHCl_3 ، HCl ، H_2 يتم فصلها و تنقيتها من أجل

استعمالها من جديد في إعادة إنتاج TCS عالي النقاوة .

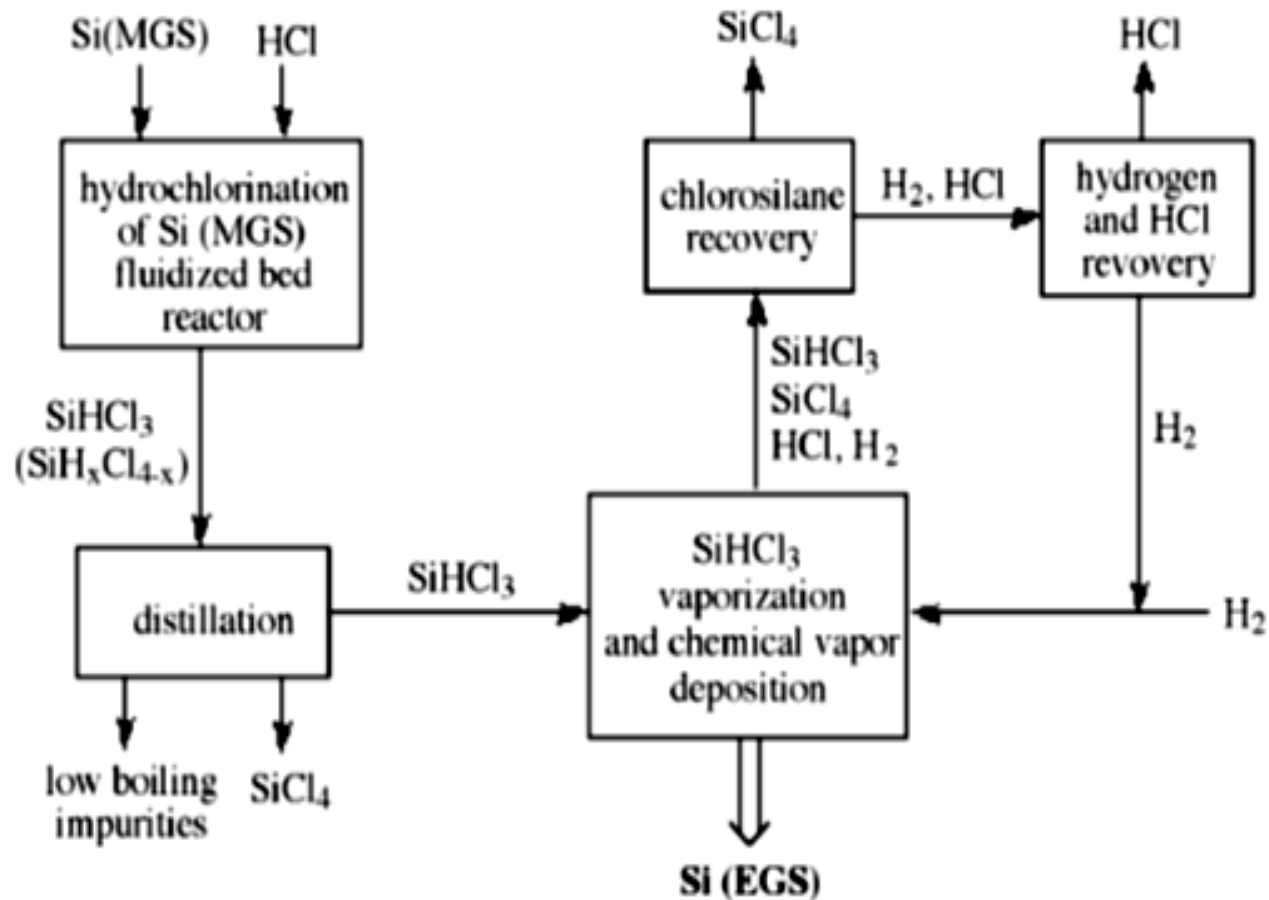


Figure 3.3: Schematic representation of the reaction pathways for the formation of EGS using the chlorosilane process.

SiHCl₃ عالي النقاوة يتم تبخيره ثم تخفيفه بواسطة هيدرجين عالي النقاوة و يتم إدخاله في مفاعل التوضع ، حيث يتفكك الغاز على سطح قضيب سيليكون مسخن بطاقة كهربائية إلى درجة حرارة 1100°C و تنمو طبقات عالية النقاوة للسيليكون على هذا القضيب . التفاعلات الأساسية الحاضرة هنا

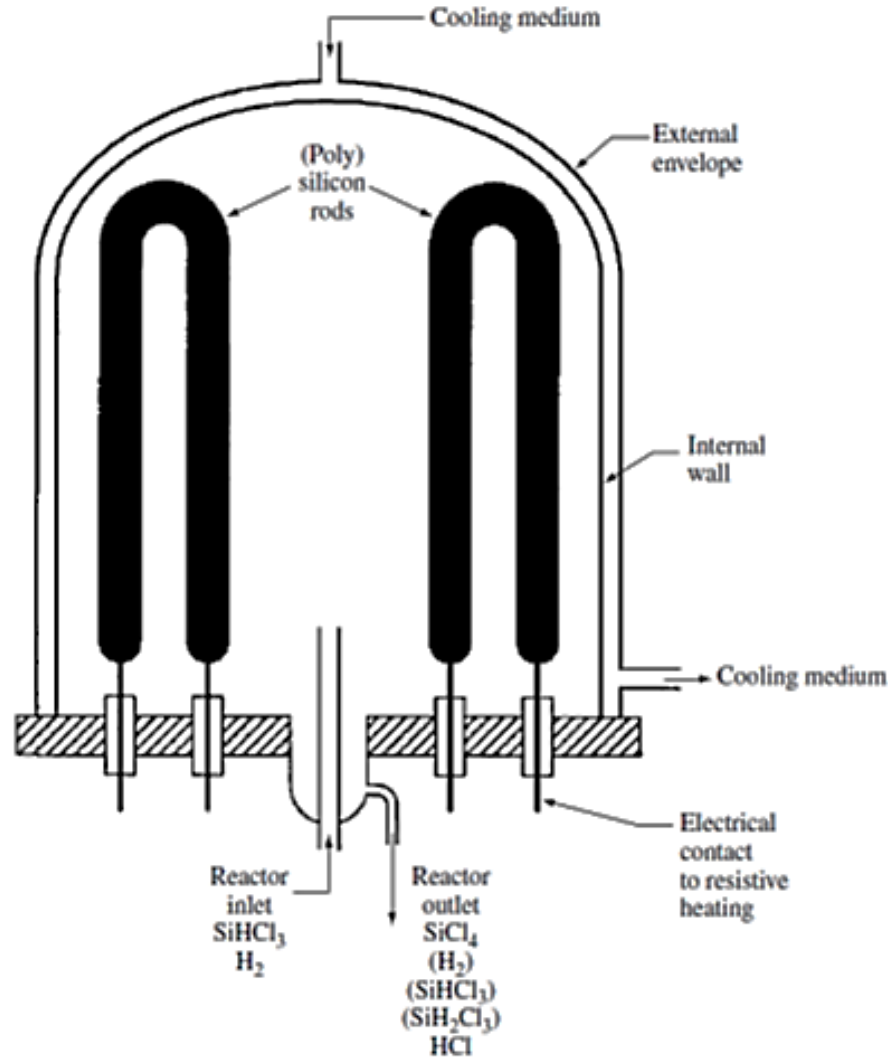


Figure 5.3 Schematic representation of the traditional Siemens reactor



داخل هذا المفاعل ، قضبان السيليكون الرقيقة بأقطار في حدود 4 mm تكون مستندة إلى إلكترونيات من الغرافيت. تسخين قضبان السيليكون عبر مقاومة يسبب تفكك حراري لمركب SiHCl_3 وهذا التفكك يسمح بتوضع السيليكون EGS عالي النقاوة حسب التفاعل في الاتجاه الثاني للمعادلة 3.5. أي أن التفاعل ينزاح من الاتجاه الأول نحو الاتجاه الثاني برفع درجة الحرارة و هذا ما يسمح بتشكيل السيليكون EGS عالي النقاوة في درجة حرارة في حوالي 1100°C . قضبان السيليكون تتصرف كنقاط تنوية لتوضع السيليكون الذي يتوضع أيضا مشكلا قضبان متعددة البلورات و معدل التوضع أقل من 1mm/hour. في خلال 200 إلى 300 ساعة تنتج قضبان سيليكون متعدد البلورات عالية النقاوة EGS بأقطار 150 إلى 200 mm. و يتم تقطيع قضبان السيليكون EGS متعدد البلورات إلى قضبان طويلة اسطوانية تخضع إلى طرق تنقية فيزيائية مثل طريقة التنقية المعلقة من أجل تنقية إضافية. كذلك يمكن سحق قضبان السيليكون EGS متعدد البلورات إلى قطع تهيأ لتنمية أحادي بلور وفق طرق فيزيائية مثل طريقة Czochralski. من مساوئ آلية Seimens صغر حجم الكميات المعدة، بطئ معدلات التوضع و استهلاك عالي للطاقة. ما دفع إلى تطوير طرق بديلة من حيث التكلفة و المرودود في إنتاج EGS.

بعض المساوئ

آلية Siemens لها استهلاك عالي للطاقة الكهربائية ، أغلب الطاقة (90% منها) تتبدد في عملية تبريد الجدران الداخلية للمفاعل. و ذلك لتجنب توضع طبقات سيليكون عليه ، المفاعل أو غرفة التوضع مصنوع من الكوارتز ويتضمن داخله قضيب واحد من السيلكون على شكل U مقلوب . لا يمكن صناعة غرفة من الكوارتز بقطر كبير لأنها تكون قابلة للكسر و من ثم تم تطوير غرف من الفولاذ يمكن أن تتضمن 30 أو أكثر من القضبان على شكل U مقلوب ما رفع من مردود إنتاج السيليكون متعدد البلورات مقابل خفض الطاقة المستهلكة لكل 1 كغ من السيليكون المنتج.

تتطلب آلية Siemens طاقة عالية لتسخين قضبان التوضع لأن لها مقاومة عالية (~) $230000\Omega.cm$ و يمكن تطبيق تسخين مباشر بفعل جول أو تسخين بالحث المغناطيسي الذي يتطلب طاقة كهربائية أخفض و يسخن قضبان التوضع إلى حوالي $400^{\circ}C$ الإلكتروودات الكهربائية التي في تماس مع قضبان التوضع هي مصنوعة عادة من الغرافيت و يمكن تشكل مصدر تلوث بشوائب الكربون. يجب تعديل كل من تدفق الغازات و الطاقة الكهربائية أثناء العملية من أجل الحصول على أحسن معدل للتوضع . كمية كبيرة من النواتج الجانبية يحتاج إلى إعادة تدويرها من أجل تجديد استغلالها . لذلك طورت طريقة أخرى في توضع السيليكون النقي من أجل تدارك سلبيات عملية Siemens

آلية السيلان (أو أحادي السيلان) Silane process: **The Union Carbide and Komatsu / آلية** أحادي السيلان و السلك المسخن

Monosilane and Hot Filament

هي من أحد الآليات البديلة في إنتاج EGS الذي استقطبت إهتمام تجاري و هي تقوم على مبدأ التفكك الحراري (pyrolysis) لغاز السيلان (SiH₄). من محاسن إنتاج EGS من SiH₄ بدل SiHCl₃ أن التكاليف منخفضة نظرا لكون التفاعلات الكيماوية تتطلب درجات حرارة أخفض و النواتج الثانوية أقل ضررا. غاز السيلان يتفكك في درجات حرارة أقل من 900 °C ليعطي السيليكون و الهيدروجين تبعا للتفاعل :



السيلان يمكن يحضر بعدد من الطرق لكل واحدة محاسن و مزايا من حيث النقاوة و تكلفة الإنتاج. أبسط آلية لتحضير السيلان تتضمن التفاعل المباشر لمسحوق MGS مع المغنيزيوم

عند 500 °C في وسط هيدروجين لتشكيل سيليسيد المغنيزيوم (Magnesium silicide Mg₂Si). يتفاعل Mg₂Si مع كلوريد الأمونيوم (NH₄Cl) في محلول النشادر في درجة

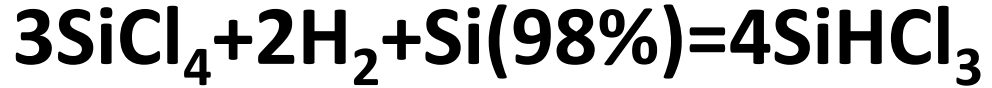
حرارة أقل من 0 °C حسب التفاعل : $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{SiH}_4 + 2\text{MgCl}_2 + 4\text{NH}_3$



هذه الآلية تناسب في إزالة شوائب البور (الذي يحقق تطعيم نوع P في السيليكون)، لأن ثنائي البوران (B_2H_6 الناتج أثناء التفاعل يشكل مركب Lewis الحمضي - القاعدي $H_3B:NH_3$ ، الذي تبخره أو تطايره ($volatility$ أخفض من تطاير السيلان ما يسمح بتنقية السيلان. يمكن تحضير EGS بمحتوى من البور أقل أو يساوي 20 ppt (partie par trillion-10-12) باستخدام SiH_4 المحضر بهذه الطريقة. في حين الفوسفور في الصيغة PH_3 يمكن أن يتواجد كملوث يتطلب تنقية لاحقة لـ SiH_4 . طريقة أخرى لتحضير SiH_4 تتضمن الإرجاع الكيماوي لـ $SiCl_4$ بهيدريد الليثيوم أو بهيدريد الألمنيوم مع الليثيوم حسب التفاعلات



طريقة أخرى يعرف بعملية Union Carbide تتم هدرجة Hydrogenation رباعي كلوروسيلان TET / SiCl₄ في وسط السيليكون المعدني داخل مفاعل مميع تبعا للتفاعل



يتم فصل TCS/SiHCl₃ بالتقطير فيما SiCl₄ الذي لم يتفاعل يتم إعادة تدويره نحو مفاعل الهدرجة . SiHCl₃ النقي يتم توزيعه عبر مرحلتين في المرحلة الأولى يتم توزيعه داخل

عمود يحفز التفاعل التالي : $2\text{SiHCl}_3 = \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{SiCl}_4$ ،

في المرحلة الثانية توزيع SiH₂Cl₂ داخل العمود يحفز التفاعل التالي :

$3\text{SiH}_2\text{Cl}_2 = \text{SiH}_4 + 2\text{SiHCl}_3$ ، فصل نواتج التفاعل الأول والثاني يتم بواسطة عملية التقطير

SiH₄ (-112°C) ، SiH₂Cl₂ (8.3 °C) ، SiHCl₃ (31.5 °C) ، SiCl₄ (57.6°C) درجة

غليان كل مركب . كذلك



SiCl₄ و SiHCl₃ يتم إعادة تدويرها نحو مفاعل الهدرجة و مرحلة التوزيع الأولى

على التوالي حسب المخطط التالي

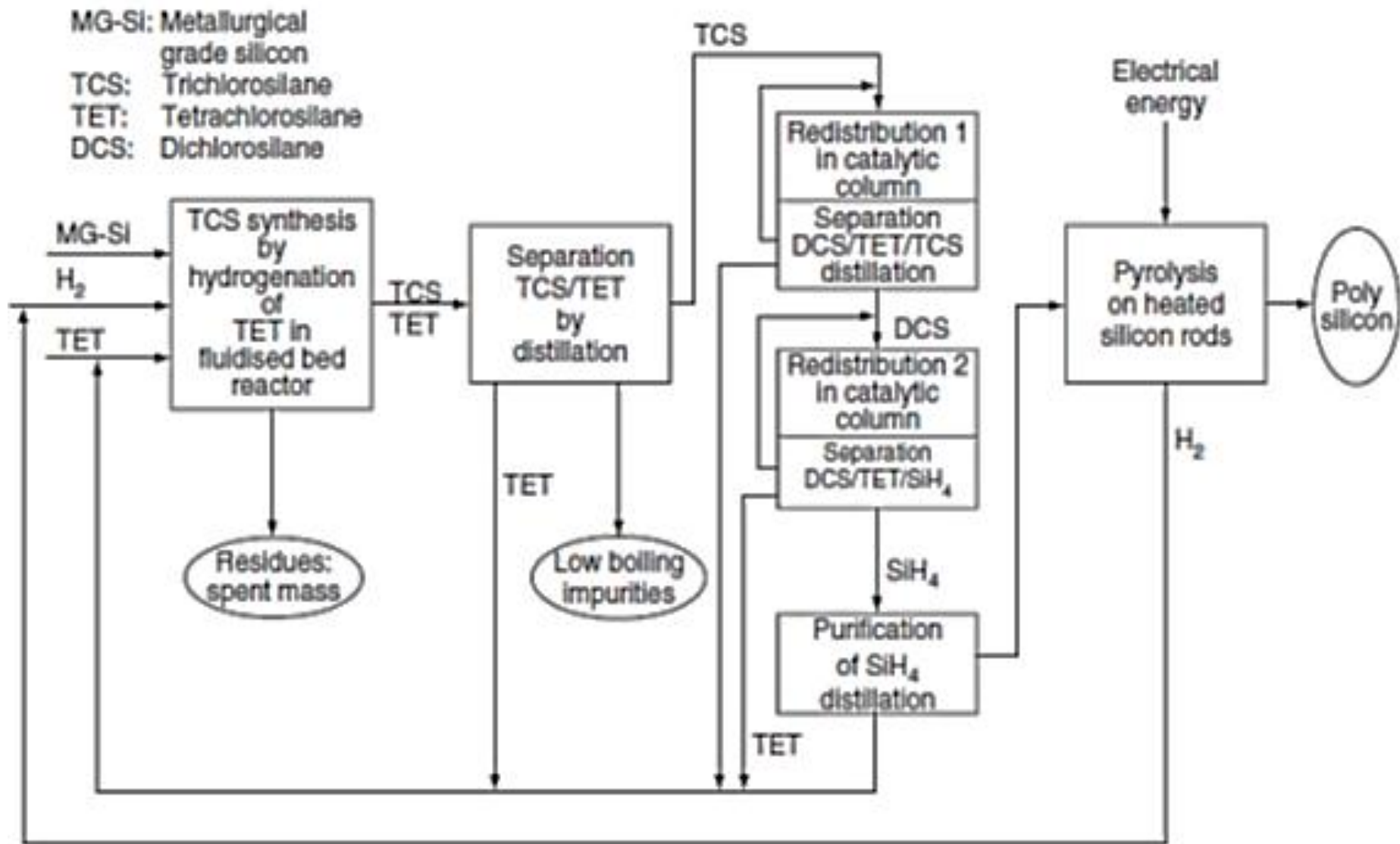


Figure 5.4 A schematic representation of the Union Carbide Polysilicon process

السيلان SiH_4 يتم تنقيته بعملية تقطير ثم يخضع إلى تفكك حراري **pyrolyse** على أسلاك سيليكون متعدد البلورات مسخنة حتى **700-800** درجة مئوية ما ينتج السيليكون (EGS) متعدد البلورات على القضبان المسخنة من السيليكون مركبة داخل غرفة مفاعل من الفولاذ أو معدن حسب التفاعل : $\text{SiH}_4 = 2\text{H}_2 + \text{Si}$.

مع إعادة تدوير الهيدروجين نحو مفاعل الهدرجة . المادة الخام الوحيدة المطلوبة هي سيليكون معدني على شكل حبيبات (مسحوق) يستعمل داخل المفاعل المميع .

التفاعلات الحاضرة تعطي كميات قليلة من النواتج المطلوبة و كل تفاعل يتطلب عملية تقطير بعده و SiHCl_3 و SiCl_4 التي تتوسط هذه العمليات يتم إعادة تدويرها و تنقيتها عدة مرات قبل التحول النهائي لشكل السيلان SiH_4 النتيجة هي درجة نقاوة عالية لـ SiH_4 و بالتالي للسيليكون متعدد البلورات المتوضع.

السيليكون EGS المتشكل يحتوي بشكل ملحوظ على مستويات منخفضة من شوائب البور مقارنة مع EGS المحضر من تفكك SiHCl_3 حسب آلية Seimens .

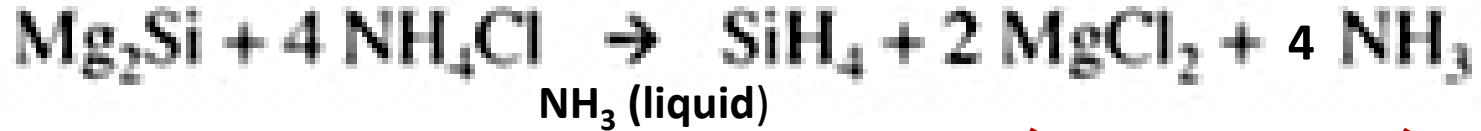
كذلك السيليكون EGS المحضر من تفكك SiH_4 يحتوي على مستويات منخفضة من شوائب المعادن الانتقالية (الحديد ، النيكل ، النحاس ، المنغنيز ، الكروم ... الخ) التي يمكن أن تأتي من حاوية المفاعل لأن تفكك SiH_4 لا يسبب أي مشكل تآكل قد تسببه الهاليدات (كالمركبات الكلورية -تحتوي الكلور) .

نقطة أخرى إيجابية تتمثل في استعمال SiH_4 ما يعني أن التفكك الحراري يحدث في درجات حرارة منخفضة مثلا 800°C و التفكك يحدث بشكل كامل و مردود التحول إلى SiH_4 عالي و كذلك مردود توضع poly-Si و ليس هناك تشكل لمركبات تعمل على تآكل طبقة Si المتوضعة . و تسمح الطريقة بالحصول على قضبان من السيليكون متعدد البلورات أسطوانية الشكل و طويلة ذات قطر عريض و منتظمة السمك و كثيفة خالية من الفجوات . و هي مناسبة لصناعة السيليكون أحادي البلور عبر طريقة المنطقة المعلقة . $\text{floating zone (FZ)}$ الجانب السلبي في العملية القائمة على استخدام SiH_4 هي تكلفة الجزيئات الطيارة بسبب المراحل الإضافية المطلوبة لتحويل SiHCl_3 إلى SiH_4 . كذلك يجب إعادة تدوير SiCl_4 لأن التفاعلات الكيماوية تعطي كمية قليلة من SiH_4 و من التفكك المتجانس لـ SiH_4 إلى سيليكون متعدد البلورات يجب تجنب تشكل مسحوق أو غبار سيليكون و ذلك عبر تبريد الجدران الداخلية لغرفة المفاعل و تركيز التسخين على قضبان التوضع. و التبريد الفعال يعني إستهلاك مزيد من الطاقة في عملية التبريد.

