



Tecnología de Materiales

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Tecnología de materiales y dispositivos Programa

1. Fabricación de materiales masivos

- 1.1. Técnicas de síntesis.
- 1.2. Métodos de crecimiento cristalino. Los diagramas de fases
- 1.3. Método Bridgman.
- 1.4. Método Czochralski.
- 1.5. Método THM.
- 1.6. Método de transporte en fase gaseosa.
- 1.7 Otros métodos.
- 1.8 Algunos ejemplos

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Tecnología de materiales y dispositivos Programa

2. Fabricación de capas delgadas

- 2.1. Evaporación en vacío.
- 2.2. Pulverización catódica.
- 2.3. Ablación láser.
- 2.4. Epitaxia en fase líquida.
- 2.5. Epitaxia por haz molecular.
- 2.6. Deposición química en fase gaseosa mediante organometálicos.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Tecnología de materiales y dispositivos

Programa

3. Técnicas de caracterización

- 3.1. Difracción de rayos X.
- 3.2. Microscopía electrónica.
- 3.3. Microanálisis.
- 3.4. Microscopía óptica.
- 3.5 Otras microscopias

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ

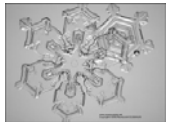


Crecimiento cristalino (Crystal Growth)



Viene del griego: congelado por el frío

Implica una transformación de fase



Transformación de fase ordenada y controlada



Vamos a “mejorar” la naturaleza

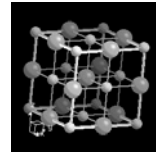
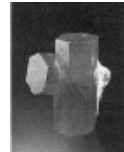
VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Single Crystals

Single crystal: lattice extends the edges of the material, e.g. a diamond

Single crystals are possible



Above their melting points, metals are liquids. The atoms are randomly arranged and relatively free to move

On cooling to below the melting point, the atoms rearrange forming the ordered, crystalline solid structure

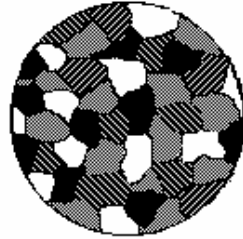
VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Polycrystalline

In most cases, solidification begins from multiple sites, each of which can produce a different orientation

The result is a “polycrystalline” material consisting of many small crystals of “grains”



Each grain has the same crystal lattice, but the lattices are misoriented from grain to grain

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Métodos de Crecimiento

A partir de la fase líquida

- Transición líquido \longrightarrow sólido

A partir de la fase gaseosa

- Transición gas \longrightarrow sólido

A partir de la fase sólida

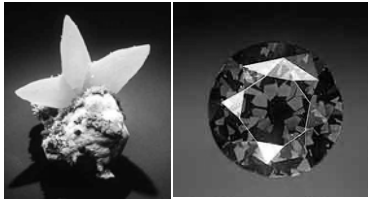
- Transición sólido \longrightarrow sólido

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ

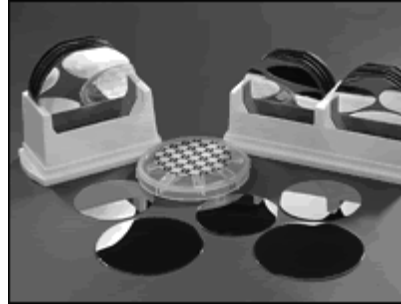


Dos opciones básicas

Crecimiento en Volumen



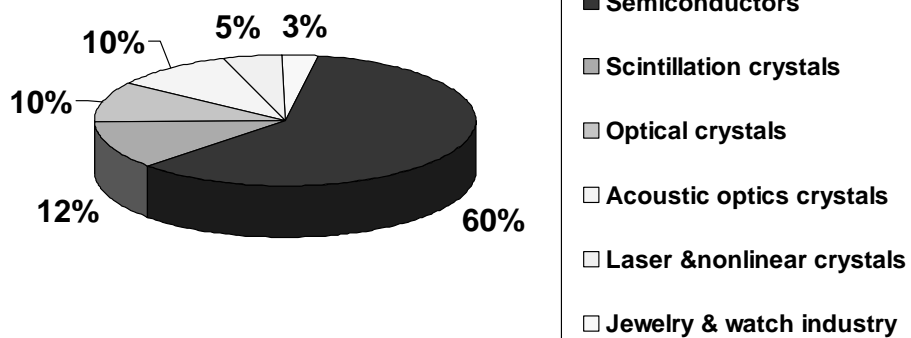
Crecimiento de capas delgadas



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Estimated share of world production of bulk