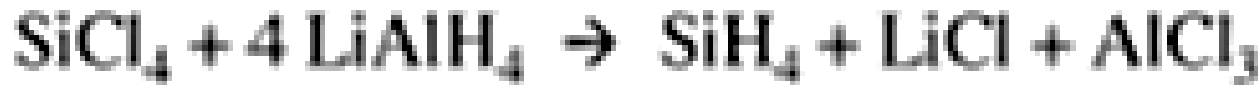
ملخص تقنية أحادي السيلان: يتم تحضير المركب الوسيطي SiH_4 من خلال تفاعلات وسيطية
مثلا مفاعلة مسحوق السيليكون المعدني مع المغنيزيوم عند 500°C في وسط هيدروجين
لتشكيل سيليسيد المغنيزيوم (Magnesium silicide: Mg_2Si)

ملاحظة : انطلاقا من المواد الاولية المتمثلة في SiO_2 و المغنيزيوم (بكميات إضافية) يمكن
بداية استخلاص السيليكون المعدني ثم تحضير Mg_2Si

ثم يتفاعل Mg_2Si مع كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl في محلول النشادر في درجة
حرارة أقل من 0°C ليعطي SiH_4 حسب التفاعل :



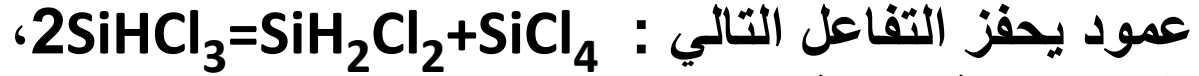
ملاحظة : هذا التفاعل مناسب في خفض مستوى شوائب البور ،
طريقة أخرى لتحضير SiH_4 تتضمن الإرجاع الكيماوي لـ SiCl_4 بهيدريد
الليثيوم أو بهيدريد الألمنيوم مع الليثيوم حسب التفاعلات



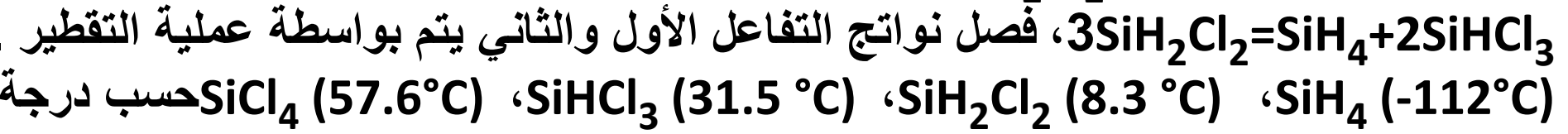
طريقة أخرى تتم هدرجة Hydrogenation رباعي كلوروسيلان SiCl_4 / TET في وسط السيليكون المعدني داخل مفاعل مميع تبعا للتفاعل



يتم فصل TCS/SiHCl_3 بالتقطير فيما SiCl_4 الذي لم يتفاعل يتم إعادة تدويره نحو مفاعل الهدرجة . SiHCl_3 النقي يتم توزيعه عبر مرحلتين في المرحلة الأولى يتم توزيعه داخل



عمود يحفز التفاعل التالي :
في المرحلة الثانية توزيع SiH_2Cl_2 داخل العمود يحفز التفاعل التالي :



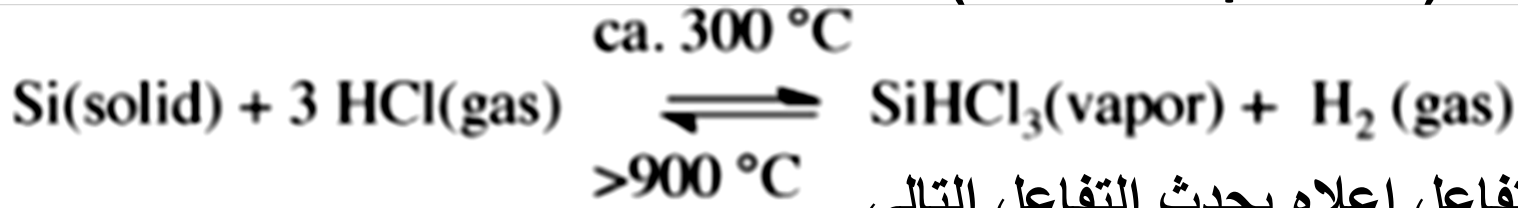
غليان كل مركب . كذلك



SiCl_4 و SiHCl_3 يتم إعادة تدويرها نحو مفاعل الهدرجة و مرحلة التوزيع الأولى على التوالي حسب المخطط السابق

السيلان SiH_4 يتم تنقيته بعملية تقطير ثم يخضع إلى تفكك حراري pyrolyse على أسلاك سيليكون متعدد البلورات مسخنة حتى 700-800 درجة مئوية ما ينتج السيليكون (EGS) متعدد البلورات على القضبان المسخنة من السيليكون مركبة داخل غرفة مفاعل من الفولاذ أو معدن حسب التفاعل : $\text{SiH}_4 = 2\text{H}_2 + \text{Si}$ مع إعادة تدوير الهيدروجين نحو مفاعل الهدرجة

تذكير بالتفاعلات الحاضرة في تحضير و تنقية المركبات الوسيطة:
آلية الكلوروسيلان (Seimens process)

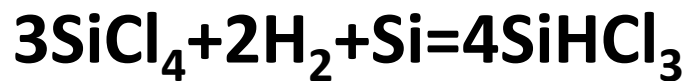


بالموازاة مع التفاعل اعلاه يحدث التفاعل التالي
بنسبة أقل $\text{Si(s)} + 4\text{HCl} = \text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2$ ما ينتج حوالي 85% من TCS حسب
التفاعل الأول و 15% من TET حسب التفاعل الثاني
تشكيل رباعي كلوريد السيليكون (SiCl_4) ينتج كذلك من تفاعل كلوريد الهيدروجين
(HCl) مع (SiHCl_3) تبعاً للتفاعل :
 $\text{HCl} + \text{SiHCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{H}_2$

من أجل رفع مردود طريقة Seimens يتم تحويل SiCl_4 إلى SiHCl_3 عبر
تفاعلات مثل العملية الكيماوية التي هي إرجاع عالي الحرارة بالهيدروجين



أو عبر تفاعل هدرجة (SiCl_4 hydrogenation) وسط سيليكون معدني :



بعد تنقية SiHCl_3 أساسا بواسطة عملية التقطير يتم ادخاله في الحالة الغازية إلى غرفة التوضع المسخنة حيث يعاني داخلها تفككا حراريا و ناتج التفاعلات التالية الحاضرة في غرفة أو مفاعل التوضع هو توضع طبقة نقية من السيليكون EGS



آلية السيلان (أو أحادي السيلان) Silane process: غاز السيلان يتفكك في درجات حرارة أقل من 900°C ليعطي السيليكون و الهيدروجين تبعا للتفاعل



السيلان SiH_4 يتم تنقيته بعملية تقطير ثم يخضع إلى تفكك حراري pyrolyse داخل غرفة التوضع منتجا طبقة نقية من السيليكون EGS

في عملية Union Carbide تتم هدرجة Hydrogenation رباعي كلوروسيلان
TET / SiCl₄ في وسط السيليكون المعدني داخل مفاعل مميع تبعا للتفاعل



يتم فصل TCS/SiHCl₃ بالتقطير فيما SiCl₄ الذي لم يتفاعل يتم إعادة تدويره نحو مفاعل
الهدرجة . SiHCl₃ النقي يتم توزيعه عبر مرحلتين في المرحلة الأولى يتم توزيعه داخل

عمود يحفز التفاعل التالي : $2\text{SiHCl}_3 = \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{SiCl}_4$ ،

في المرحلة الثانية توزيع SiH₂Cl₂ داخل العمود يحفز التفاعل التالي :

$3\text{SiH}_2\text{Cl}_2 = \text{SiH}_4 + 2\text{SiHCl}_3$ ، فصل نواتج التفاعل الأول والثاني يتم بواسطة عملية التقطير

درجة غليان كل مركب .
SiH₄ (-112°C) ، SiH₂Cl₂ (8.3 °C) ، SiHCl₃ (31.5 °C) ، SiCl₄ (57.6°C) حسب



كذلك كل من

SiHCl₃ و SiCl₄ يتم إعادة تدويرها نحو مفاعل الهدرجة و مرحلة التوزيع الأولى

على التوالي. السيلان SiH₄ يتم تنقيته بعملية تقطير ثم يخضع إلى تفكك حراري pyrolyse

داخل غرفة التوضع منتجا طبقة نقية من السيليكون EGS

توضع أو ترسب السيليكون متعدد البلورات في شكل حبيبات

(Granular polysilicon deposition):)

آلية إدخال الإيثيل : The Ethyl Corporation Process

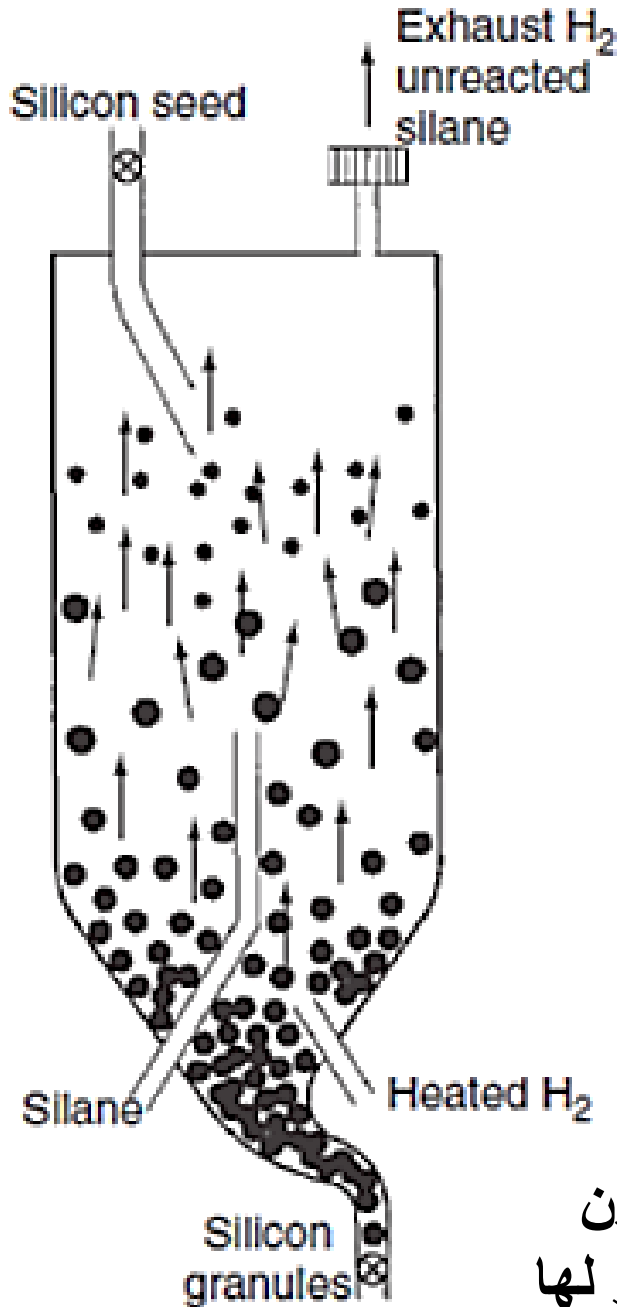
Silane and Fluidised Reactor

كل من طريقة الكلوروسيلان

(Seimens process) و السيلان (Silane process) تنتج قضبان من EGS. في حين هناك اهتمام يركز على إنتاج EGS متعدد البلورات في شكل حبيبات. هذه العملية طورت في خلال السنوات 1980 و تعتمد على تفكك SiH_4 في مفاعل توضع أو ترسب مميح يسمح إنتاج السيليكون EGS متعدد البلورات في شكل حبيبات تتدفق بحرية. لتحقيق هذه العملية لا يتم استعمال قضبان سيليكون داخل مفاعل التوضع ، بل كمساند يتم استعمال حبيبات من السيليكون أيضا نوعية EGS متدفقة داخل مفاعل مميح مدعمة بتيارات غاز السيلان و الهيدروجين كما موضح في الشكل و تتصرف هذه الحبيبات كبذور التبلور التي عليها يترسب السيليكون EGS متعدد البلورات لتشكل جسيمات كروية الشكل متدفقة بحرية داخل المفاعل .

التغيير الأول في هذه العملية مقارنة مع العمليات السابقة هي في عدم استخدام السيليكون المعدني كمادة أولية لإنتاج السيلان SiH_4 . بل استعمال الفلوروسيليكات القلوية **alkaline fluorosilicate (M_2SiF_6)** حيث M يشير إلى عنصر قلوي (معدن من العمود الأول للجدول الدوري، Na, Li) و هي متوفرة صناعيا بشكل واسع و بالتالي المادة الخامة الأولية غير مكلفة . يتم تبخير الفلورو سيليكات للحصول على رباعي فلوريد السيليكون SiF_4 ثم يتم هدرجة SiF_4 إلى أحادي السيلان SiH_4 باستعمال هيدريد معدني مثل هيدريد الألمنيوم

مع الليثيوم (AlLiH_4 أو هيدريد الألمنيوم مع الصوديوم (AlNaH_4 و التفاعلات الحاضرة هي $2\text{H}_2 + \text{M} + \text{Al} = \text{AlMH}_4$ لتحضير الهيدريد المعدني حيث M هو عنصر قلوي Na أو Li . و $\text{SiF}_4 + \text{AlMH}_4 = \text{SiH}_4 + \text{AlMF}_4$ لهدرجة SiF_4 إلى أحادي السيلان SiH_4 . و يبقى الناتج الجانبي AlMF_4 مهما كمصدر للألمنيوم في صناعة الألمنيوم و بالتالي هو ذو قيمة كمنتج قابل للبيع . بعد عملية التقطير ، أحادي السيلان SiH_4 يتفكك حراريا إلى سيليكون متعدد البلورات كما في العمليات السابقة . لكن لتحقيق هذه العملية لا يتم استعمال قضبان سيليكون داخل مفاعل التوضع ، بل كمساند يتم استعمال كرات من السيليكون متحركة داخل مفاعل مميع مدعم بتيارات غاز السيلان و الهيدروجين كما موضح في الشكل

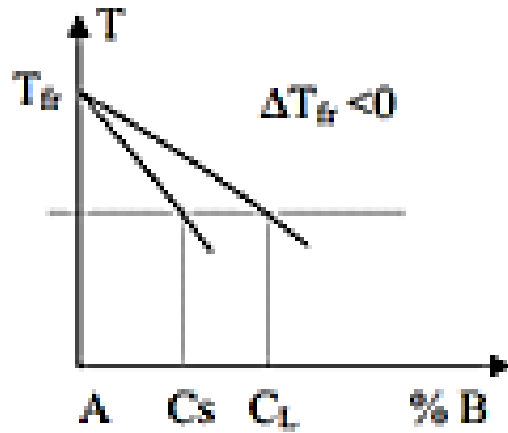


حجم الحبيبات المتشكلة يتراوح قطرها بين 0.1 إلى 1.5 مم بمعدل 0.7 مم . في أحدث طريقة لهذه العملية تتصادم الجسيمات فيما بينها عبر تيار من غاز حامل و إثر هذه التصادمات تتكسر الحبيبات إلى الحجم المطلوب داخل المفاعل. مقارنة مع آلية Siemens هذه الآلية لا تستهلك طاقة كبيرة ، الطاقة المستهلكة تنقص بـ نسبة 80% . لأن تفكك السيلان يحدث في درجات حرارة منخفضة. و لم يعد تحتاج إلى تبريد جدران غرفة المفاعل. و يمكن إنشاء مفاعلات كبيرة تشتغل بشكل مستمر و تخفض تكاليف الصناعة. الناتج الذي يخرج من المفاعل هو جاهز مباشرة للإستعمال لا يحتاج إلى معالجات لاحقة كعمليات السحق و بالتالي تجنب مراحل عمل قد تؤدي إلى تلوث الناتج. ا

لناتج في الأخير هو حبيبات صغيرة من السيليكون متعدد البلورات التي قد تناسب الإستعمال المباشر لها في عدة تطبيقات منها التطبيقات الفوتوفولطائية.

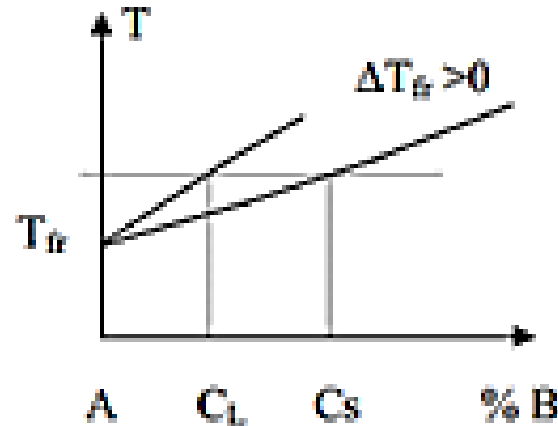
طرق التنقية الفيزيائية

تعتمد هذه الطرق في مبدأها على التجمد انطلاقاً من طور منصهر أو سائل حيث أن تجمد معدن منصهر يؤدي عموماً إلى تغير في توزيع العناصر الشائبة التي يحتويها. نفترض خليط ثنائي من معدنين (A) و (B) ، و نفترض أن إضافة العنصر B تخفض من درجة انصهار المذيب A كما موضح في الشكل (a) المقابل ،



$$k_0 = C_S / C_L < 1$$

a) Impureté directe



$$k_0 = C_S / C_L > 1$$

b) Impureté inverse

Figure 1.2 : Formes schématiques des diagrammes d'équilibres binaires au voisinage du solvant pur A. a) : élément abaissant la température de fusion du solvant A ; b) : élément élevant la température de fusion du solvant A

مخطط الاتزان يظهر أنه يوجد فرق في ذوبانية المكون B بين الطور الصلب و السائل. عندما نخفض في درجة حرارة الخليط المنصهر الذي يحتوي على تركيز CL للشوائب B ، فإن أول بلور يظهر له تركيبة مختلفة عن الطور السائل. ، في حالة الشكل (a) ، تركيز الشوائب B في الطور الصلب هو Cs أقل من تركيزها CL في الخليط الابتدائي . هذا الفرق في التراكيز يسمح بتعريف معامل الفصل للعنصر B في العنصر A : $k_0 = CS/CL$.

$k_0 < 1$: إذا كانت $(\Delta T_{fr} = T - T_{fr} < 0)$ ، في هذه الحالة تمر الشوائب من الطور الصلب نحو الطور السائل (شوائب مباشرة)

$k_0 > 1$: إذا كانت $(\Delta T_{fr} = T - T_{fr} > 0)$ في هذه الحالة تمر الشوائب من الطور السائل نحو الطور الصلب (شوائب معكوسة) . k_0 يشتق مباشرة من مخطط الاتزان (A-B) و يسمى معامل الفصل عند الاتزان.

توزيع الشوائب بين الطور الصلب و السائل يتم استغلالها في تقنيات التنقية الفيزيائية مثل تقنية التجمد المتدرج الموجه ، التبلور المجزأ و تقنية المنطقة الذائبة .

تقنية التنقية بالتجمد المتدرج الموجه :

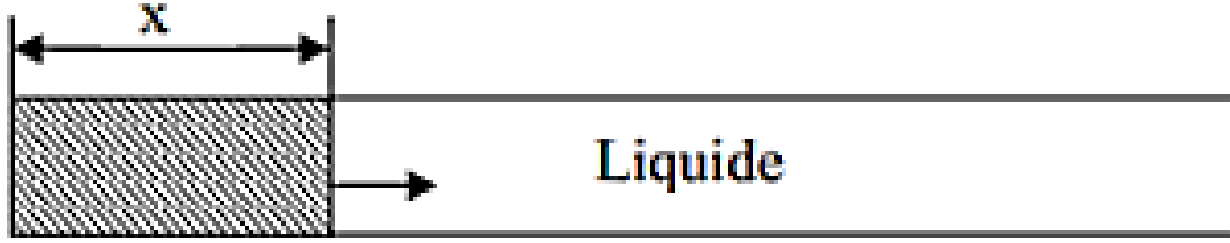


Figure 1.3: Schéma de la solidification progressive dirigée

يقتضي المبدأ على حمل قضيب معدني يحتوي على تركيز منتظم من الشوائب المذابة (التي تخفض من درجة انصهاره $k < 1$) إلى درجة حرارة أعلى من درجة الانصهار ، ثم إخراج ببطء من الفرن القالب الذي يحتوي هذا المعدن المذاب من جهة الطرف الأيسر (أنظر الشكل أسفله) ، القضيب المذاب سوف يخضع إلى عملية تجمد متدرج و التي تبدأ من طرف القضيب و أول قطعة من الطور الصلب سوف تكون أكثر نقاوة من السائل الذي تجمدت انطلاقاً منه . القطع الصلبة التالية سوف تكون أقل نقاوة و الشوائب سوف تتجمع نحو الطرف الأيمن للقضيب . القضيب المتحصل عليه بعد التجمد المتدرج سوف يكون أكثر نقاوة من القضيب الابتدائي على مدى معين . يمكن تحسين درجة النقاوة باقتطاع القطعة الأكثر نقاوة من القضيب ثم إخضاعها من جديد إلى مرحلة تجمد متدرج موجه . بإعادة هذه العملية عدة مرات يمكن أن نحصل على تنقية فائقة الدرجة . من مساوئ هذه الطريقة أن كمية المعدن المنقى تنقص في كل عملية تنقية و من جهة ثانية هناك هدر في كل مرة لجزء من نتائج العملية السابقة .

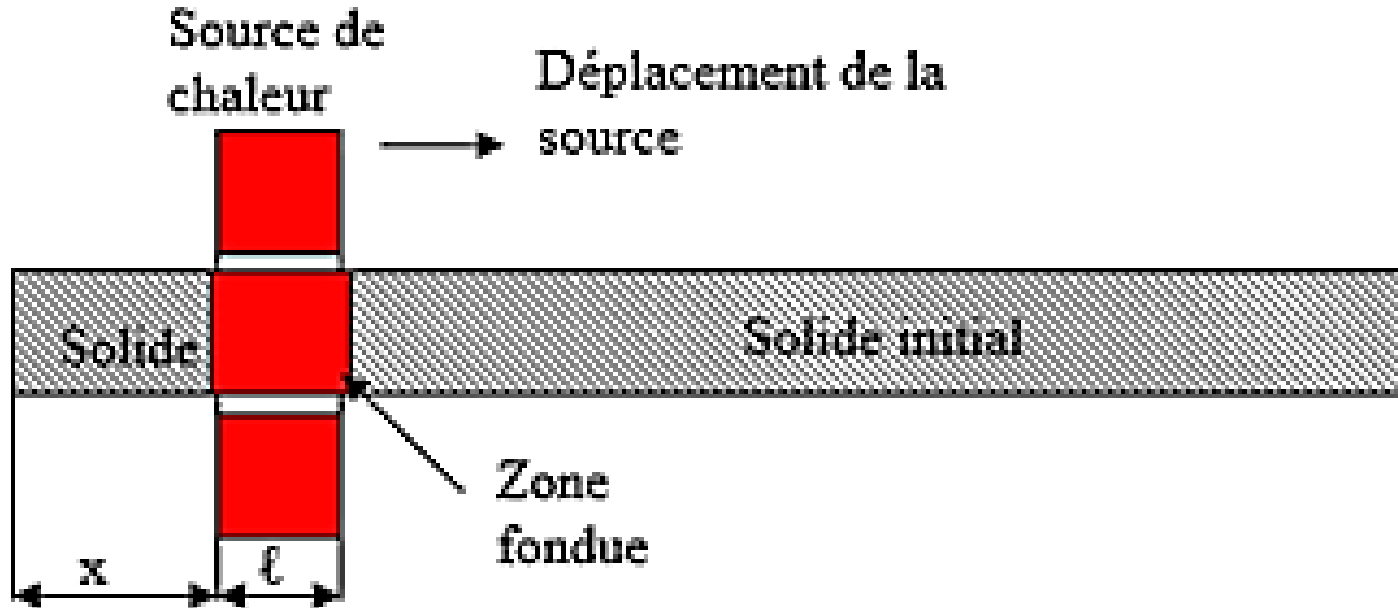


Figure 1.4 : Schéma de zone fondue pour une seule source

تقتضي هذه التقنية إذابة منطقة محدودة من قضيب معدني ممتد الطول و نقل هذه المنطقة الذائبة من طرف القضيب إلى طرفه الآخر. يمكن ضرب مثال لقضيب من السيليسيوم يحتوي على تركيز Co منتظم و ضعيف من الشوائب. على يسار القضيب نضع منبع حراري أنبوبي (أو أسطوانتي) الشكل وظيفته صهر منطقة صغيرة طولها l . المرحلة التالية تتمثل في نقل ببطء هذا المنبع الحراري على طول القضيب. القسم الأيسر من القضيب يتجمد بتركيز من

الشوائب يكون أقل من التركيز الابتدائي. مع انتقال المنطقة الذائبة نحو اليمين ، تتجمد المادة ملقية في المنطقة الذائبة الكميات الفائضة من الشوائب . تركيز الشوائب في المنطقة الذائبة يرتفع و بالتالي فإن المنطقة التالية التي تتجمد سوف تحتوي على تركيز شوائب أكبر من المنطقة التي تسبقها و هكذا.

في الأخير ، تصل التراكيز إلى نظام مستقر تكون فيه تراكيز الشوائب في الطور الجامد الذي أمام المنطقة الذائبة و الطور الذي تجمد توا ورائها متساوية . الفعل العكسي يحدث من أجل عناصر أو شوائب ترفع من درجة انصهار الخليط الثنائي (مذيب - مذاب) ($k_0 > 1$). تعتبر هذه التقنية مربحة (مقارنة بالتقنية الأولى) و هي من أكثر الطرق المستعملة في عملية التنقية. فعالية هذه العملية مرتبطة أو مشروطة بمعامل الفصل الفعلي k ، سرعة نقل المنبع الحراري و طول المنطقة الذائبة. بصفة عامة كل طريقة تنقية محدودة بعوامل مرتبطة بمبدئها نفسه. في حالة تقنية المنطقة الذائبة مثلا النتيجة النهائية سوف ترتبط بعاملين أساسيين :

- درجة نقاوة المعدن الابتدائي. في شروط معالجة محددة ، المنطقة الذائبة تسمح بالوصول من أجل كل نوع من الشوائب، إلى معامل تنقية معين (النسبة بين التركيز النهائي و التركيز الابتدائي) ، النتيجة تكون أحسن كلما كان المعدن الابتدائي أنقى.
- تواجد شوائب التي معامل فصلها بين الطور الصلب و السائل هو قريب من الوحدة. هنا تكون فعالية المعالجة ضعيفة من أجل عناصر (شوائب) كهذه و يجب إذن اختيار معدن ابتدائي يحتوي خصوصا كميات قليلة من شوائب من هذا النوع.

عملية التنقية التجارية بالمنطقة الذائبة تستند على تكرار عملية التنقية العنصرية بالمنطقة الذائبة عدة مرات و بالتالي تكلفة الحصول على مادة نقية ترتفع بشكل معتبر. هناك صنف من هذه التقنيات يسمح بتسريع عملية التنقية . عمليا تستخدم عدة منابع حرارية على التسلسل و بالتالي المسافة التي يقطعها كل منبع حراري تقل بشكل معتبر حسب عدد الأفران المستخدمة (أنظر الشكل أسفله)

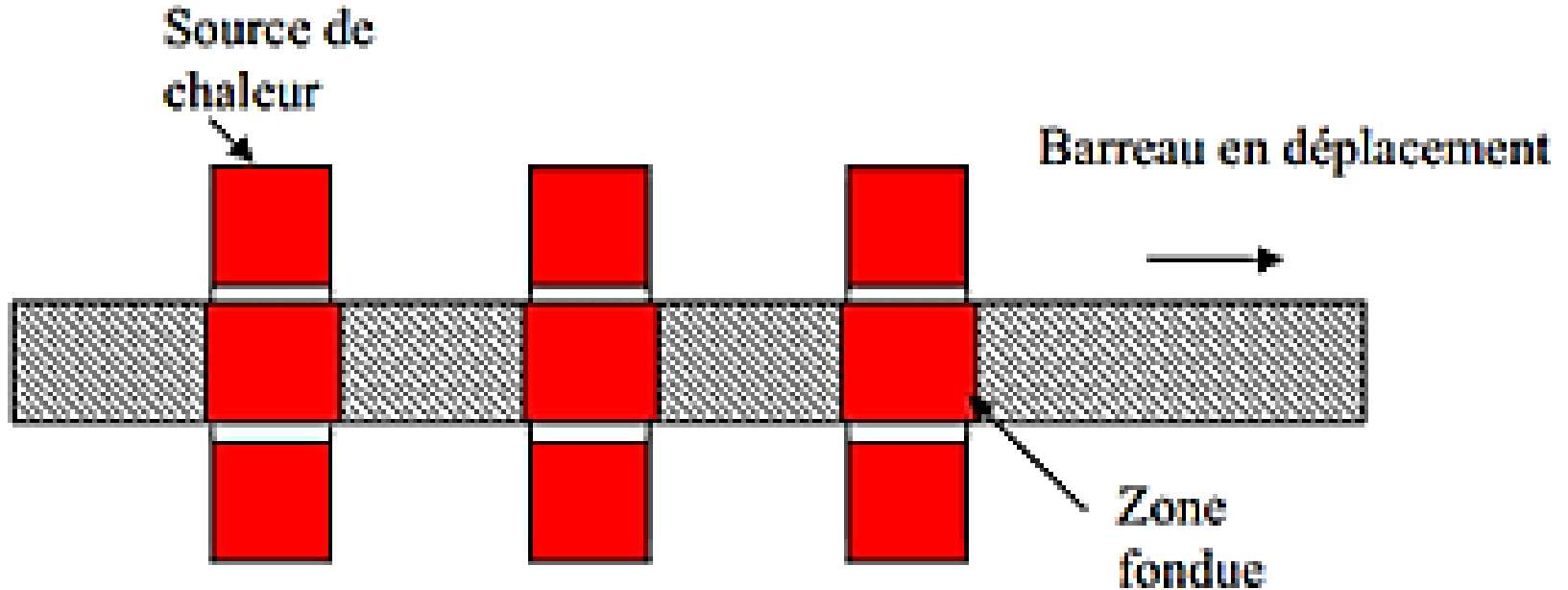


Figure 1.5: zone refining multi-sources

الفصل الثاني : طرق تنمية أحادي بلور - مثال السيليكون و GaAs

طرق تنمية أحادي بلور

طرق تنمية عينات أحادي بلور رقيقة
(طبقات رقيقة- Couches minces)

طرق تنمية عينات أحادي بلور سميكة
Echantillons massifs

طريقة CVD: التوضع الكيماوي انطلاقا
من طور غازي
Chemical vapor deposition

طرق تنمية داخل قالب: طريقة بردجمان
العمودية و الأفقية - طريقة المنطقة الذائبة
الأفقية و العمودية

طريقة الرش المهبطي : Sputtering

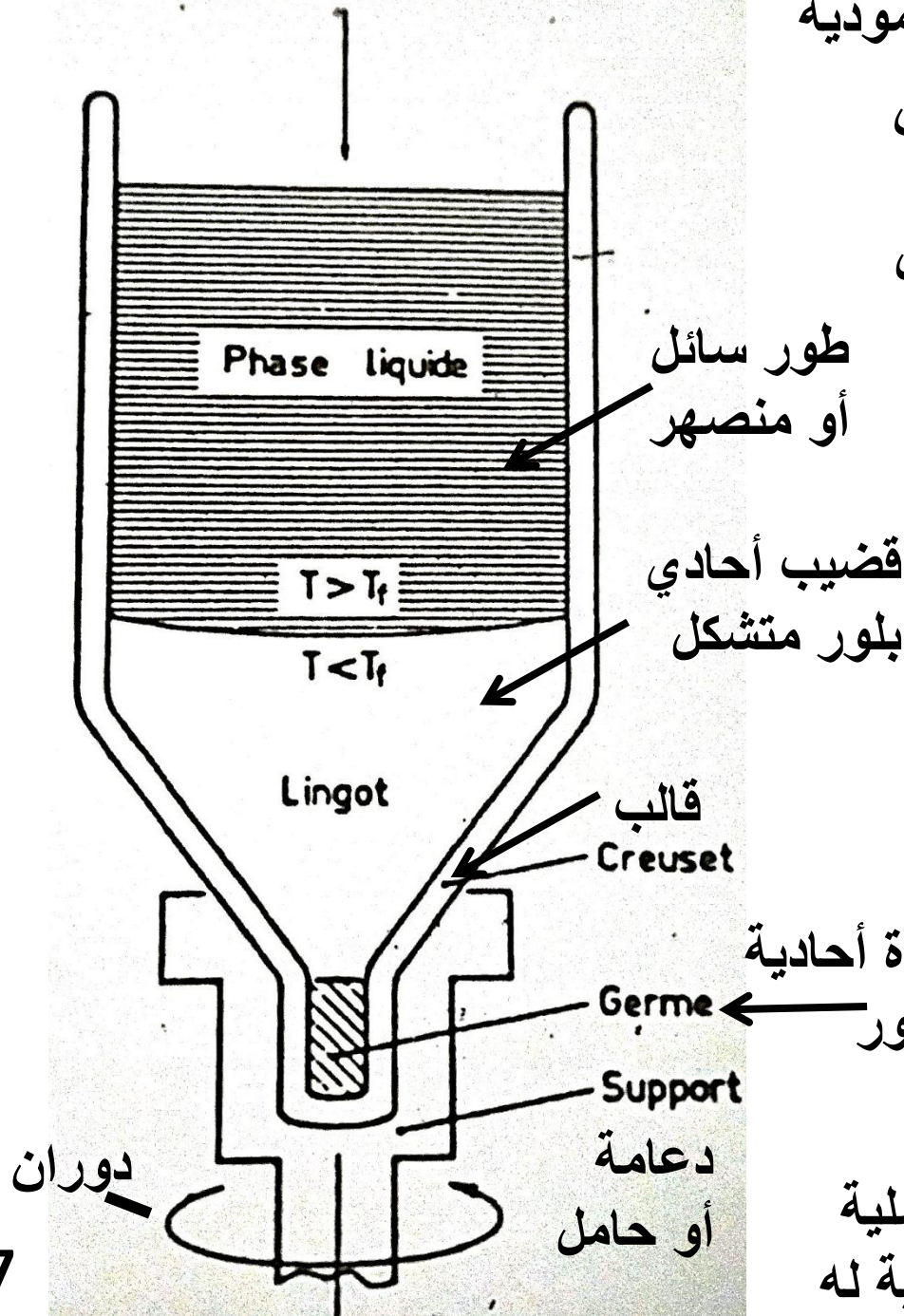
طرق تنمية انطلاقا من قالب: طريقة السحب
Czochralski (CZ) - طريقة السحب على شكل
شرائط

طريقة التبخير في الفراغ: Vacuum
evaporation

طريقة القذف بحزمة جزيئية: MBE
Molecular beam epitaxy

طرق تنمية دون قالب: طريقة المنطقة الذائبة
المعلقة (Float Zone - FZ)

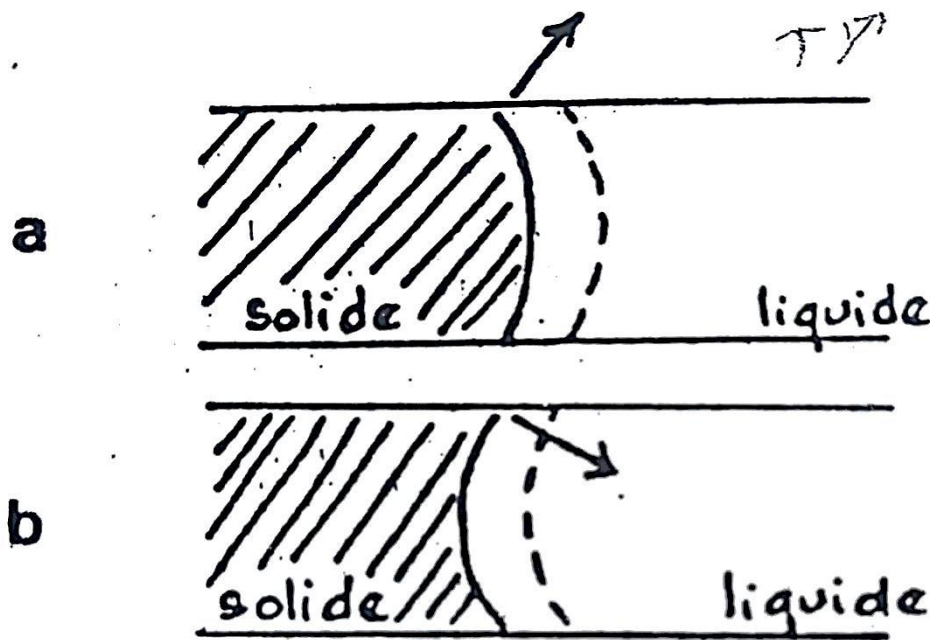
طريقة Bridgman-Stockbarger العمودية



نضع قضيب متعدد البلورات داخل قالب من الغرافيت بهذا القالب نهاية مدببة فيها بذرة أحادية البلور . نصهر القضيب بالكامل إلى درجة حرارة أعلى من درجة حرارة انصهاره $T > T_f$ بواسطة فرن متحرك يصهر القضيب بالكامل إلى طور منصهر يكون في بدايته في تلامس مع البذرة بتحريك الفرن إلى أعلى أو بتحريك القالب نحو الأسفل يبدأ الطور المنصهر الذي يخلفه الفرن وراءه بالتجمد بالتدريج بحيث يتبلور متبعا البنية البلورية للبذرة أحادية البلور و يتشكل بذلك قضيب أحادي بلور بتحريك الفرن إلى أعلى القالب و مع تحريك الفرن نحو الأعلى تهاجر الشوائب نحو أعلى القضيب إذا كان معامل الفصل أقل من الواحد أي عملية تنمية أحادي بلور ترافقها كذلك عملية تنقية له

يمكن لأي شدوذ أو تشوه على مستوى جدار القالب أن يؤدي إلى تكون تنوية مشوشة طفيلية تؤدي إلى ظهور عيوب و تشوهات بلورية في الطور الصلب أحادي البلور المتشكل ، لتجنب حدوث ذلك يتم فرض درجة حرارة اعلى ما يمكن على جدار القالب بحيث أن سطح التماس طور صلب - سائل يكون محدب نحو الطور السائل ، هكذا أي انوية تجمد مشوشة تظهر على جدار القالب لا يمكنها ان تنمو أو تتطور داخل أحادي البلور المتشكل لأن تنمية

و تبلور أحادي البلور تتم باتجاه عمودي على سطح التماس طور صلب - سائل و هذا يعرقل أي تطور لتنوية مشوشة على جدار القالب .



في الحالة العكسية أين تنخفض درجة حرارة جدار القالب يتقعر سطح التماس و يمكن لأي تنوية مشوشة على جدار القالب أن تتطور و تنمو داخل الطور الصلب أحادي البلور المتشكل و تكون تشوهات بلورية على سطح التماس مع القالب.

سطح تماس صلب سائل محدب

fig.

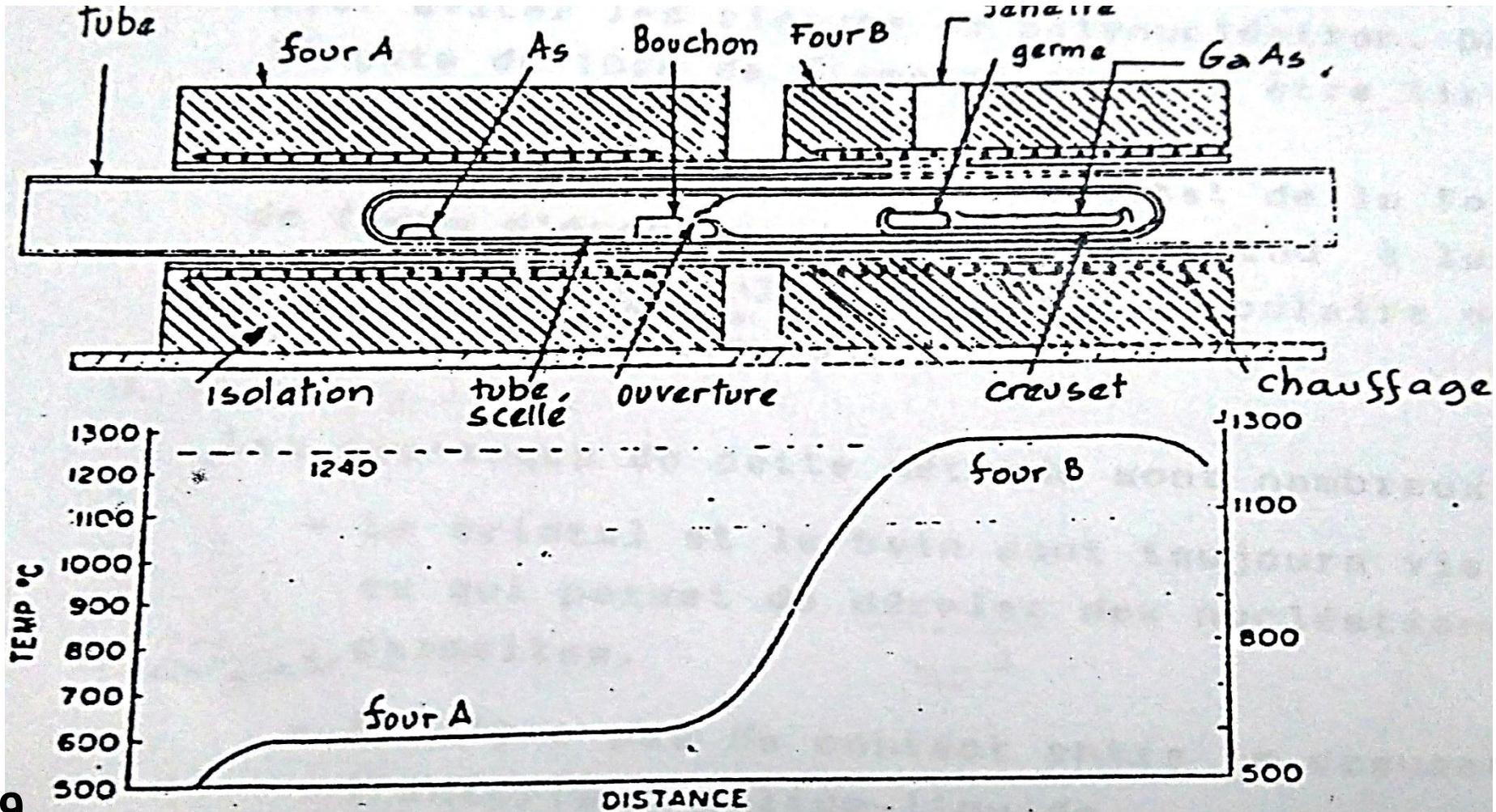
a) Interface convexe

مقعر

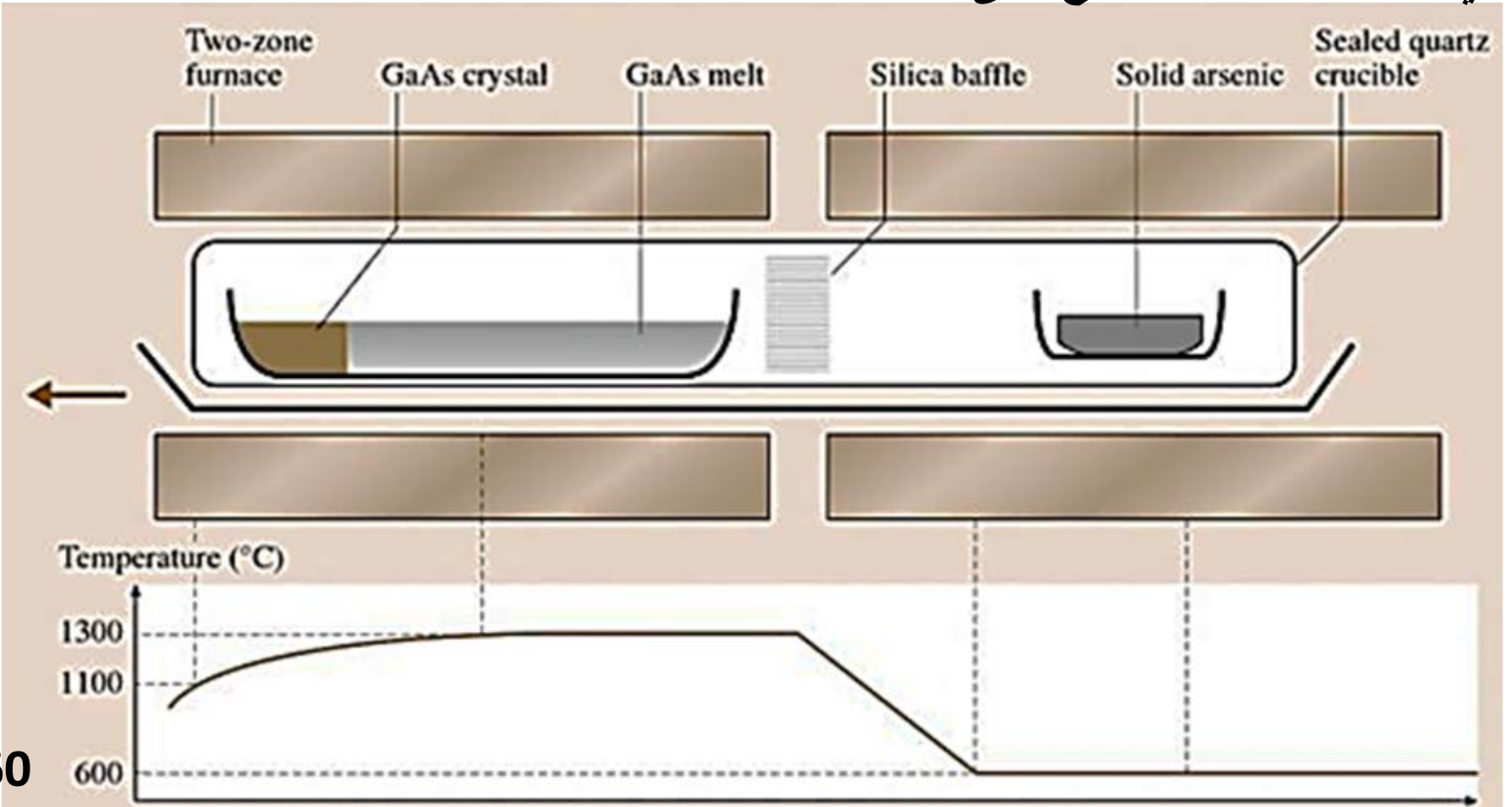
b) Interface concave

طريقة Bridgman-Stockbarger الأفقية

من أجل خفض مستوى التلوث بجدار القالب ، يتم عادة استعمال الجهاز الافقي لطريقة بريدجمان حيث أن فقط جانب من الطور المنصهر و جانب من سطح التلامس طور صلب - سائل يكون في تلامس مع القالب أما الجانب الآخر فيكون في تماس مع الفراغ



كذلك طريقة بيردجمان الأفقية تستعمل في تنمية قضيب أحادي البلور من نصف ناقل مركب مثل الخلائط (III-V) : GaAs ، InP ، GaSb ، أو الخلائط (II-VI) : (ZnSe , CdS,) ، CdTe (أين تكون أحد عناصره طيارة (volatil) و أين يكون استعمال تقنيات أخرى أصعب . تستدعي طريقة بيردجمان الأفقية تسخين المادة غير البلورية في وعاء أفقي فوق درجة انصهارها ثم التبريد بالتدرج انطلاقا من أحد نهايتي القضيب أين تتواجد البذرة أحادية البلور أحادي البلور يتشكل بالتدرج على طول الوعاء .



Material	Melting point (°C)
Ga	29.8
In	156.6
Al	660.4
Sb	630.7
P (red)	416 (sublimes)
As	614 (sublimes)
AlP	> 2000
GaP	1480
InP	1062
AlAs	1740
GaAs	1238
InAs	942
AlSb	1065
GaSb	712
InSb	527

من عناصر الجدول الخامس ، الأرسنيك و الفوسفور عنصران طياران . لا بد من ضغط إضافي على العنصر من المجموعة V أثناء عملية التحضير. من أجل GaAs ، تحضيره يتم تحت ضغط إضافي لـ As.