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Métodos a partir de la fase líquida

Con crisol

Bridgman vertical y horizontal

Czochralski

Sin crisol

Zona flotante

Verneuil

Skull

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Métodos a partir de la fase líquida

Métodos a partir de disolución

Disolución acuosa

Otros disolventes (THM y CTHM)

Métodos de flujo

Método hidrotermal

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Métodos a partir de la fase gaseosa

Transporte físico PVT

Transporte químico CVT

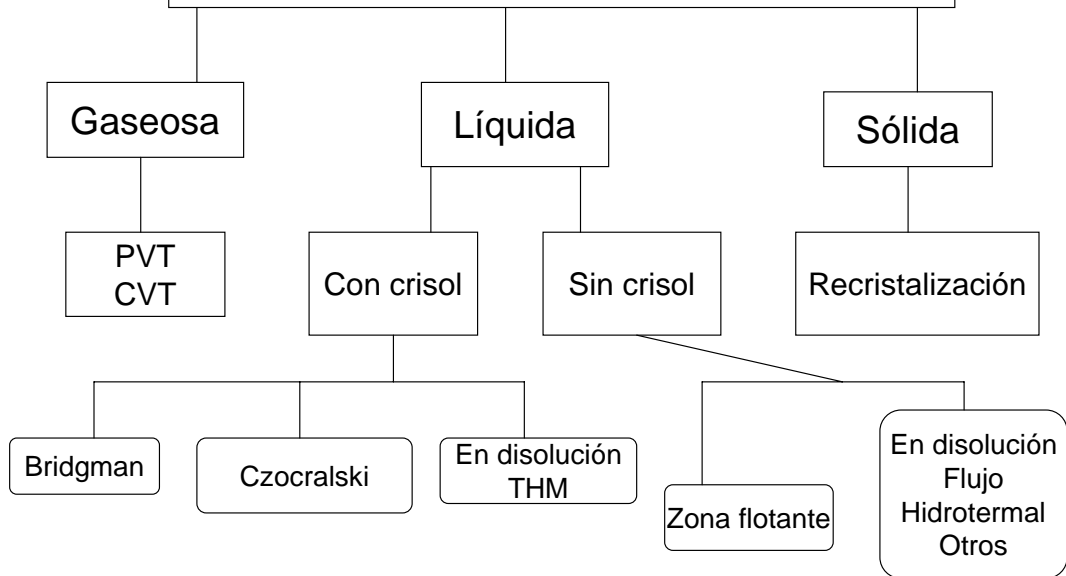
Métodos a partir de la fase sólida

Recristalización

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Métodos a partir de la fase



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Diagramas de Fase

Permiten un prediseño de la experiencia

Permiten una explicación inicial de los resultados y/o indican los caminos para modificarlos

Los diagramas de fases pueden ser :

Temperatura - Composición (en general a p.atm.)

Temperatura - Presión

Presión - Composición

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ

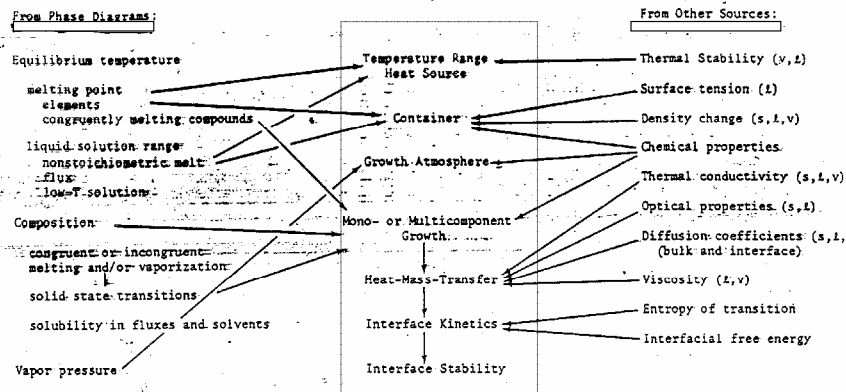


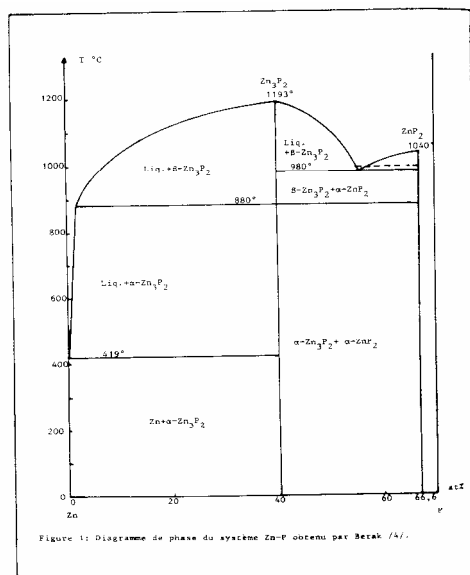
Fig.4.1. Material parameters important for the selection of a crystal growth method, and their relation to growth meters (center column) (s: solid, l: liquid, v: vapor)

Disponibilidad e infraestructura disponible

VICENTE MUÑOZ SANJOSE



Diagramas de Fase



VICENTE MUÑOZ SANJOSE



Diagramas de Fase

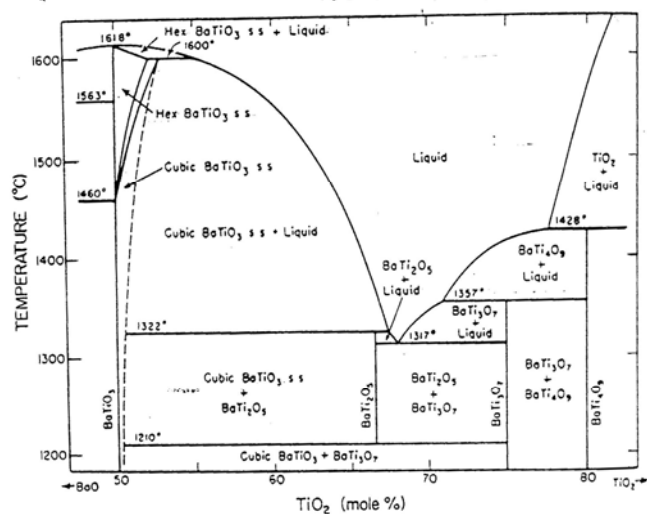


Fig.4.15. Section of phase diagram of BaO-TiO₂ system. From [4.14] by permission of Pergamon Press

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Diagramas de Fase

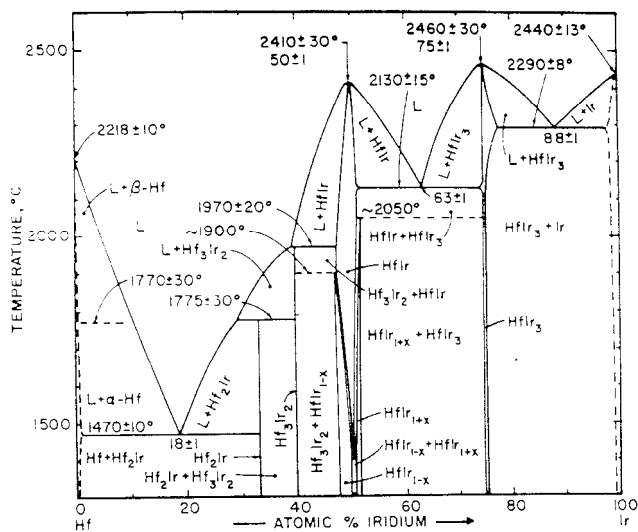


Figure 12. Phase diagram for the system Hf-Ir illustrating types of compounds (from Rudy, 1969).