في طريقة بريدجمان الأفقية، أنبوب الكوارتز المغلق يحتوي على Gallium 7N نقي في طرف منفصل و 6N As نقي في الطرف الآخر. يتم وضع الأنبوب في فرن ذو منطقتين . الأرسنيك يتم حفظه في درجة حرارة بين 600 و 620 °C (ما يعني ضغط 1atm (1,01325 bar) لغاز الأرسنيك) في المنطقة ذات درجة الحرارة المنخفضة. غرفة الكوارتز التي تحتوي الغاليوم تحفظ في درجة حرارة أعلى و هي منطقة درجة حرارة الفرن التي هي أعلى من درجة انصهار GaAs (1238 °C). يتصاعد As في مجال الحرارة 600°C-620°C أي يتحول من الطور الصلب مباشرة إلى الطور الغازي و عبر فتحات الانبوب (مرشح) بين منطقتي الفرن ينتقل غاز الأرسنيك إلى المنطقة الأسخن أين يتفاعل مع الغاليوم المنصهر لتشكيل GaAs المذاب أو المنصهر. المرشح عبارة عن حاجز من السيليكا به تضيقات يتحكم في تدفق الأرسنيك بين المنطقتين. بعد جعل الخليط GaAs المنصهر متجانس (يتطلب ذلك من 12 إلى 24 ساعة)، الطور المذاب يتم تجميده تجميدا متدرجا موجهها بواسطة تحريك قالب بمعدل 1 - 3 mm/h في فرن مع تدرج في درجة الحرارة (قدره 10 - 20 °C/cm) حتى يتحول كل الطور المذاب إلى صلب. بعدما يتجمد كل الخليط GaAs يتم تبريد القضيب ببطء إلى درجة الحرارة الاعتيادية على امتداد فترة قدرها 48 ساعة . 6N (99.9999%) / 7N (99.99999%)

طريقة المنطقة الذائبة:

رأينا هذه التقنية في طرق

التنقية و هي هنا تتبع

نفس المبدأ و الهدف منها

تتمية أحادي بلور إنطلاقا

من قضيب متعدد البلورات

يمكن أن تكون هذه الطريقة

أفقية أو عمودية

حيث نضع قضيب متعدد البلورات

داخل قالب به نهاية مديبة

تحتوي البذرة أحادية البلور

بواسطة فرن متحرك نكون منطقة

ذائبة مباشرة على مستوى التماس بين البذرة و القضيب متعدد البلورات . بتحريك الفرن نحو

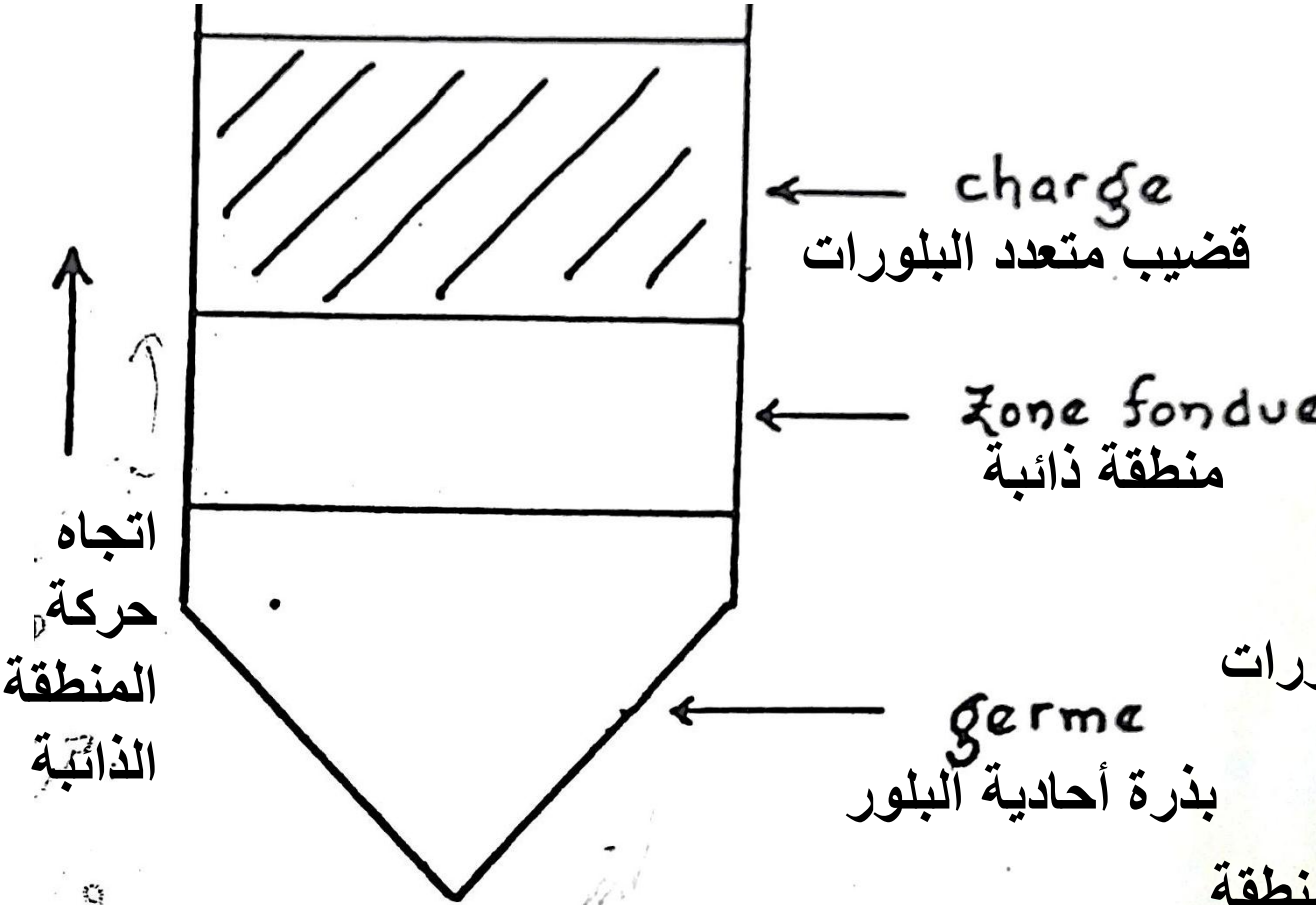
الأعلى تتحرك معه المنطقة الذائبة نحو الأعلى، و هكذا المنطقة المتجمدة مباشرة تحت

المنطقة الذائبة سوف تتبع البنية البلورية للبذرة أحادية البلور و هكذا يرفع المنطقة الذائبة

نحو الأعلى يكون كل الجزء من القضيب تحتها قد تجمد تبعا لبنية أحادية البلور و هكذا نحصل

في النهاية على قضيب أحادي البلور قد يخضع في نفس الوقت لعملية تنقية إذا كان معامل

فصل الشوائب يسمح بذلك ($k_0 < 1$)



63

طرق تنمية انطلاقاً من قالب: طريقة السحب (CZ) Czochralski

تقتضي هذه الطريقة تذويب القضيب متعدد البلورات داخل قالب من غرافيت ثم ننقع فيه بذرة أحادية البلور من نفس مادة الطور المنصهر. جزء من البذرة سوف يذوب و يلتصق بالطور المنصهر عندما نسحب البذرة ببطئ شديد نحو الأعلى أين المنطقة تكون أبرد

و مع حركة تدويرية تسمح كذلك بتوزيع متجانس للطور المنصهر فإن الجزء المنصهر منها سوف يرتفع نحو الأعلى إلى المنطقة الأبرد ساحبا معه جزء من الطور المنصهر و سرعان ما يتجمد جزء الطور المنصهر الملتصق بالبذرة متبعاً نفس البنية البلورية للبذرة. بسحب البذرة أكثر فأكثر نحو الأعلى يزداد حجم القضيب المتجمد أسفلها متبعاً

بنية أحادي بلور و يمكن التحكم في شكل القضيب و حجمه و قطره من خلال سرعة السحب و الدوران ، يمكن وضع المجموعة قالب - بذرة داخل غرفة شفافة من الكوارتز لخفض معدلات التلوث و كذلك لمتابعة عملية التبلور بشكل مرئي بهدف ملاحظة أي تنوية مشوشة و كذا عدم ملامسة الطور المتجمد للقالب يخفض من مستويات التلوث.

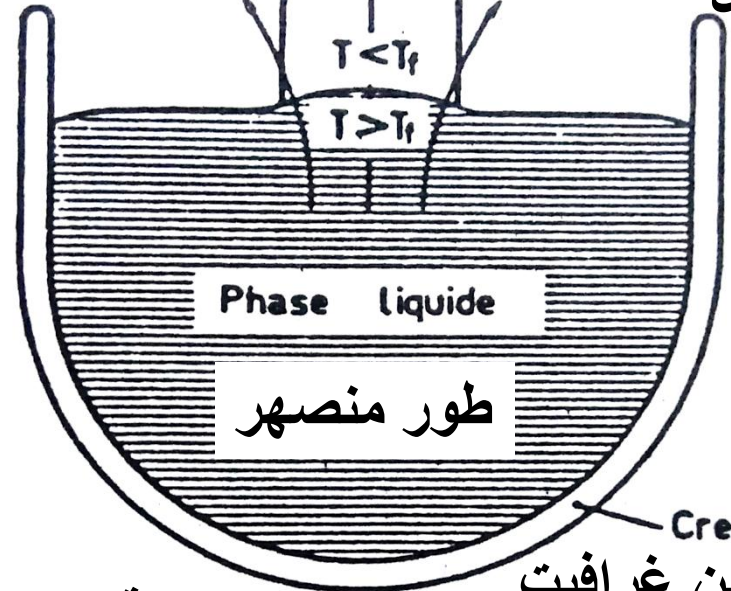
عمود دوران

جذع السحب

Mandrin
Germe
Lingot

بذرة أحادية البلور
قضيب أحادية البلور

متشكل



قالب من غرافيت

يمكن وضع المجموعة قالب - بذرة داخل غرفة شفافة من الكوارتز لخفض معدلات التلوث و كذلك لمتابعة عملية التبلور بشكل مرئي بهدف ملاحظة أي تنوية مشوشة و كذا عدم ملامسة الطور المتجمد للقالب يخفض من مستويات التلوث.

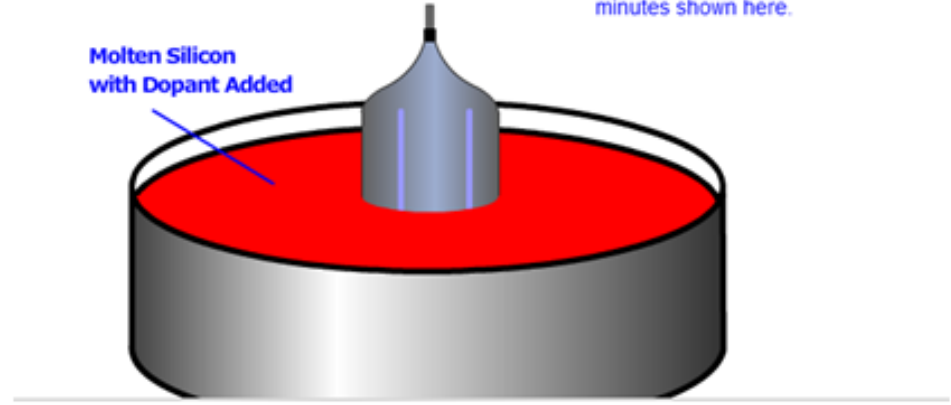


The growing crystal rejects impurities in favour of silicon atoms.

By carefully controlling the temperature and the rate of pull it is possible to grow large ingots of single crystal material. Rotating the ingot produces a round shape.

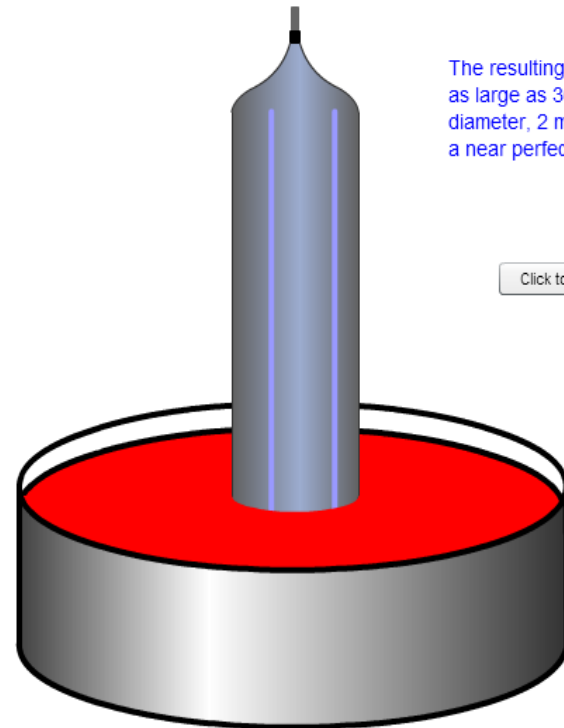
Growth takes a number of hours rather than the few minutes shown here.

Molten Silicon with Dopant Added



The resulting ingot may be as large as 300mm in diameter, 2 meters long, and a near perfect single crystal.

[Click to Repeat](#)



طرق السحب على شكل شرائط:

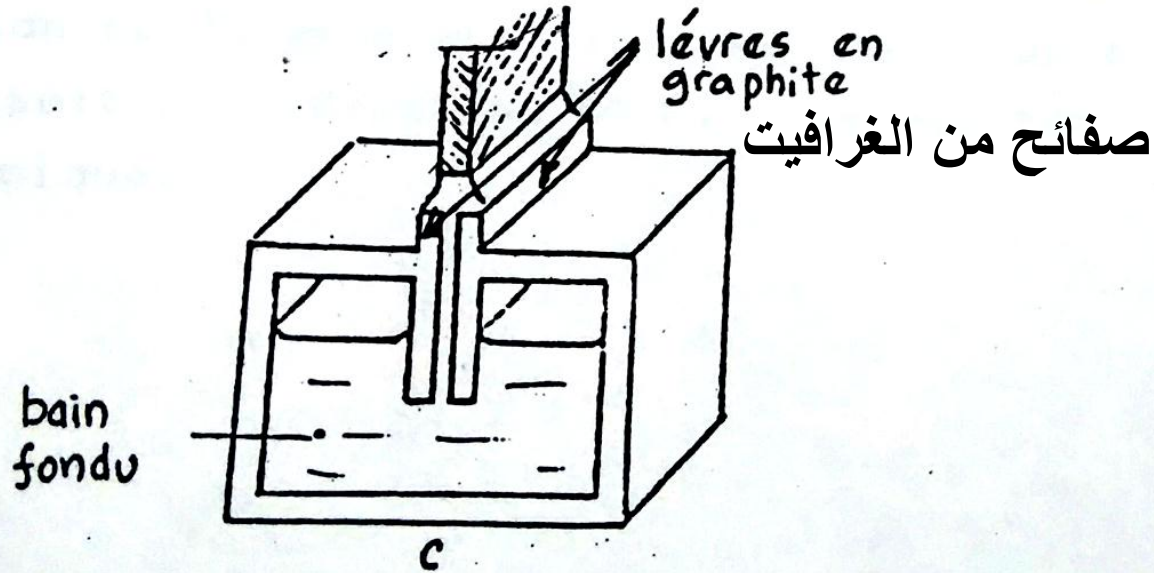
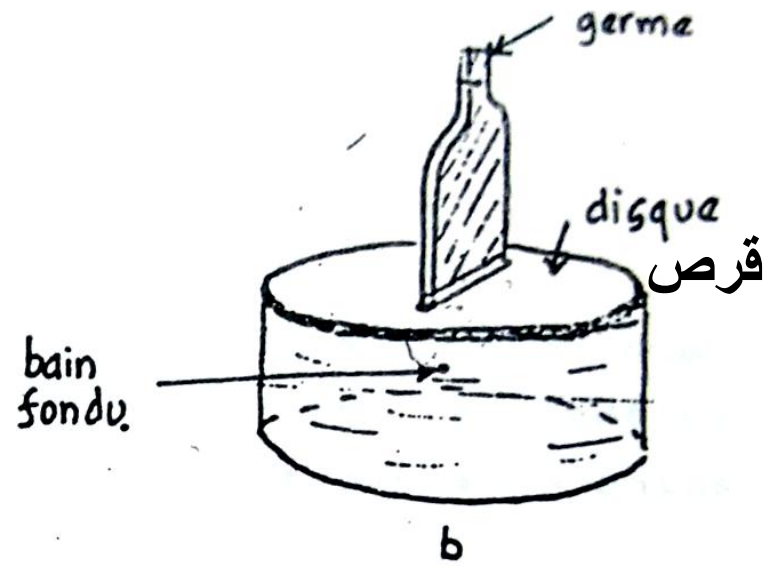
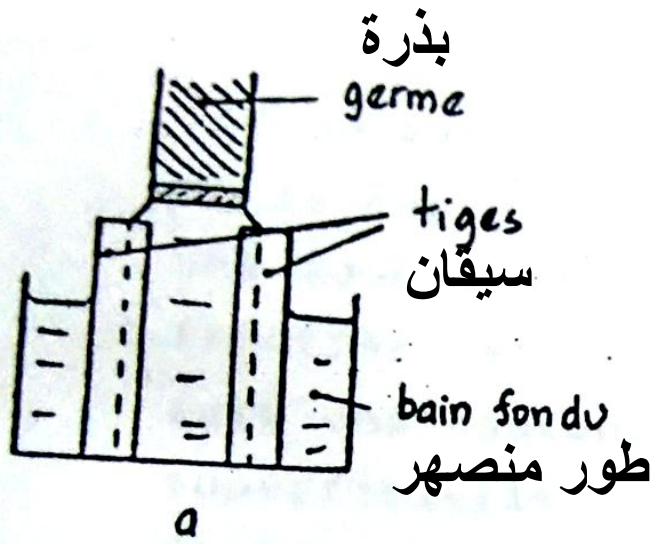


fig. 31 : Tirage en bande a/ STEPANOV B/ BRUSSOT C/ TYCO

من أجل بعض التطبيقات مثلا كالبطاريات من الضروري الحصول على أحادي بلور على شكل صفائح ، يمكن الحصول على صفائح من خلال نشر القضيب أحادي البلور لكن يمكن أن يكون هناك ضياع في المادة بسبب التقطيع ، لذلك طورت طرق تعمل على سحب أحادي بلور مباشرة على شكل صفيحة و هذه الطرق هي :

طريقة Stepanov : يتم غمر ساقين معدنيتين بينهما أخدود في القالب الذي فيه الطور المنصهر و الطور المنصهر يتدفق في ذلك الأخدود بين الساقين و يتم نقع بذرة أحادية البلور على شكل صفيحة داخل ذلك الأخدود بين الساقين و سحبها بالتدرج نحو الأعلى فيعلق بها الطور المنصهر و يسحب تدريجيا نحو الأعلى الى المنطقة الأبرد اين يتجمد على شكل صفيحة سمكها هو نفس سمك كل من البذرة أحادية البلور و كذا سمك الأخدود بين الساقين

طريقة Brussot: القالب الذي به الطور المنصهر يتم غلقه بقرص به شق يتم من خلاله ادخال صفيحة البذرة أحادية البلور و نقعها بالطور المنصهر ثم السحب نحو الأعلى فيتم بذلك سحب الجزء من الطور المنصهر العالق بالبذرة و الذي سرعان ما يتجمد متبعا للبنية البلورية للبذرة و بالسحب التدريجي للجزء المتجمد نحصل في الاخير على صفيحة أحادية البلور.

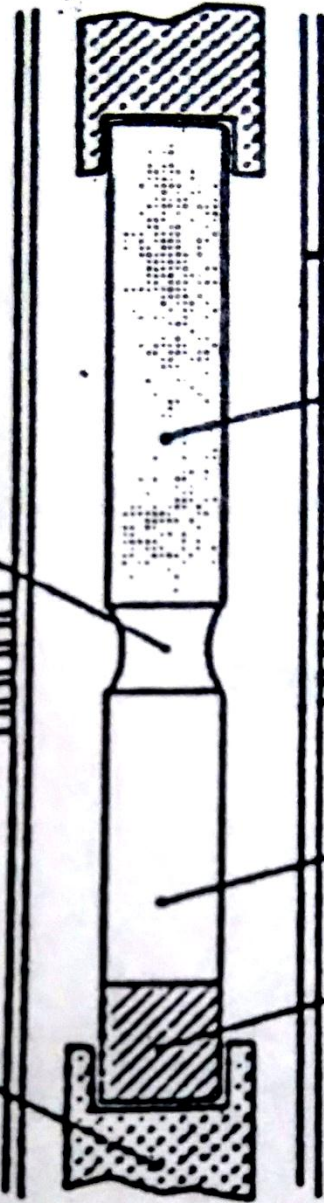
طريقة Tyco: القالب له شكل خاص كما موضح في الشكل السابق و يتم ادخال البذرة عبر الشق العلوي للقالب ثم مجددا سحبها ببطئ فنسحب في النهاية صفيحة رقيقة أحادية البلور لها نفس سمك الشق.

طرق تنمية دون قالب: الشائعة هي طريقة المنطقة الذائبة المعلقة (Float Zone -FZ)

Sens de
déplacement
de la zone

Zone
fondue
منطقة
ذائبة

Support
دعامة



غرفة من الكوارتز
مفرغة من الهواء

Enceinte

Polycrystal

القضيب الابتدائي
متعدد البلورات

Chauffage
h.f.

تسخين
باحت عالي التردد

Monocrystal

القضيب المتشكل
أحادي البلور

Germe
البذرة

دعامة توضع في نهايتها السفلى

البذرة أحادية البلور التي يعلوها
مباشرة القضيب متعدد البلورات
الذي طرفه العلوي يكون مثبت

في اعلى الدعامة ثم نصهر

المنطقة الذائبة بالفرن المتحرك
بحيث في البداية تتشكل المنطقة
الذائبة في جزء القضيب متعدد

البلورات الذي يعلو البذرة مباشرة تسخين
ثم نحرك الفرن نحو الاعلى
فتتحرك معه المنطقة الذائبة بحيث

الجزء اسفل المنطقة الذائبة يتجمد
متبعا بنية البذرة أحادية البلور.

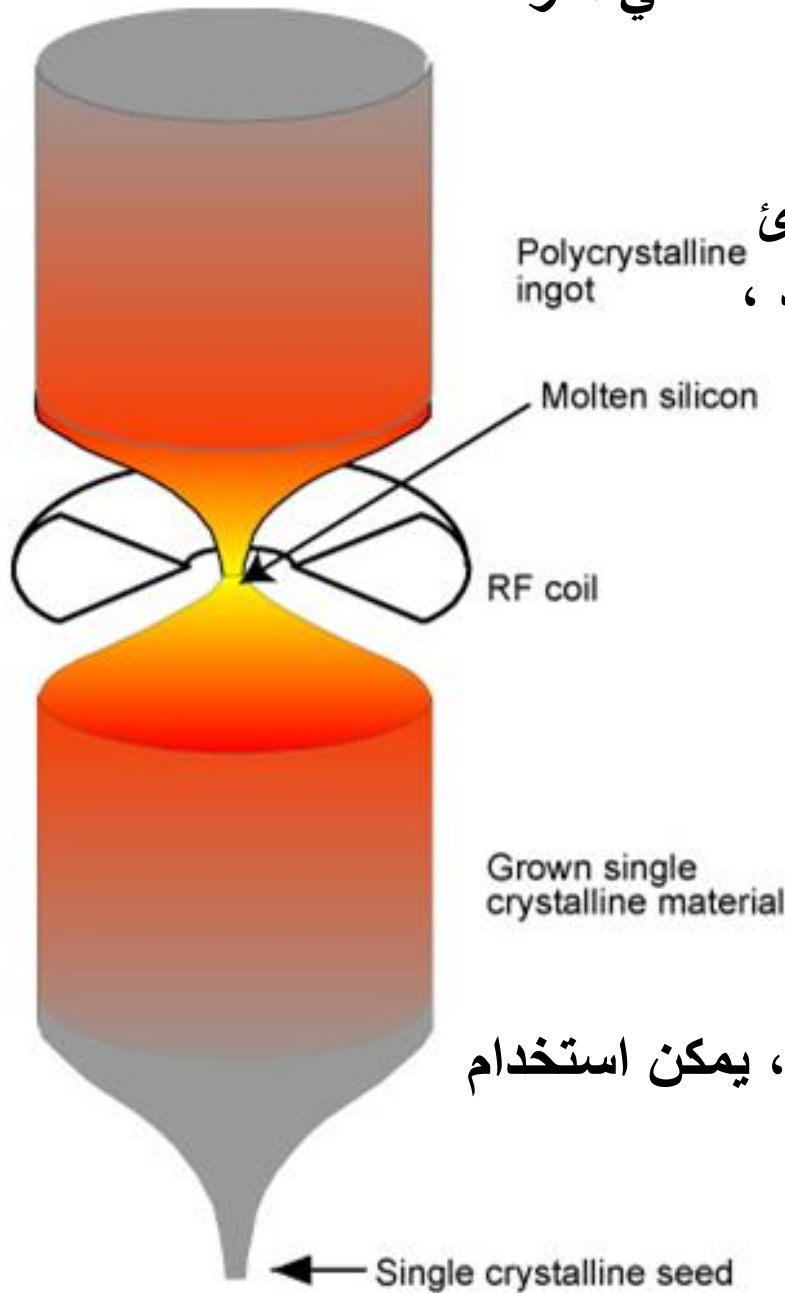
العينات المحضرة بهذه الطريقة على
درجة عالية من النقاوة لأن لا وجود
للقالب الذي قد يكون مصدر للتلوث

لكنها طريقة مكلفة مقارنة مع طرق السحب

تسخين المنطقة الذائبة قد يكون بفعل جول أو بالحث عالي التردد أو بقذف بحزمة إلكترونات على الرغم من كون آلية CZ هي الأكثر استعمالاً في صناعة المساند المسوقة ، لكن لها عدة مساوئ بالنسبة للخلايا الشمسية في المخبر عالية المردود ، أو الخلايا الشمسية في الأسواق المتخصصة .

رقائق CZ تحتوي كميات معتبرة من الأكسجين في رقائق السيليسيوم . شوائب الأكسجين تخفض من مدة حياة حاملات الشحنة الأقلية في الخلية الشمسية و بالتالي تخفض من مقدار الجهد ، التيار و المردود . إضافة إلى ذلك ، الأكسجين و مركبات الأكسجين مع عناصر أخرى يمكن أن تصبح نشيطة في درجات الحرارة العالية ، جاعلة الرقائق حساسة للمعالجات في درجات الحرارة العالية . للتغلب على هذه المشاكل ، يمكن استخدام الرقائق المحضرة بطريقة المنطقة المعلقة (FZ) .

في هذه التقنية ، منطقة ذائبة ، تمر ببطئ على طول قضيب من السيليسيوم ..

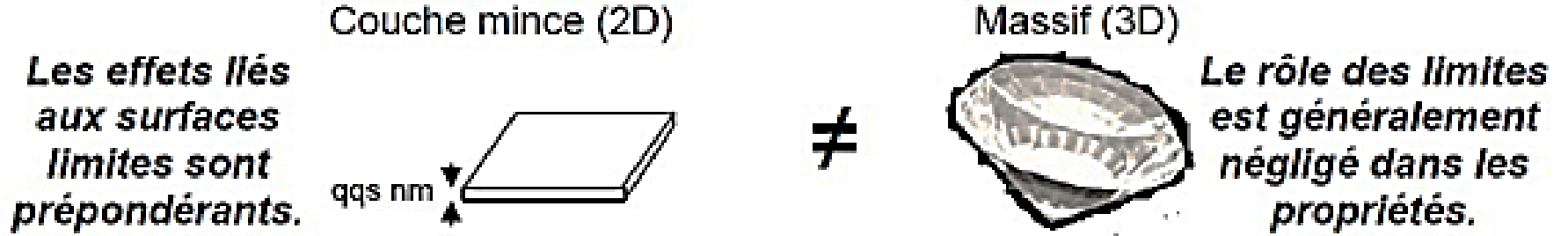


الشوائب في المنطقة الذائبة تؤول إلى البقاء في المنطقة الذائبة بدل الدخول إلى المنطقة الجامدة ، و هذا ما يسمح الحصول على منطقة أحادي البلور نقية جدا بعد مرور المنطقة الذائبة نظرا لصعوبة تنمية قضبان بأقطار كبيرة و تكلفة التقنية المعتبرة ، فرقائ FZ تستعمل خصيصا في صناعة الخلايا الشمسية في المخبر ، و بشكل أقل في الإنتاج التجاري

طرق تنمية طبقات رقيقة : طرق توضع طبقات رقيقة تستخدم عادة في مجالات الإلكترونيك و التكنولوجيا العالية الأهمية المرتبطة بها

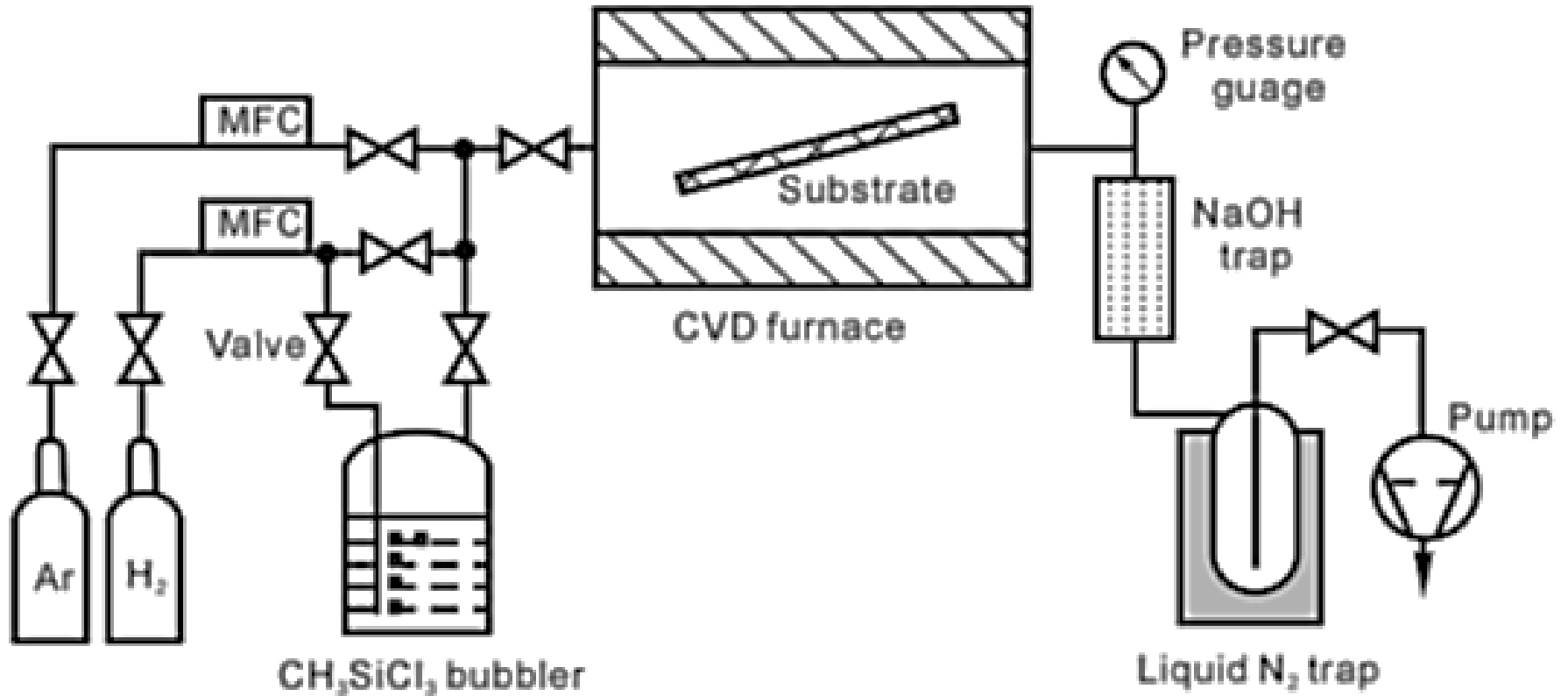
تعريف طبقة رقيقة : الطبقة الرقيقة لمادة معطاة هي عنصر من هذه المادة يكون أحد أبعاده (الذي هو السمك) مختزل بشدة مقارنة مع أبعاد السطح و هي بذلك تقارب خصائص بنية ثنائية البعد (2D). و يمكن تعريفها بأنها المنطقة القريبة من سطح المادة و التي تكون خصائصها مختلفة عن الخصائص داخل حجم المادة. طبقة رقيقة هي طبقة لها على الأقصى سمك يصل إلى $1 \mu\text{m}$ فأقل من ذلك إلى بضعة النانومترات (qq nm) . عدة فرقائ مصادفة في التطبيقات العملية ذات سمك من رتب بضعة المئات من Å ($\sim 100 \text{ Å}$) إلى بعض الميكرومترات (أي من $10 \mu\text{m}$ - $0.01 \mu\text{m}$) يمكن عموما اعتبارها طبقات رقيقة. كلما كان السمك أقل ، كلما تفاقم التأثير ثنائي البعد (2D) . و العكس ، انطلاقا من عتبة معينة للسمك يصبح تأثيره مهمل و تستعيد المادة خصائص المادة معتبرة الحجم (matériau massif).

Exemple de couche mince :



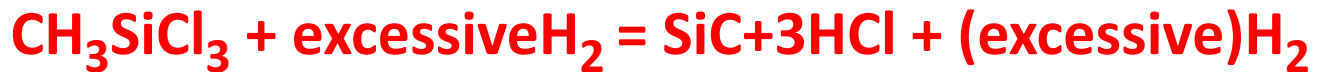
المسند : مهما كانت طريقة تحضيرها فإن الطبقة الرقيقة مدعومة بواسطة مسند أو حامل ، أحيانا بعد تحضيرها يتم فصل الشريحة الرقيقة عن المسند . يؤثر المسند بشدة على خصائص بنية الطبقة الرقيقة المتوضعة عليه . طبيعة المسند لها أيضا تأثير على الخواص الفيزيائية للطبقة الرقيقة المتوضعة من نفس المادة . تختلف الخواص الفيزيائية لطبقة رقيقة حسب توضعها على مسند عازل لامتبلور (بنية ذرية غير منتظمة مثل الزجاج) أو على مسند أحادي البلور (بنية ذرية منتظمة مثل السيليسيوم أحادي البلور). الطبقة الرقيقة هي بالتصنيع طبقة غير متماثلة المناحي (anisotrope) أي أن خصائصها تختلف حسب الاتجاه المعتبر.

من بين هذه الطرق لتنمية طبقات رقيقة طريقة CVD: التوضع الكيماوي
انطلاقا من طور غازي Chemical vapor deposition



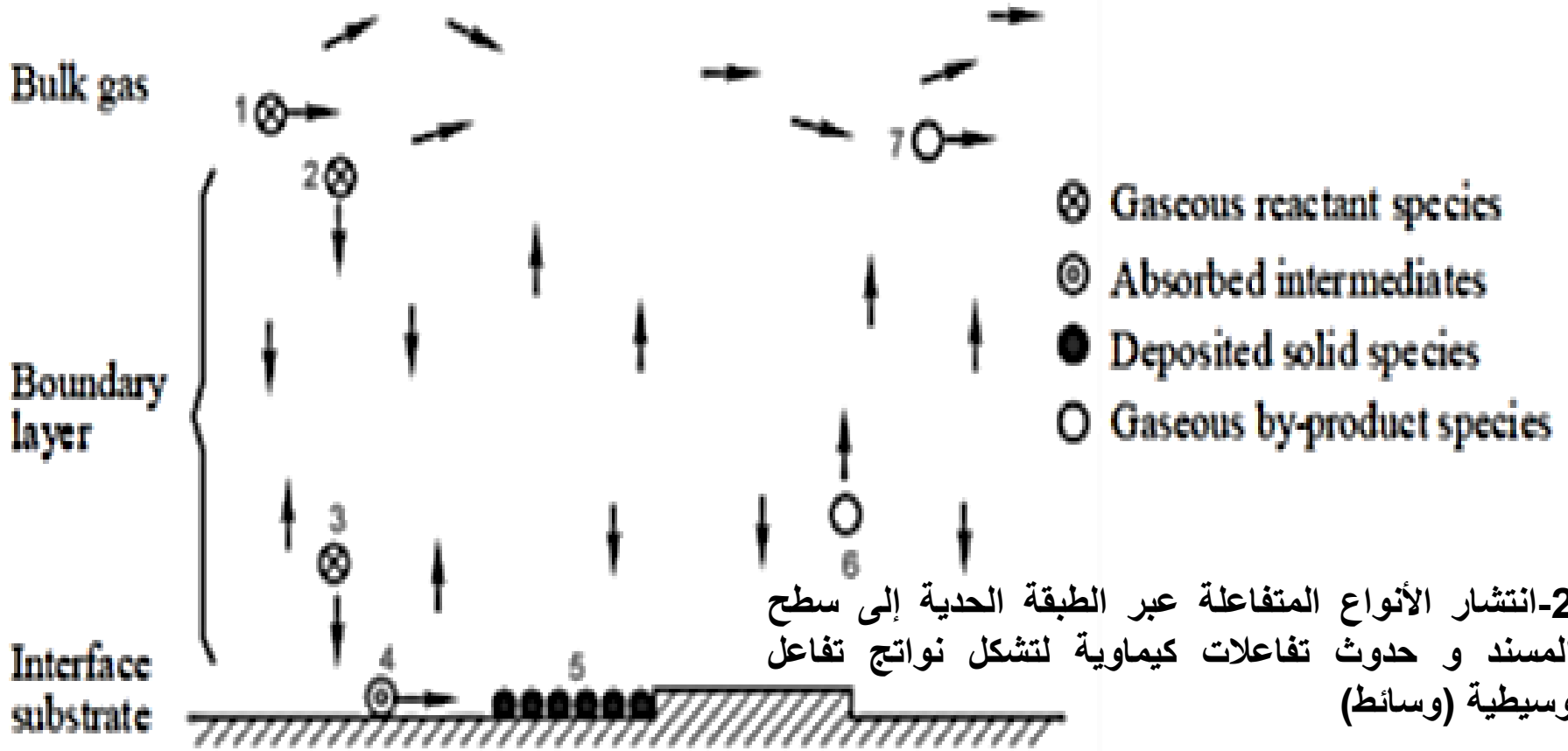
(a)

طريقة CVD تتضمن آليات معقدة لتوضع مواد صلبة عند درجات حرارة عالية كنتيجة لتفاعل كيميائي ، مثل توضع مادة بتتمية بلور مرتب انطلاقا من طور غازي . CVD تعني كذلك آلية بها تتوضع طبقة صلبة رقيقة على مسند من خلال تفاعلات كيميائية للأصواع الغازية . لتوضع طبقة ذات بنية بلورية مرتبة درجة حرارة التوضع في جوار 1000°C . عمليات التفاعل الكيميائية هي ما يميز آلية CVD عن آليات التوضع الفيزيائي إنطلاقا من طور غازي مثل آليات الرش و التبخير أو التسامي . يوضح الشكل اعلاه مثلا لنظام CVD حيث الغازات المتفاعلة أو تسمى أيضا الغازات الرائدة أو الأساسية (gaz précurseurs) هي CH_3SiCl_3 Methyltrichlorosilane بجذر ميثيلي CH_3 كمنبع لـ **كربيد السليكون** و الهيدروجين H_2 يتم تحرير الغازات إلى غرفة التفاعل في درجة حرارة مناسبة . بالمرور عبر المفاعل تتفاعل الغازات فيما بينها و نواتج التفاعل تكون طبقة **SiC** صلبة تتوضع على سطح المسند الساخن. كربيد السليكون الذي يتبخر في درجة حرارة 2700°C يمكن توضع في طبقات رقيقة بـ CVD في درجة حرارة حوالى 1000°C حسب التفاعل :



و يمكن خفض درجة الحرارة إلى حوالى 300°C إذا رافقت CVD تقنيات تستعمل البلازما ، الضوء أو الليزر .

1-نقل كتلي لأنواع الغازات المتفاعلة إلى جوار المسند



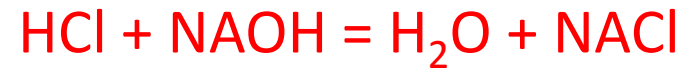
2-انتشار الأنواع المتفاعلة عبر الطبقة الحدية إلى سطح المسند و حدوث تفاعلات كيميائية لتشكل نواتج تفاعل وسيطية (وسائط)

3-امتصاص سطحي (adsorption) للأنواع المتفاعلة أو الوسائط على سطح المسند.

6. انتشار النواتج الجانبية صعودا إلى الحجم الغازي
 7. نقل النواتج الجانبية بعيدا عن المسند (إخراجها)

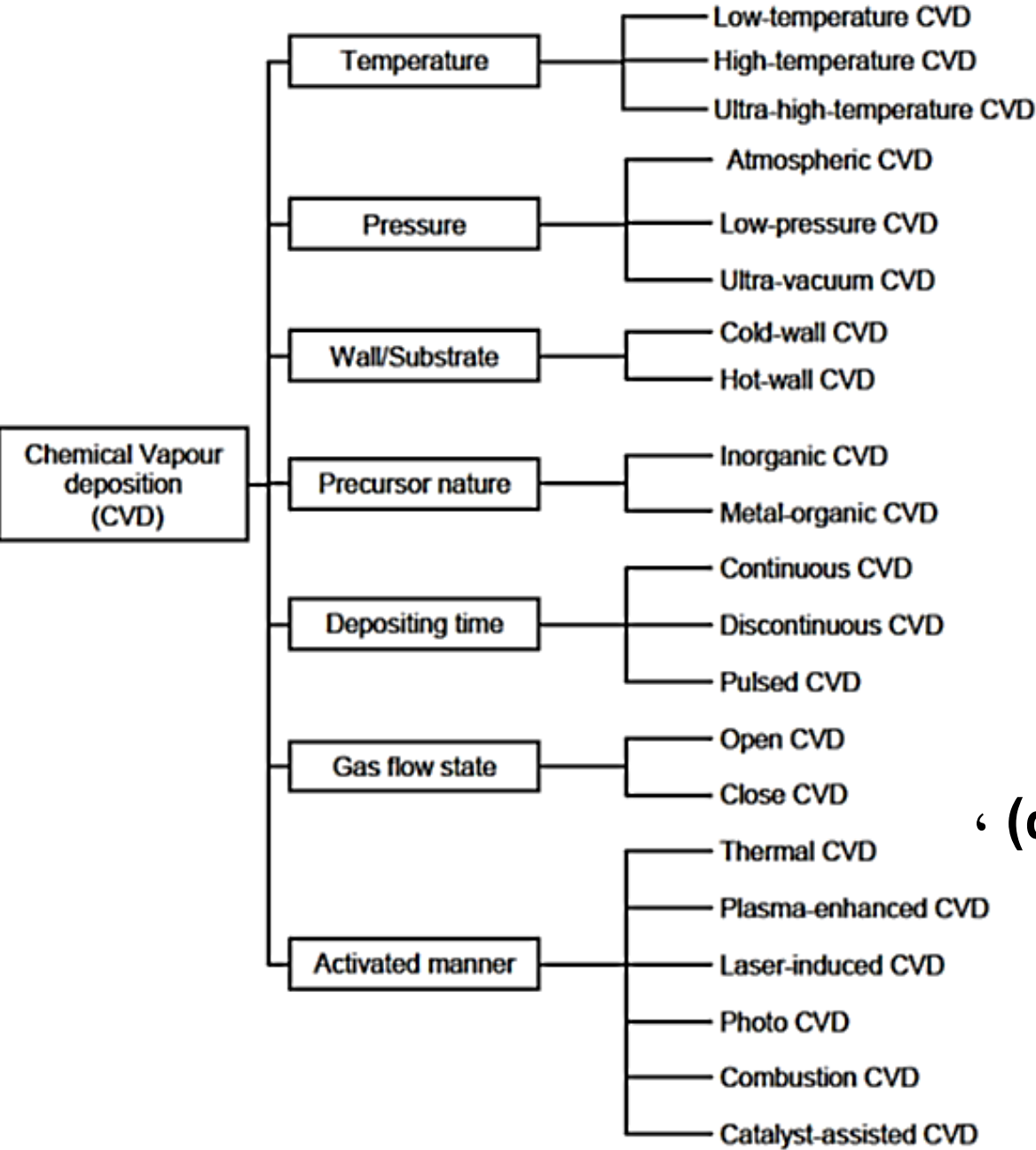
4. هجرة على مستوى السطح للأنواع المتفاعلة (الوسائط) باتجاه سطح التنمية (surface de croissance) و حدوث تفاعلات تنتج عنها الذرات التي ستتوضع عند سطح التنمية و تشكل النواتج الجانبية الأخرى

عادة يستعمل غاز خامل مثل الأرجون Ar كميع أو مخفف diluent gas ، درجة حرارة التوضع و الضغط هي وسائط أساسية في هذه العملية ، بعد التفاعلات ، الغازات المتبقية المنبعثة التي تحتوي على HCl يتم إقتناصها من طرف NaOH هيدروكسيد الصوديوم ثم تكثيفها بواسطة الآزوت السائل (N₂) قبل تحريرها في الجو .



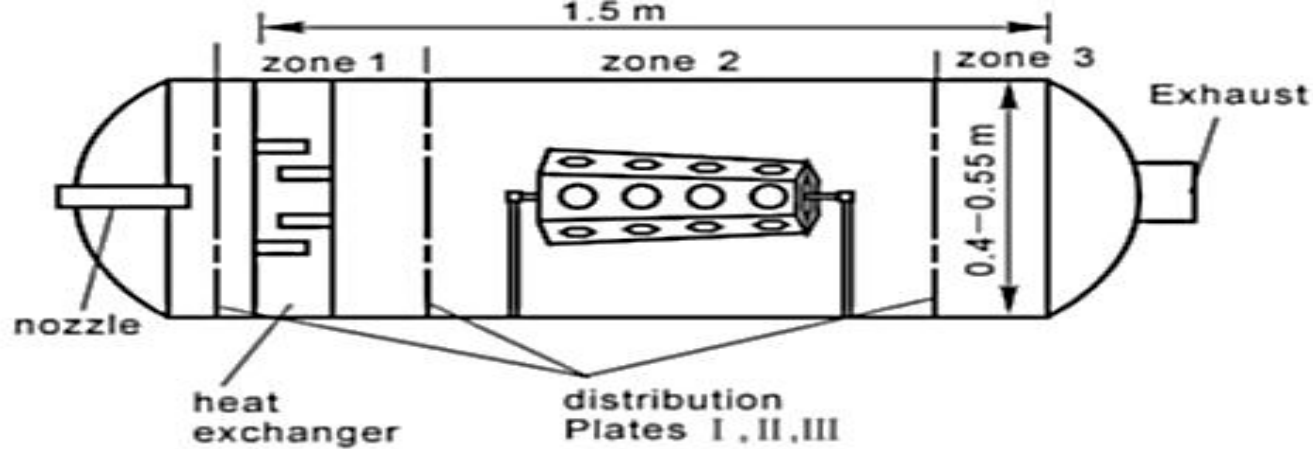
MFC متحكم في تدفق الكتل . mass flow controller

من خصائص CVD أنها تتطلب عموما درجات حرارة ليست عالية جدا و هي تسمح عموما بتوضع المواد المطلوبة عند طاقات منخفضة عبر تفاعلات الطور الغازي و تتوضع عموما في درجات حرارة أخفض بكثير من درجة حرارة صهرها. CVD يمكن لها كذلك التحكم في بنية البلور و إتجاهه ، تكافئه (Stoichiometry) و شكل السطح (surface morphology) .