VICENTE MUÑOZ SANJOSE



Crecimiento cristalino y caracterización de materiales semiconductores

Laboratorio de crecimiento de materiales semiconductores



Cristales en volumen

Preparación de muestras

Cristales en capas delgadas

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ

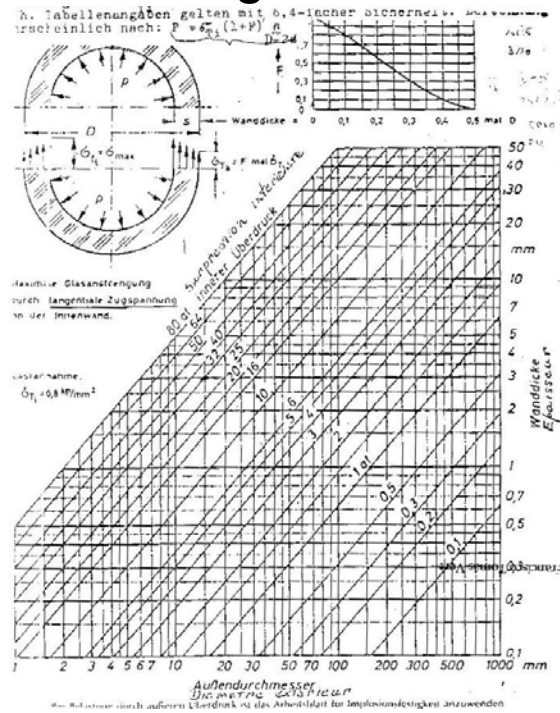


Datos de interés general

Sobre los crisoles

Reactividad
Resistencia mecánica
Resistencia térmica
Limpieza-contaminación
Otros

PROPIEDADES



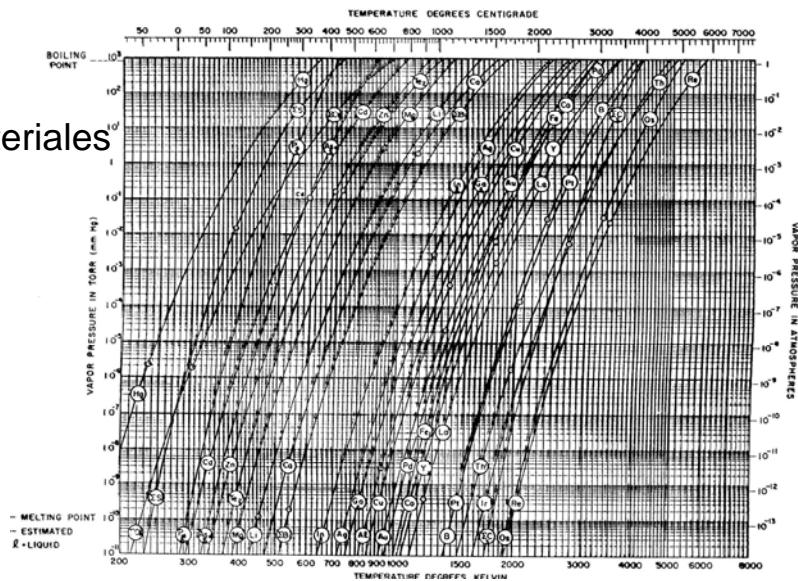
VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Datos de interés general

Sobre los materiales

PROPIEDADES



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Hornos

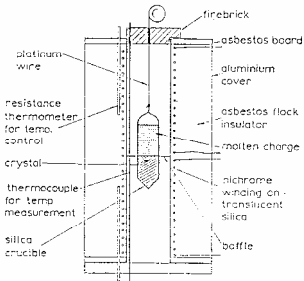


Fig. 1.1. The Bridgman technique. Apparatus of the type shown has been used with a wide range of materials with melting points up to about 1200 C. For higher melting materials, other crucibles and furnace windings can be used. Typical rates of lowering are in the range 5 to 100 mm hr⁻¹.