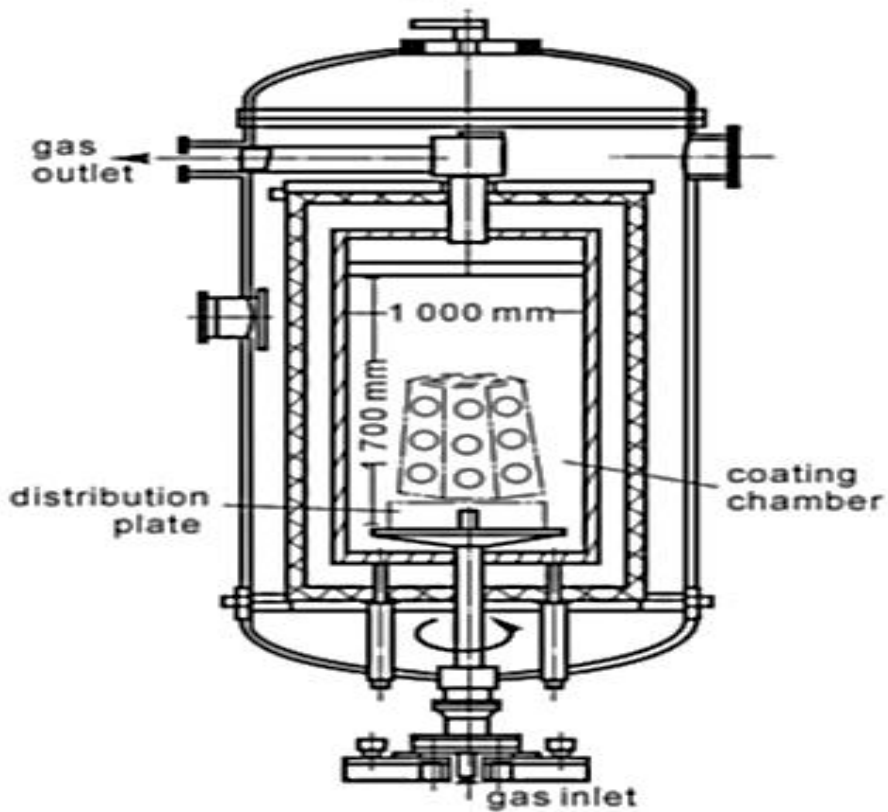


تصنف طرق CVD إلى 7
 أصناف حسب الوسائط
 المتمثلة في - درجة
 الحرارة ، الضغط ،
 درجة حرارة المساند
 و جدران غرفة التحضير
 - طبيعة المركبات
 الكيماوية المساهمة في
 التفاعلات الكيماوية
 ، (precursor nature)
 زمن التوضع (deposition time) ،
 حالة تدفق الغازات
 ، طريقة التنشيط .

Figure 3.2. Classification of CVD methods



(a)



(b)

Figure 3.12. Two types of CVD SiC reactors: (a) horizontal type and (b) vertical type [36]

طريقة التبخير في الفراغ Evaporation sous vide: التوضع يحدث في ثلاث أطوار :

1- تحقيق الفراغ في غرفة التوضع (ضغط أقل من $10^{-4} Torr$) ، 2- تبخير المادة بواسطة

قالب محمول إلى درجة حرارة عالية ، 3- تكثف بخار المادة على المسند . نظام التبخير في

الفراغ يحتوي أساسا على : غرفة مفرغة من الهواء ، مجموعة مضخات ، المادة المراد

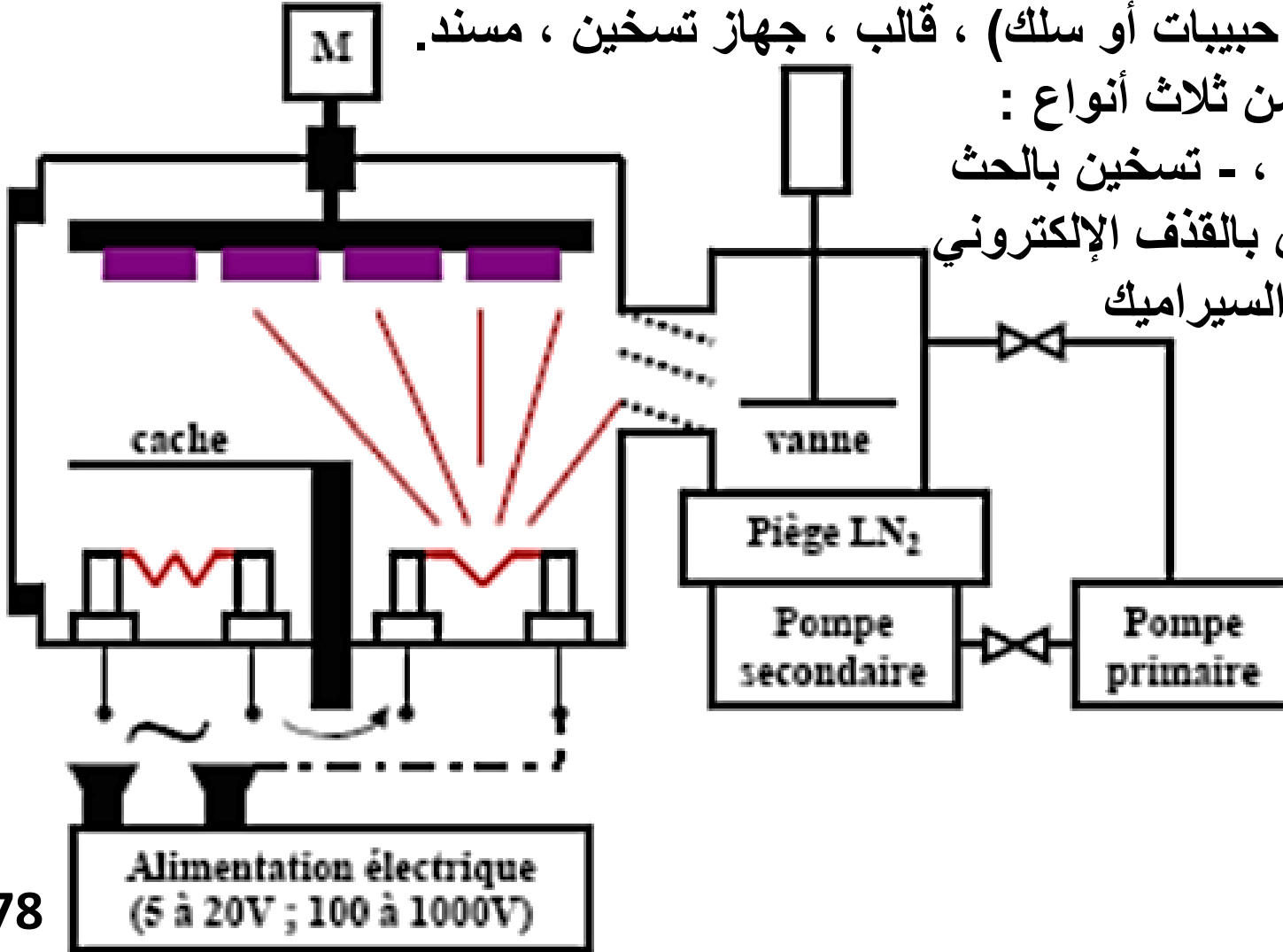
توضعها (على شكل حبيبات أو سلك) ، قالب ، جهاز تسخين ، مسند .

أنظمة التسخين هي من ثلاث أنواع :

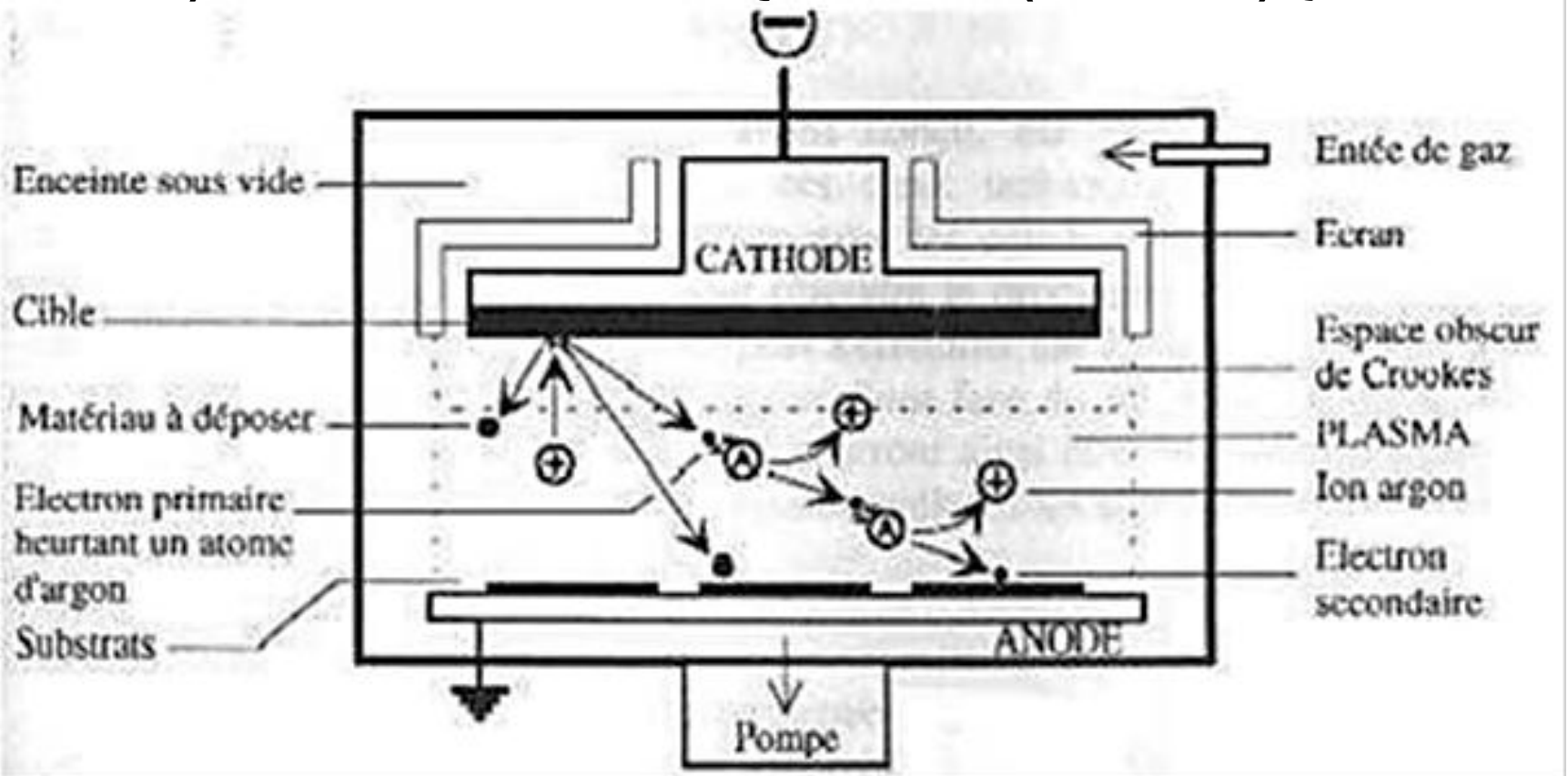
- تسخين بالمقاومة ، - تسخين بالحث

المغناطيسي ، تسخين بالقذف الإلكتروني

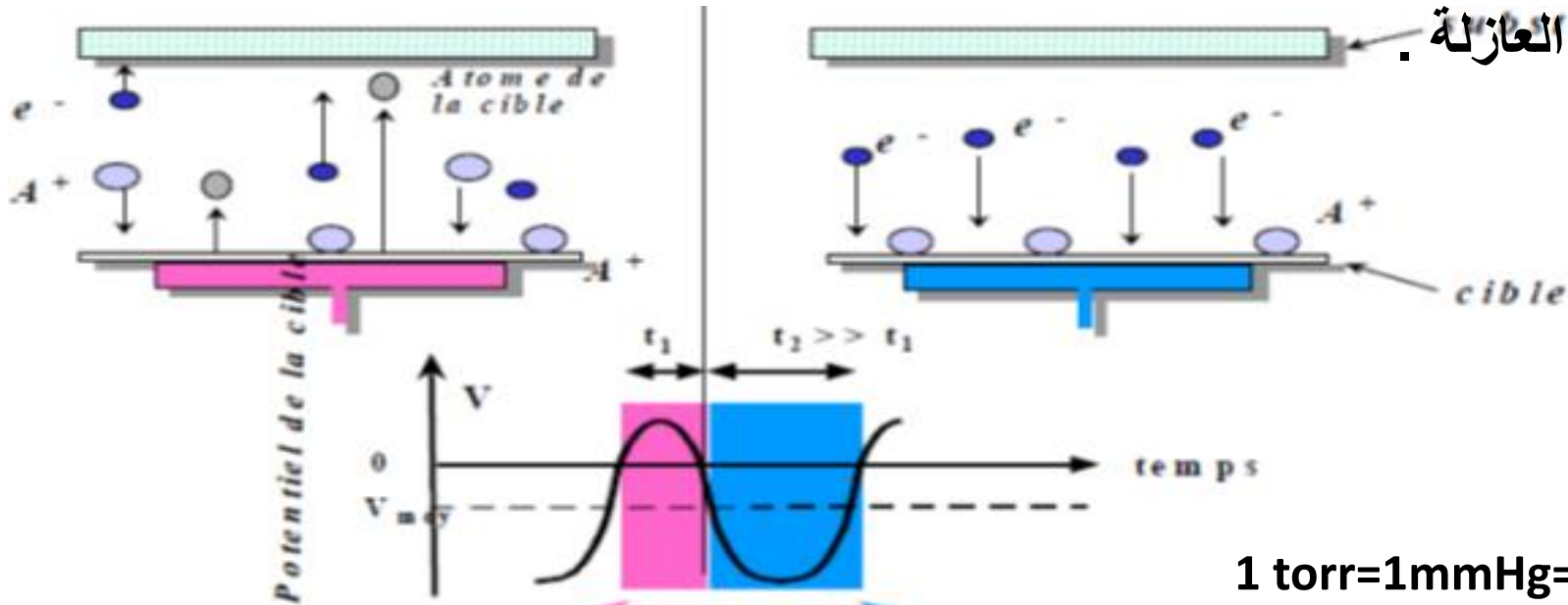
القالب معدني أو من السيراميك



طريقة الرش المهبطي Pulvérisation cathodique لتوضع طبقة رقيقة: نميز نمطين لهذه الطريقة : النمط DC يغذى نظام الطريقة بتيار كهربائي مباشر مستمر (Direct Current) و النمط AC التيار الكهربائي المستخدم عبارة عن تيار متناوب (-Alternatif- Current)، الشكل أسفله يوضح تقنية الرش المهبطي في النمط DC التوضع يتحقق تحت الفراغ ذو ضغط $10^{-2} - 0.5$ Torr. المراحل الأساسية هي : 1- إدخال الأرجون في غرفة التوضع ، 2- استقطاب الكاتود (الهدف - المادة المراد توضعها) بجهد مستمر سالب ، 3- شحنة تفريغ (décharge) كهربائية تنتج و تكون بلازما من الأرجون (الأرجون مؤين)



- 4- الأيونات الموجبة للأرغون Ar^+ تستخرج من البلازما بالجهد السالب المطبق على الهدف ،
- 5- أيونات الأرغون تأتي لتقذف الهدف ، 6- الإلكترونات تنتقل نحو الأنود و تسبب البلازما ، 7- حقل كهربائي مهم يتولد بين الأنود و الكاثود (الإلكترونات و الأيونات لها سرع مختلفة) ، 8- الأيونات الموجبة Ar^+ تسرع بواسطة الحقل الكهربائي نحو الكاثود ، 9- هذه الأيونات سريعة ($100 km/s$) و تقذف الهدف فتتطاير منه ذرات ، أيونات و إلكترونات ، 10- الذرات المتطايرة أو المقذوفة تأتي لكي تتوضع على المسند .
- في النمط AC جذب الأيونات Ar^+ نحو الكاثود و حدوث عملية الرش تحدث أثناء النوبة السالبة. هذه التقنية تسمح بتوضع كل أنواع المواد : - البسيطة أو المركبة ، - الكاسرة أو لا الناقلة أو العازلة .



$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$$

Alternance positive :
attraction des électrons
et neutralisation

Alternance négative :
attraction des ions et
pulvérisation

تقنية التناضد بحزمة جزيئات (Molecular beam epitaxy - MBE) او بالقذف بحزمة

جزيئات : epitaxie par jets moléculaires

Epitaxie التناضد : Epitaxie لها مشتقة إغريقية التي تجمع بين كلمتين "épi" التي تعني "فوق" و "taxis" التي تعني ترتيب. تعرف التنمية بالتناضد أو بالترتيب على أنها توضع

بلور توجهه مثبت بواسطة المسند. هي مرحلة تكنولوجية تتضمن تنمية طبقة رقيقة على مسند بإسهام عناصر سوف تكونها. عندما يكون هناك تطابق بين طبيعة المسند و الطبقة

الرقيقة يسمى التناضد متجانس (homoépitaxie) مثلا تنمية الماس على مسند من الماس.

عندما تختلف طبيعة المسند عن طبيعة الطبقة الرقيقة يسمى تناضد غير متجانس

(hétéroépitaxie) مثلا تنمية الماس على مسند من السيليسيوم. تعتبر تقنية

التوضع متناضدة (technique d'épitaxie) عندما تكون المادة المتوضعة في طبقة

رقيقة لها نفس اتجاه المسند. هناك عدة تقنيات تناضد و تختلف حسب أنواع التوضع

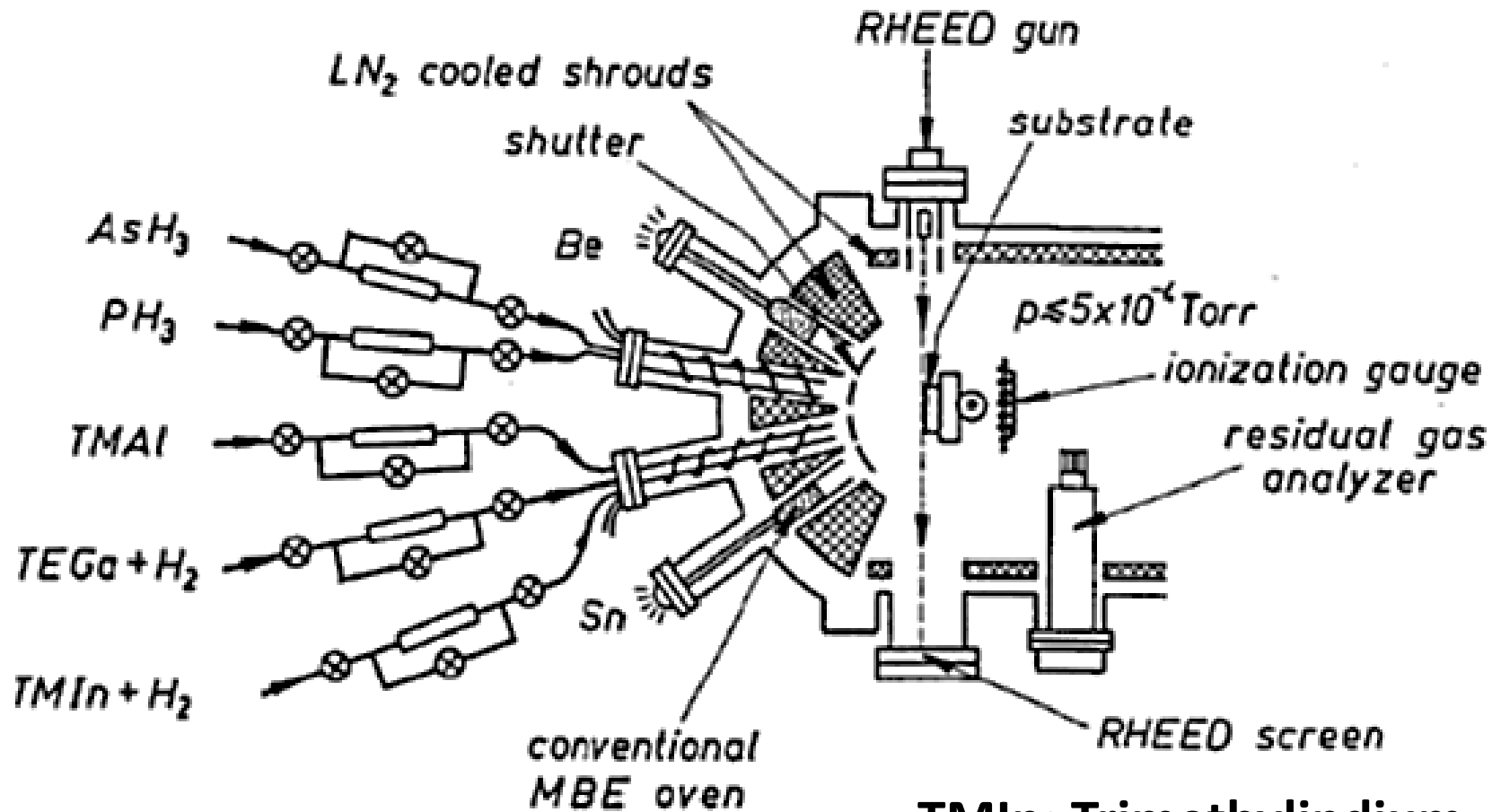
(كيماوي أو جزيئي) و حسب أنواع المنابع (غازية ، سائلة ، صلبة) المستعملة. مثلا :

- التوضع الكيماوي في الطور الغازي ، تناضد بالقذف الجزيئي

- epitaxie par jets moléculaires

- (molecular beam epitaxy : MBE

في الشكل أسفله صورة لمفاعل MBE



TMIn: Trimethylindium- $\text{In}(\text{CH}_3)_3$

TEGa: Triethylgallium- $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

⊗ valve

▭ precision electronic mass flow meter

المصادر الممثلة في الشكل تمد بالعناصر As ، P ، Al ، Ga و In من اجل صناعة المركبات III - V . Trimethylaluminium : TMAI . مركب عضوي معدني لـ Al صيغته

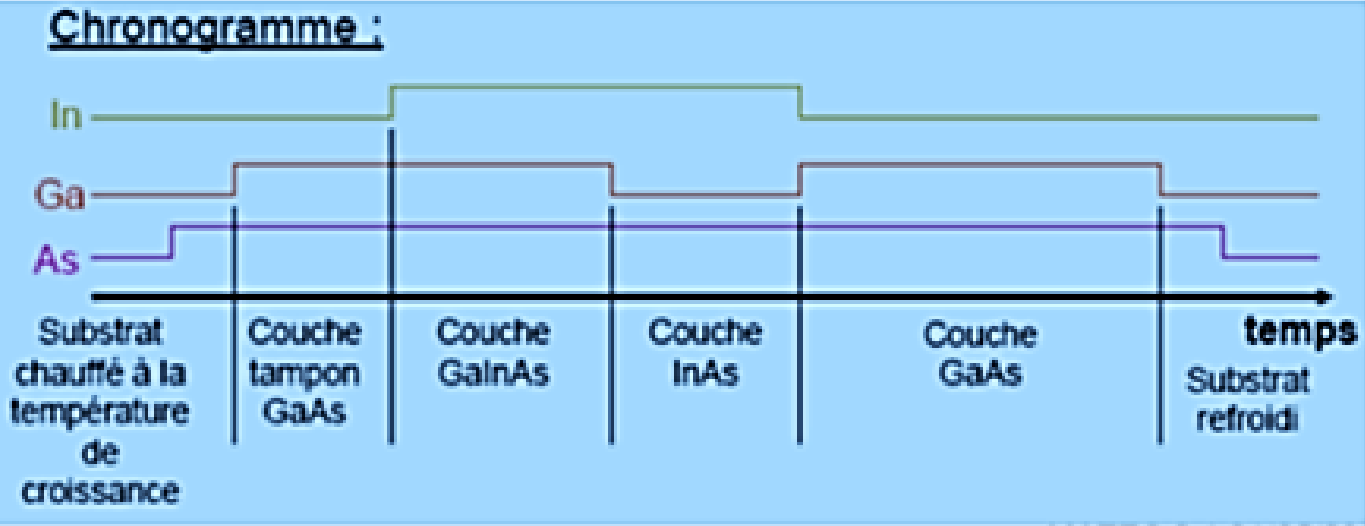


ما يميز هذه التقنية أنها ذات فراغ متقدم قد يصل إلى أقل من 10^{-9} Torr. لتحضير الطبقة الرقيقة و بعد تنظيف المسند و تهويته و عندما يتم تحقيق الفراغ المطلوب للتنمية في الغرفة ، 1 - يتم حمل المسند إلى درجة حرارة التنمية ، 2- توضع المادة و حسب تقنية MBE يتم فتح الأقفال (cahces - shutters) للسماح لدفق (jet) الجزيئات من الوصول إلى المسند. 3- برنامج معلوماتي (programme informatique) يراقب و يتحكم عموما في عملية التنمية (تدفق الغازات ، الضغط ، فتح أو غلق صمامات الغازات و أقفال المنابع الصلبة ، درجة حرارة المسند ...). أنظمة التسخين عادة متصلة بأنظمة تبريد . - سمك الطبقات المحضرة مرتبط بدرجة حرارة المسند و زمن التعرض للعناصر الأولية ،-المادة المتوضعة يمكن توصيفها خلال لحظات تنميتها (RHEED, Ellipsométrie...).

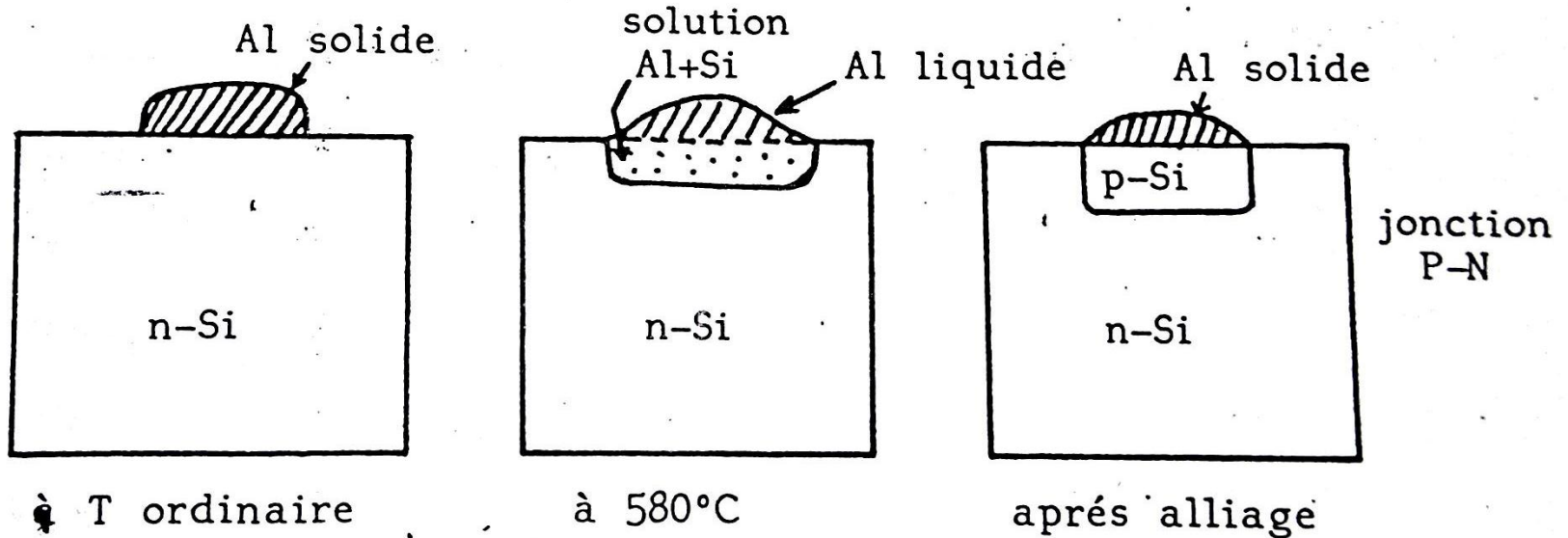
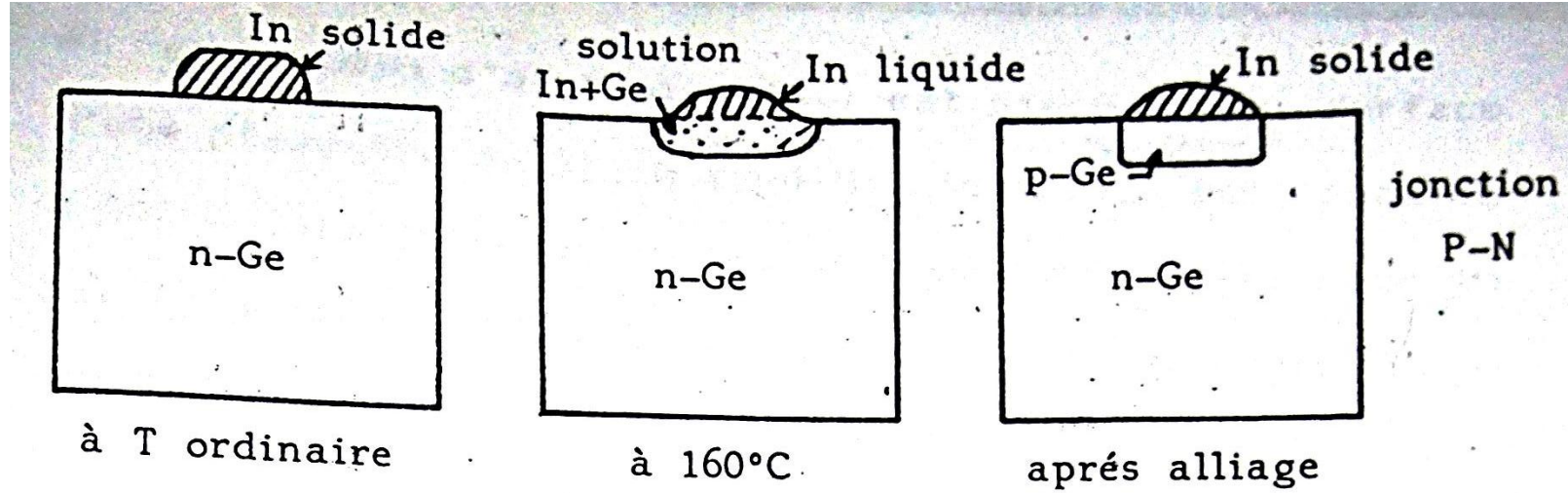
(RHEED (reflection high energy electron diffraction) - انعراج إلكترونات عالية الطاقة منعكسة : تقنية تجريبية تسمح بتحديد البنية البلورية لسطح الطبقة المتوضعة و ا لتحكم و مراقبة تطور السطح أثناء التنمية .

Ellipsométrie: تقنية ضوئية لتوصيف و فحص السطح بناء على تغير حالة الضوء المستقطب بانعكاس الضوء على سطح مستوي لعينة. و هي تقنية بسيطة و غير ضارة تستعمل مثلا في قياس الثوابت الضوئية للمواد (قرائن الانكسار ، معامل الانطفاء ..) ، قياس سمك الطبقات الرقيقة (من النانومتر إلى الميكرومتر) مثل الطبقات ضد العاكسة ، طبقات السيليكا أو السيليسيوم في الدوائر المدمجة ، متابعة تنمية طبقة ، قياس خشونة سطح

GaAs
InAs
GaInAs
GaAs tampon
Substrat de GaAs

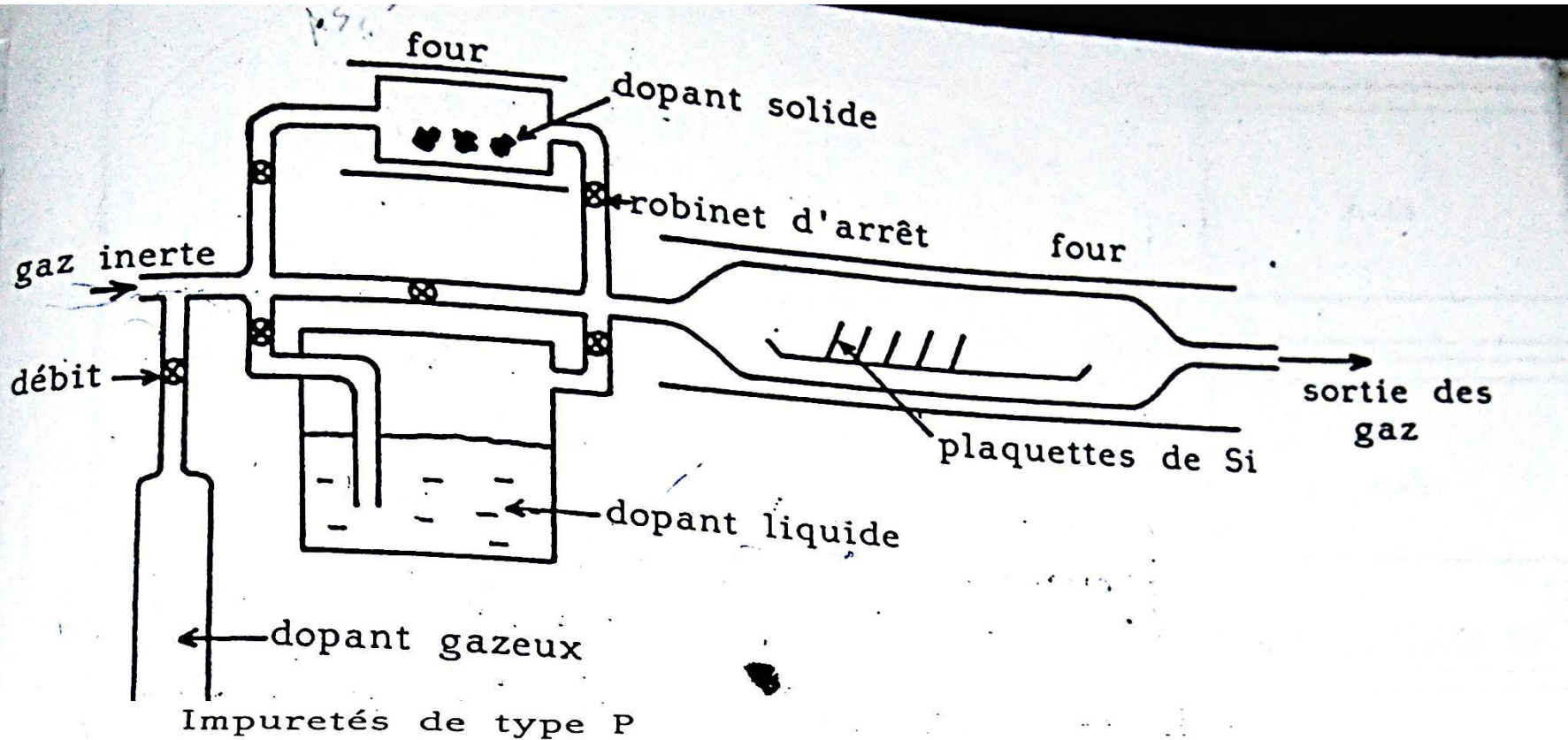


طرق صناعة وصلة PN : هناك عدة طرق من بينها
 (أ) طريقة الخلائط : هذه الطريقة موضحة في المخطط أسفله من اجل صناعة وصلة من Ge و
 أخرى من Si على التوالي

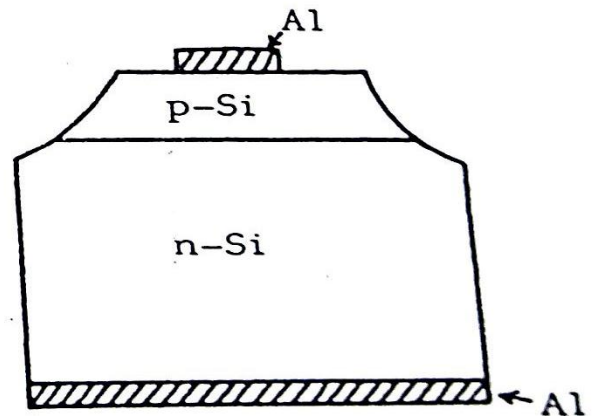
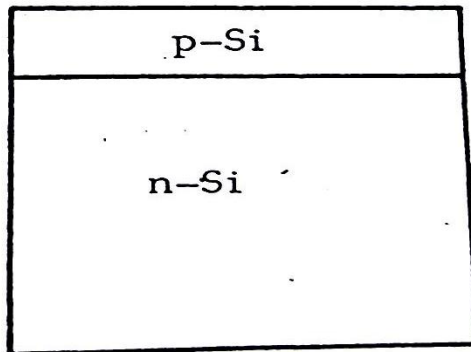
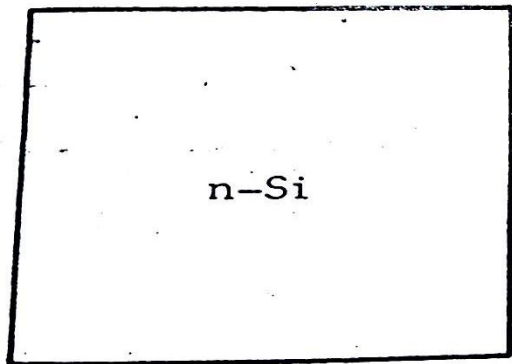
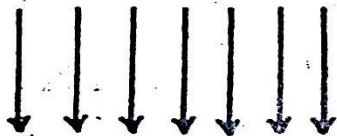


هذه أبسط طريقة في صناعة وصلة PN في المخبر أو في الصناعة و هي غير مكلفة و تصنع وصلات بنوعية مقبولة. كما موضح في الشكل السابق، يتم وضع قطعة معدن على سطح نصف ناقل من نوع N او نوع P و يتم تسخين المجموعة في غرفة مفرغة من الهواء أو في شروط الضغط العادي ، يتم التسخين إلى درجة حرارة أعلى بقليل من درجة حرارة انصهار المعدن. في هذه الشروط يحدث انتشار حراري لذرات المعدن داخل نصف الناقل على مدى حد ذوبانيتها بتبريد درجة الحرارة، منطقة نصف الناقل التي انتشرت عبرها ذرات المعدن تتبلور و تتطعم تبعاً لنوع المعدن المستخدم (ثلاثي التكافؤ يحقق تطعيم نوع P أو خماسي التكافؤ يحقق تطعيم نوع N) و المنطقة المتبقية من نصف الناقل تبقى على التطعيم الابتدائي). في الشكل حالة ناقل الجرمانيوم نوع N تم وضع قطعة معدن الانديوم (In) و تم تسخين المجموعة إلى 160°C التي تحقق انتشار حراري لذرات الانديوم على مدى حد ذوبانيتها يليه التبريد بالتدرج في حالة السيليسيوم نوع N تم وضع قطعة من Al و تسخين المجموعة إلى 500°C ثم التبريد بالتدرج إلى درجة حرارة الغرفة. الوصلة PN تتشكل على سطح التماس بين المنطقة المتبلورة (نوع P) و باقي نصف الناقل نوع N.

(ب) طريقة الانتشار : هذه الطريقة تعتمد على الانتشار الحراري لذرات التطعيم داخل نصف الناقل الابتدائي بالاستعانة بفرن الانتشار الموضح في الشكل التالي



Impuretés de type P



تطبيق هذه الطريقة على المستوى الصناعي يقتضي ادخال عدد معتبر من الصفائح أو مساند السيليسيوم مثلا داخل فرن الانتشار المتضمن لغرفة أو انبوب من الكوارتز مفرغ من الهواء و الذي يسري عبره غاز حامل لضمان نقاء الغرفة. من جهة ثانية يضمن الغاز الحامل حركية و نقل شوائب التطعيم إلى غرفة الانتشار. لتطعيم من نوع P بذرات البور مثلا تستعمل منابع تحتوي على عنصر البور مثل المركبات $B_2H_6(g)$ ، $B_2O_3(s)$ ، $BBr_3(l)$ ، $BCl_3(g)$ ، من أجل تطعيم نوع N تستخدم مركبات تحتوي على شوائب ماثحة كالفوسفور الذي يكون ضمن مصادر مثل $PH_3(g)$ ، $P_2O_5(S)$ ، $POCl_3(l)$. عندما يكون المنبع مركب صلب يتم تبخيره أولا إلى الحالة الغازية قبل مزجه مع الغاز الحامل و إدخاله إلى غرفة المفاعل. عندما يكون المنبع مركب غازي يتم مزجه مباشرة مع الغاز الحامل ، عندما يكون المنبع مركب سائل (محلول) يتم نفخ الغاز الناقل عبره لكي يتشبع بجزيئاته و ينقلها إلى غرفة المفاعل.

مراحل تصنيع الوصلة بالانتشار الحراري موضحة في الشكل السابق و يجب ضمان أن تكون المنابع المستخدمة و كذا الغازات الناقلة نقية و كذلك أن تكون غرفة التفاعل نقية.

انتشار شوائب التطعيم انطلاقا من سطح عينة نصف الناقل يعبر عنها بمعادلة الانتشار حسب

قانون Fick الثاني : $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ حيث C تركيز شوائب التطعيم و D معامل انتشارها

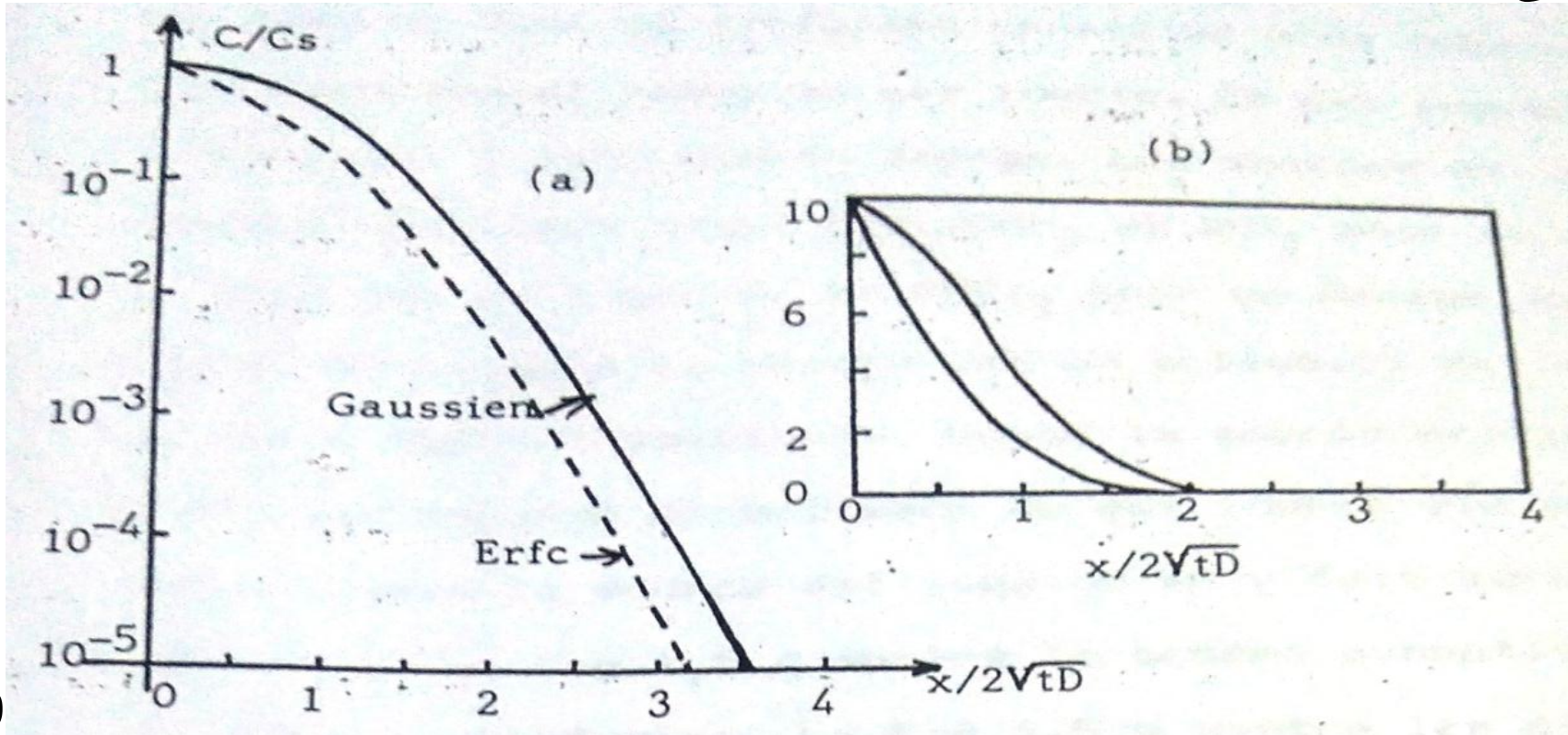
حل هذه المعادلة في حالة : - الشوائب تنتشر انطلاقا من منبع للشوائب محدود حيث

$Q = \int_0^{+\infty} C(x, t). dx$ و Q كمية الشوائب في وحدة المساحة المتوضعة على سطح العينة

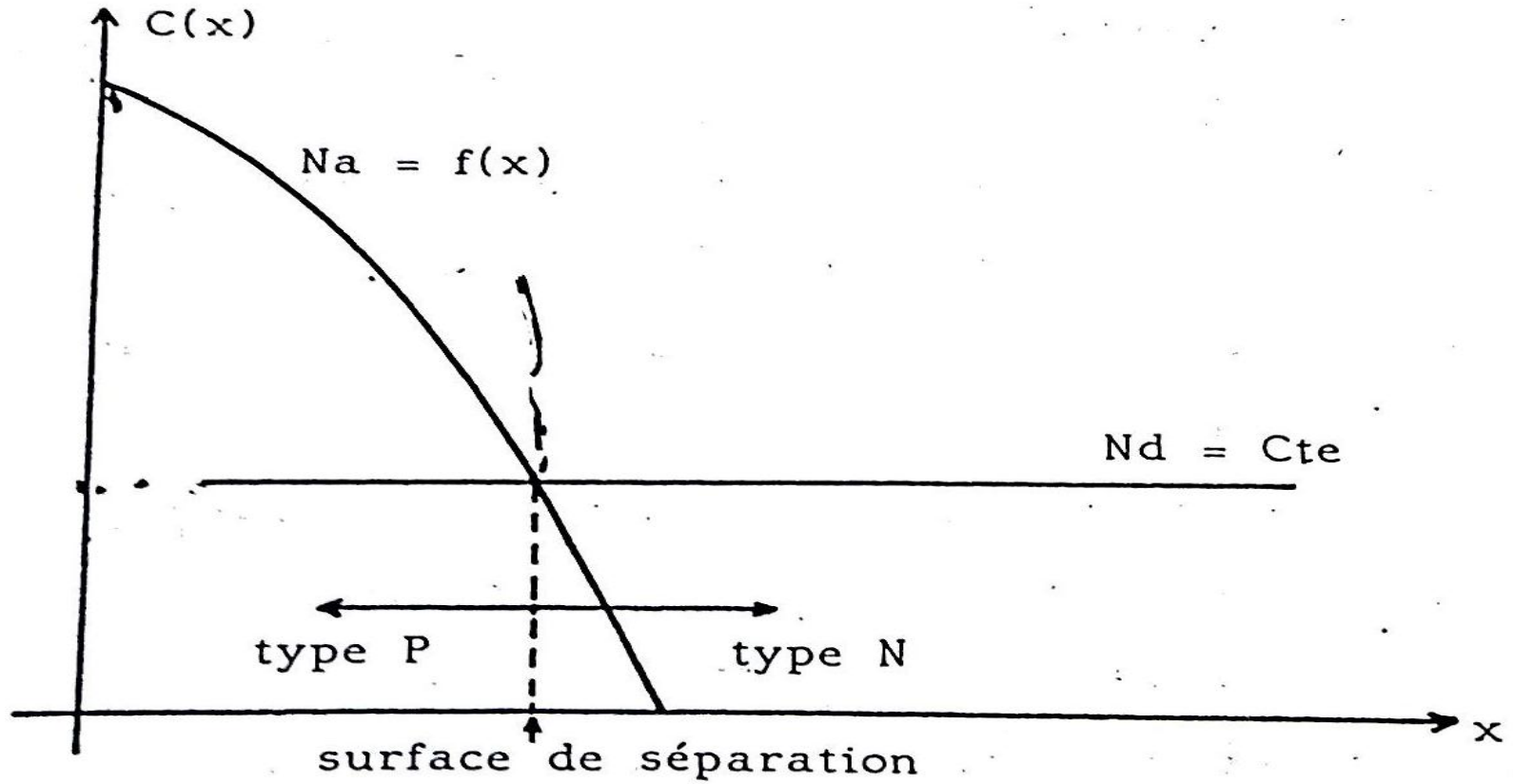
و التي سوف تتوزع بالانتشار داخل العينة . الحل يعبر عن توزيع شوائب

التطعيم داخل العينة انطلاقاً من السطح و هو : $C(x, t) = \frac{q}{\sqrt{D\pi t}} \exp(-\frac{x^2}{4Dt})$

في حالة شوائب التطعيم تنتشر انطلاقاً من منبع للشوائب غير محدود يمنح باستمرار نفس التركيز من الشوائب حيث : $C(0, t) = C_s$ مع كون C_s تركيز الشوائب عند سطح العينة و هو ثابت مهما تغير الزمن. توزيعاً تركيز شوائب التطعيم عبر العينة انطلاقاً من السطح تعطي بالحل : $C(x, t) = C_s \operatorname{erfc}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})$ حيث erfc متممة دالة الخطأ لغوص (من الدوال الخاصة) في الشكل المقابل توزيعاً تراكيز التطعيم في كلا الحالتين في السلم اللوغارتم و الخطي



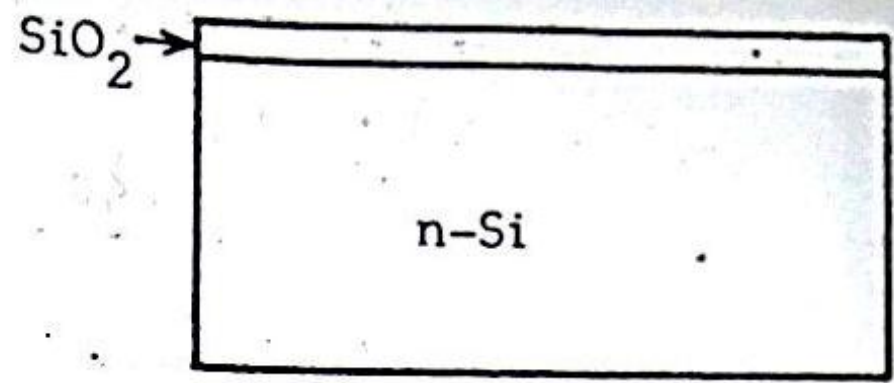
تكوين وصلة PN بطريقة الانتشار موضحة في الشكل المقابل.