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



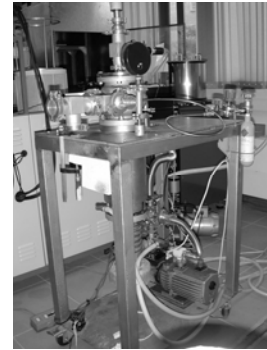
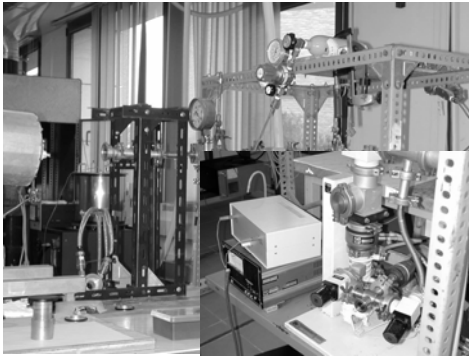
Controladores y alimentación



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



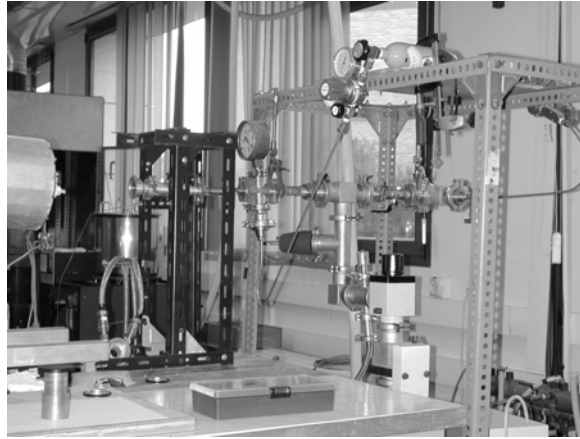
Sistema de evacuación de ampollas y/o control de presión



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



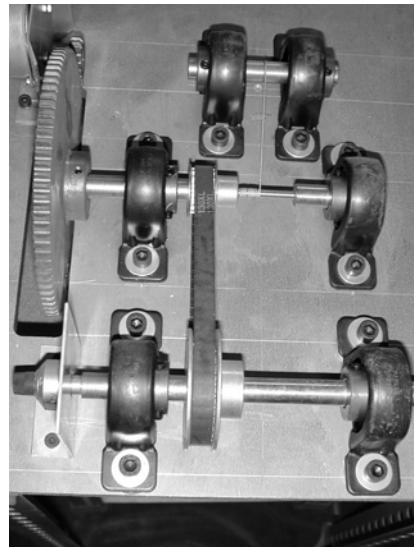
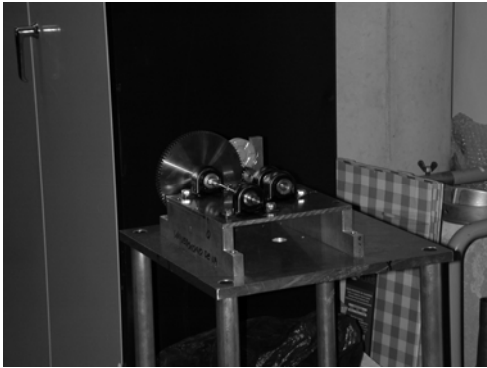
Grafitado