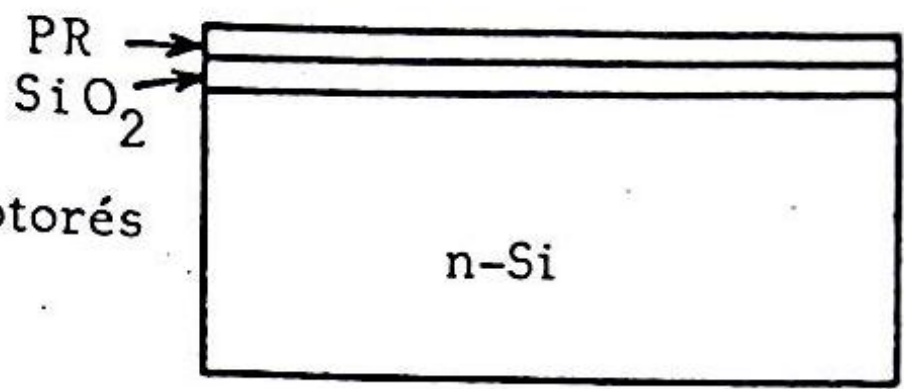
Profil de dopage dans une jonction P-N obtenue par diffusion.

(ج) طريقة الانتشار الانتقائي : هي مشتقة من طريقة الانتشار و هي تستعمل عادة في تصنيع الدوائر المدمجة بكثافات عالية على صفائح من السيليسيوم . مراحل الطريقة موضحة في الشكل التالي،

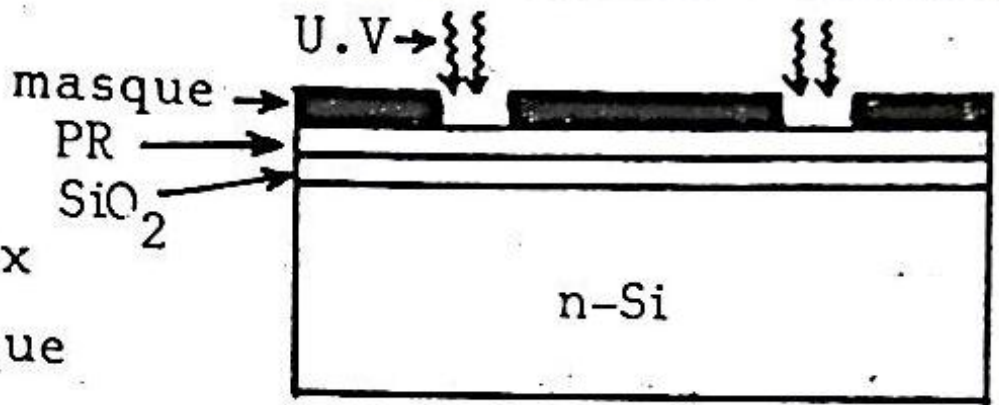
1) Oxydation de la plaquette de Si



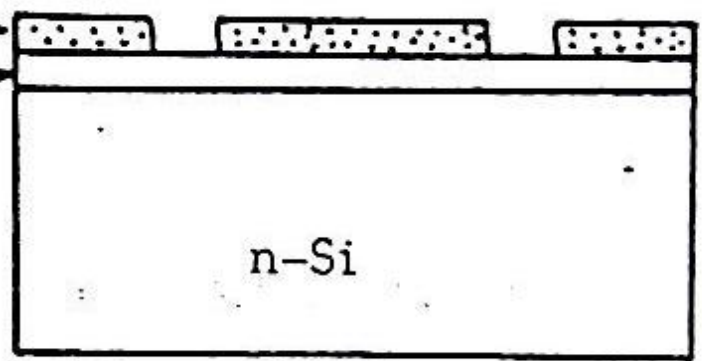
2) Dépôt de la couche de photorésist



3) Exposition de la PR aux U.V à travers un masque

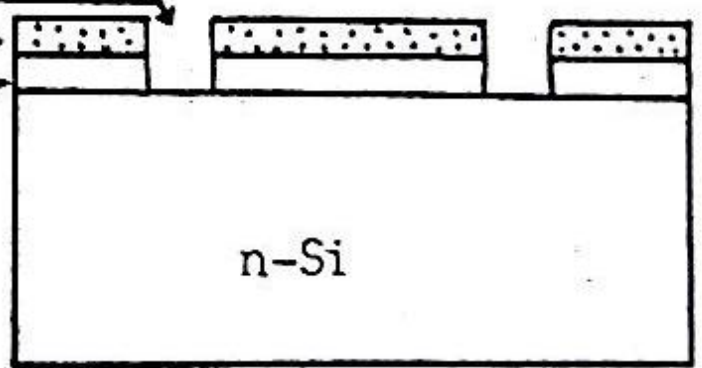


PR polimérisée
SiO₂



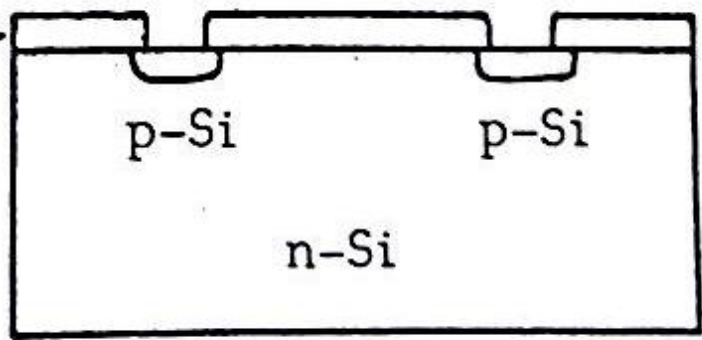
4) Dissolution de la PR non-polimérisée dans un solvant

fenêtre
PR
SiO₂



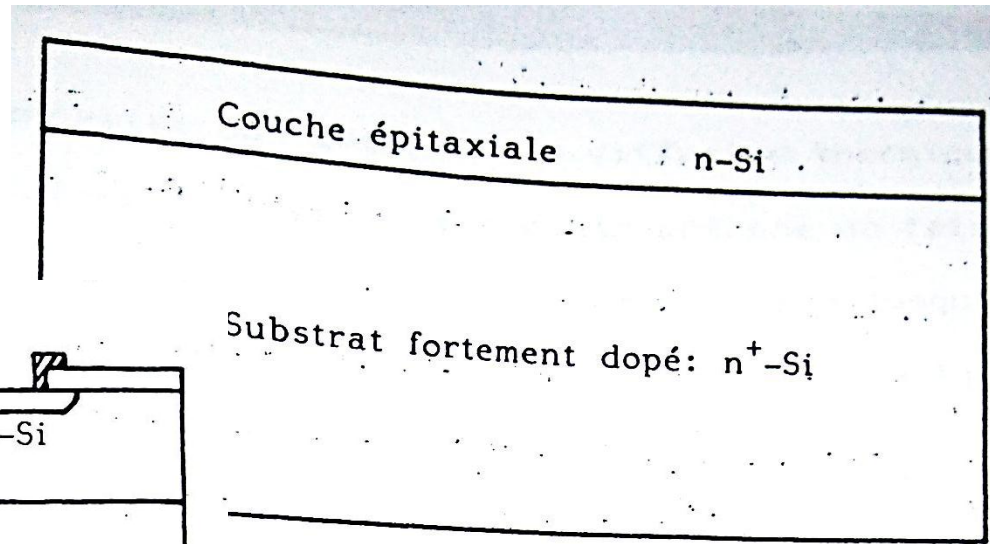
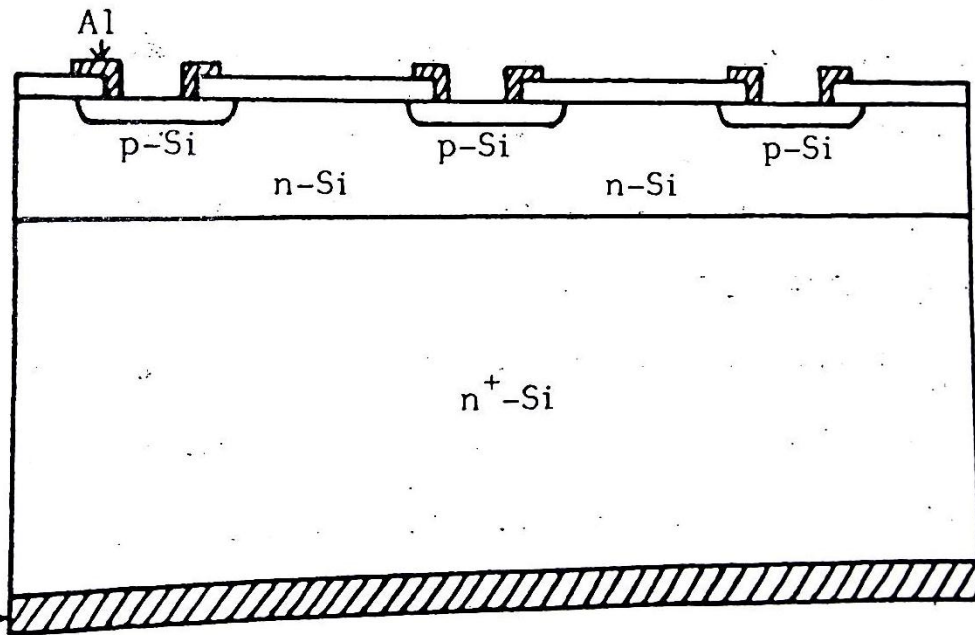
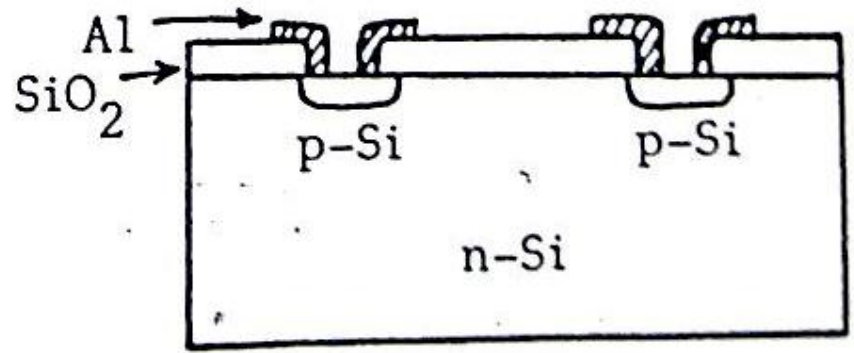
5) Décapage du SiO₂ avec de l'acide HF.

SiO₂



6) Diffusion du Bore à travers les fenêtres puis dissolution de la couche de PR.

7) Evaporation des contacts ohmiques



في فرن الانتشار و تحت وسط من غاز الأوكسجين (O_2) يتم تنمية طبقة من أكسيد السيليكون (SiO_2) أو تحقيق أكسدة سطحية لمسند السيليكون بحيث لا يتجاوز سمك طبقة الأكسيد $1\mu m$.

تغطي طبقة الاكسيد بمادة عضوية حساسة للأشعة فوق بنفسجية (U-V) تسمى photoresist

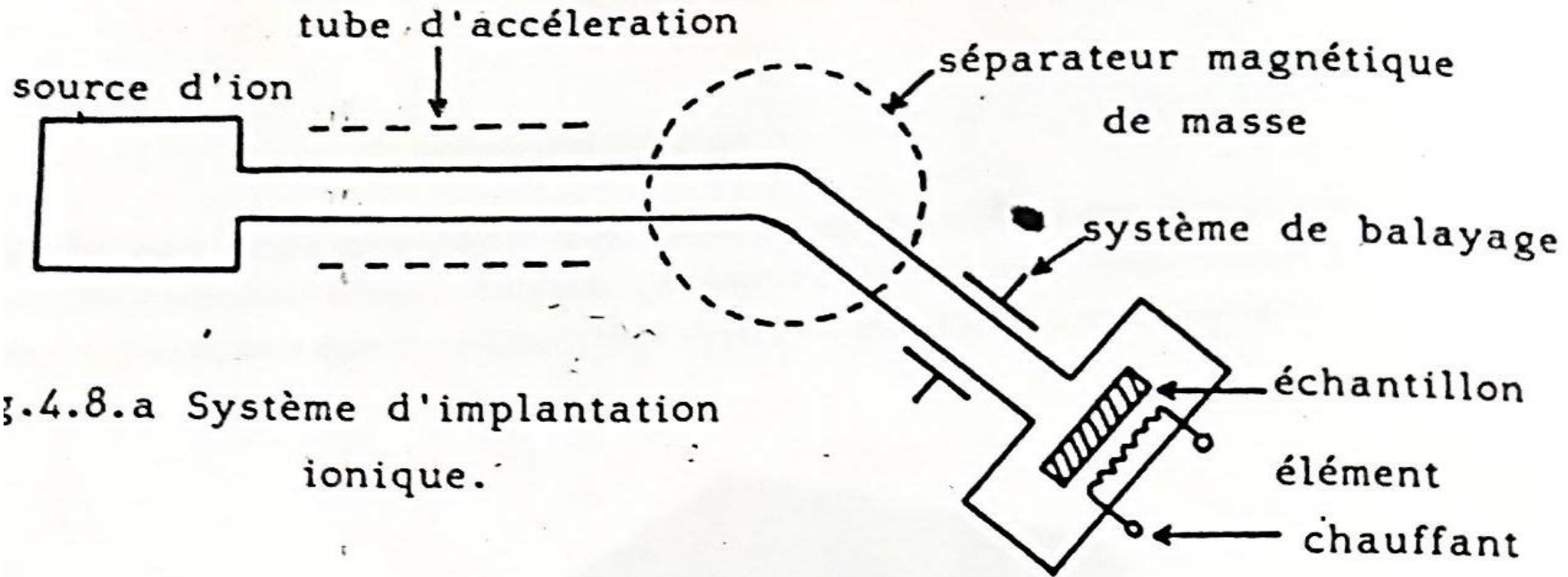
يوضع قناع به فتحات على الطبقة الحساسة للإشعاع ثم تخضع المجموعة إلى اشعاع U.V يعمل على تبلور للمادة العضوية في المناطق المعرضة للإشعاع ، المناطق المعرضة للإشعاع تضعف مقاومتها بعد تبلورها و يسهل فيما بعد التخلص منها بمحلول تآكل أو مذيب .

يتم سكب حمض الفلور (HF) للتآكل طبقة الاكسيد و خلق فتحات فيها تحت الفتحات التي تكونت في الطبقة photoresist ثم التخلص لاحقا مما تبقى من الطبقة photoreist و هكذا تتشكل فتحات أو نوافذ في طبقة الأكسيد يتم عبرها تحقيق الانتشار الانتقائي Diffusion selective لذرات التطعيم في حالة الشكل نحقق تطعيم نوع P بشوائب آخذه عبر صفيحة سيليكون نوع N.

في الأخير يتم تبخير طبقات المعدن (Au, Al, Ag) من اجل تحقيق التماسات المعدنية للوصلة. تسمى الطريقة photolithographie عندما يرافقها استخدام الاشعاع المنطقة الفعالة في صفيحة السيليكون أين تتحقق الوصلة لا يتجاوز عمقها بعض μm

و المنطقة الفعالة يجب ان تكون عالية النقاوة الكيماوية البلورية لذلك يفضل تنمية طبقة متناضدة (couche epitaxiale) سمكها من رتبة μm على مسند السيليكون الذي يكون مطعم بشدة و يساهم في تكوين التماس الأومي مع اغلب المعادن.

تقنية الزرع الأيوني : هي طريقة بديلة لطرق الانتشار الحراري . في هذه الطريقة يتم تسريع حزمة أيونات شوائب التطعيم المختارة (لتطعيم نوع P أو تطعيم نوع N) و تسرع الأيونات إلى طاقات حركية من رتبة KeV إلى MeV داخل أنبوب التسريع، من ثم يتم توجيهها بواسطة الفاصل الكتلي المغناطيسي نحو سطح صفيحة نصف الناقل المراد تطعيمها. حسب الطاقة الحركية للأيونات و نمط ضياع الطاقة داخل نصف الناقل يمكن لعمق اختراق الأيونات أن يتغير من 100 \AA إلى $1\mu\text{m}$.



يمكن التحكم في توزيعه التطعيم بتغيير الطاقة الحركية للأيونات كما موضح في الشكل المقابل

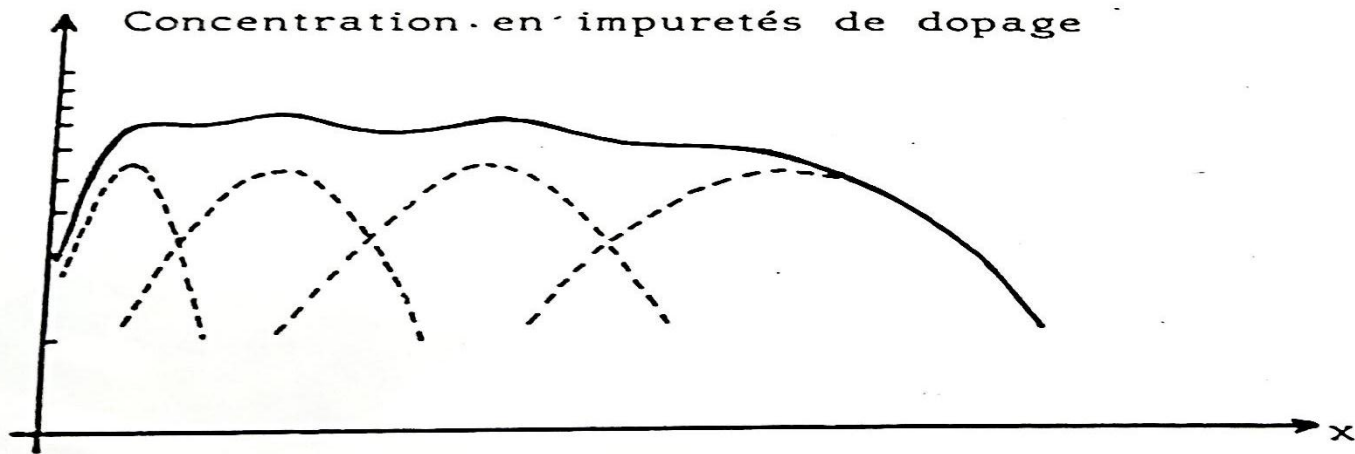
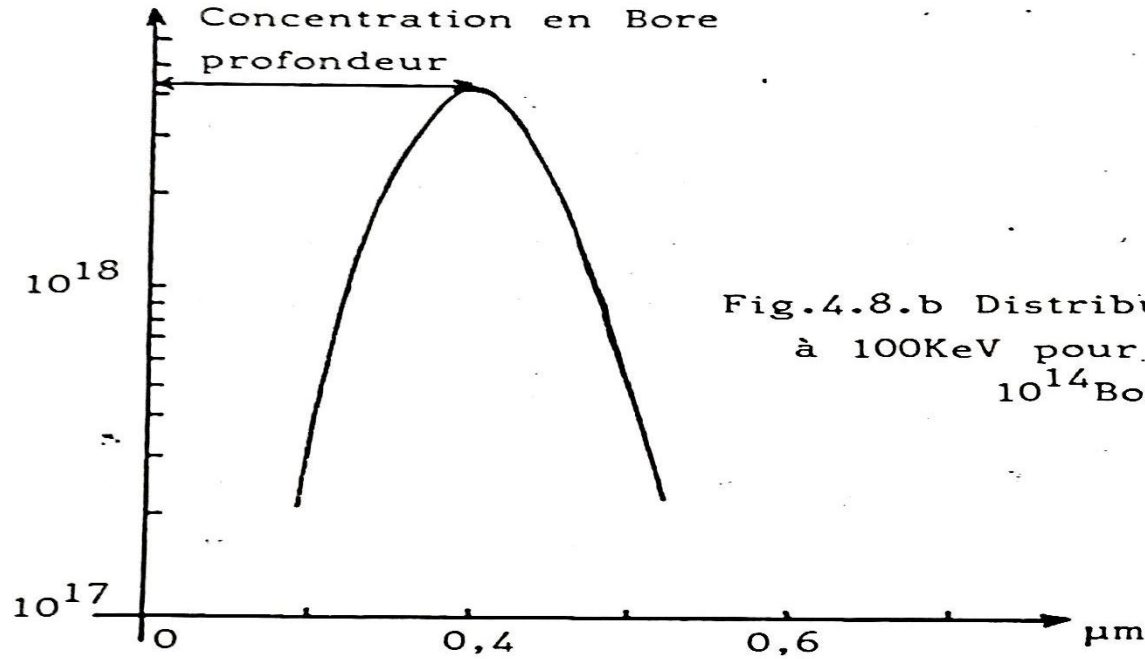


Fig.4.8.c Profil de dopage plat obtenu après implantation à différentes énergies et à différentes doses.

محاسن طريقة الزرع الأيوني :

متناسقة مع تقنية الحفر الضوئي photolithographie حيث يمكن لقناع معدني أو طبقة حساسة للضوء أن توقف حزمة الأيونات التي لا تنفذ إلا عبر الفتحات في القناع و في الطبقة الحساسة للضوء بحيث يتحقق الانتشار الانتقائي .

يمكن تحقيق هذه الطريقة في درجات الحرارة المنخفضة يمكن تطعيم مناطق ذات سمك رقيق (100°A)

يمكن التطعيم بشوائب تعاني صعوبة الانتشار الحراري داخل نصف الناقل.

يمكن التحكم بدقة في تركيز شوائب التطعيم من خلال القياس الدقيق لتيار الأيونات.

المشكل الاساسي في تقنية الزرع الأيوني هي إمكانية تكوين عيوب بلورية بسبب الاختراق

السريع لأيونات التطعيم و يمكن تجاوز هذا المشكل بتحقيق لاحق لما يسمى بالتحمية الحرارية

Recuit thermique الذي يعمل على هجرة الشوائب نحو السطح و من ثم التخلص من

الشوائب على مستوى السطح بعمليات تنظيف بالأحماض و بالصقل ، يمكن تحقيق تحمية

حرارية محلية بواسطة حزمة ليزر.