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



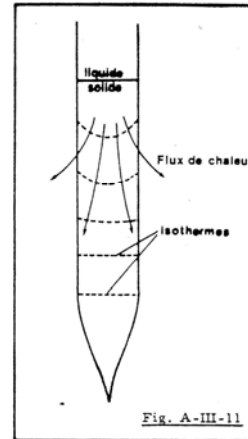
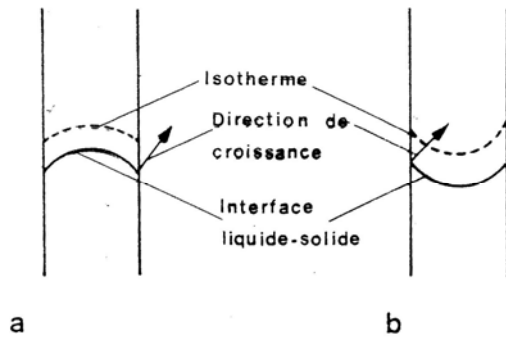
Sistema de desplazamiento



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Isotermas y flujos de calor



si $dT/dr > 0$, l'interface est convexe,
 si $dT/dr = 0$, l'interface est plane, et
 si $dT/dr < 0$, l'interface est concave.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método de Bridgman

Configuración vertical

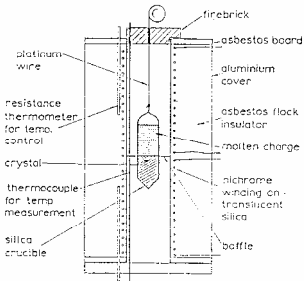


Fig. 1.1. The Bridgman technique. Apparatus of the type shown has been used with a wide range of materials with melting points up to about 1200 °C. For higher melting materials, other crucibles and furnace windings can be used. Typical rates of lowering are in the range 5 to 100 mm hr⁻¹.



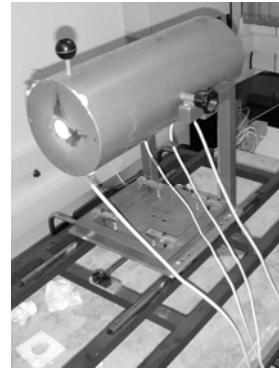
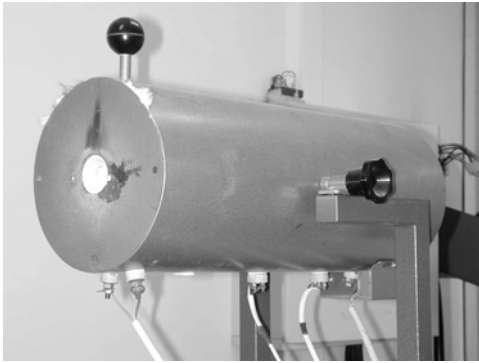
VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método de Bridgman

Configuración Horizontal

Desplazamiento del horno



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método de Bridgman

Configuración Horizontal

Desplazamiento del gradiente de temperaturas

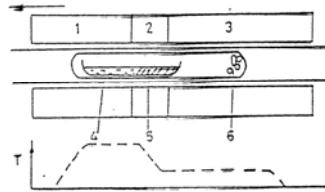
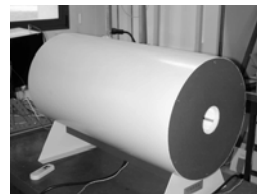


Figura 12.12. Sistema de crecimiento para el AsGa en barquilla horizontal, mostrando el perfil de temperatura: (1, 2, 3) elementos calefactores, (4) fundido, (5) cristal, (6) exceso de As.



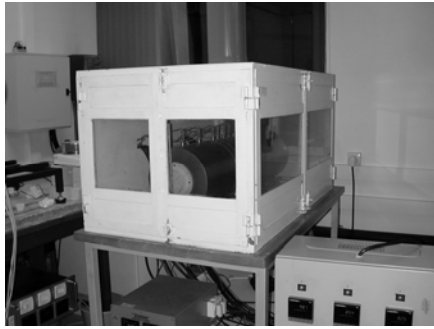
VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método de Bridgman

Configuración Horizontal

Desplazamiento del gradiente de temperaturas



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Control de la presión en las experiencias de crecimiento

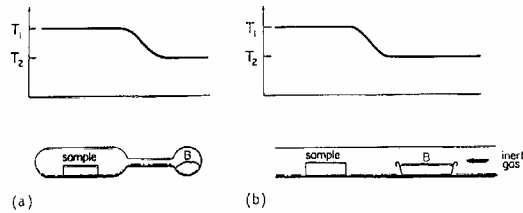


Fig.4.38. Vapor composition control by the two-temperature method in (a) closed and (b) open systems

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Seed sublimation (schematic)

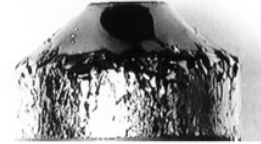
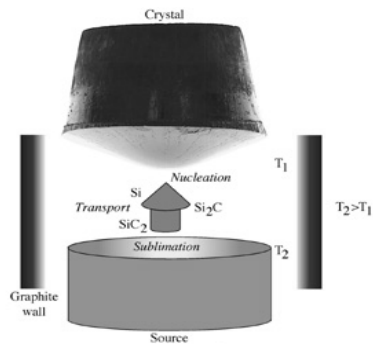


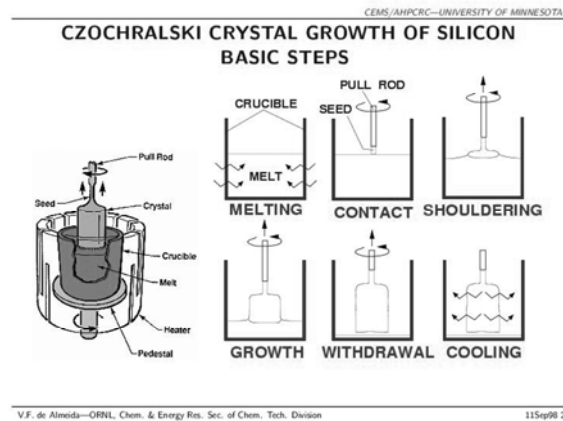
Fig. 2.2: A typical 4H SiC crystal grown with seeded sublimation technique. The flat growth front is clearly seen on top of the crystal.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método Czochralski

(basic steps)



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método Czochralski (schematic)

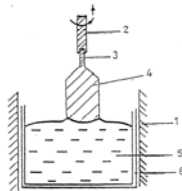


Figura 12.13. Representación esquemática de un crecimiento tipo Czochralski: (1) elemento calefactor, (2) portagérmenes, (3) germen, (4) cristal, (5) fundido, (6) crisol.

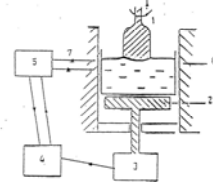


Figura 12.14. Diagrama de un sistema de crecimiento CZ con diámetro controlado: (1) sistema de crecimiento, (2) soporte de crisol y fundido, (3) balanza, (4) ordenador personal, (5) controlador de temperatura, (6) elemento calefactor, (7) termopar.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método Czochralski

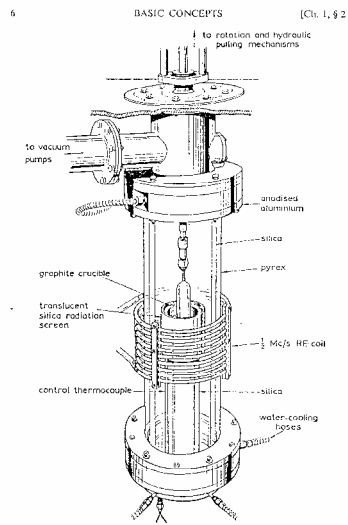


Fig. 1.2. A pulling apparatus of the type widely used to grow semiconductor

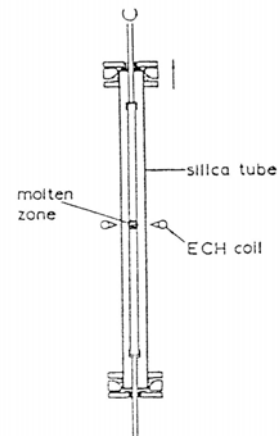


VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Zona flotante (esquema)

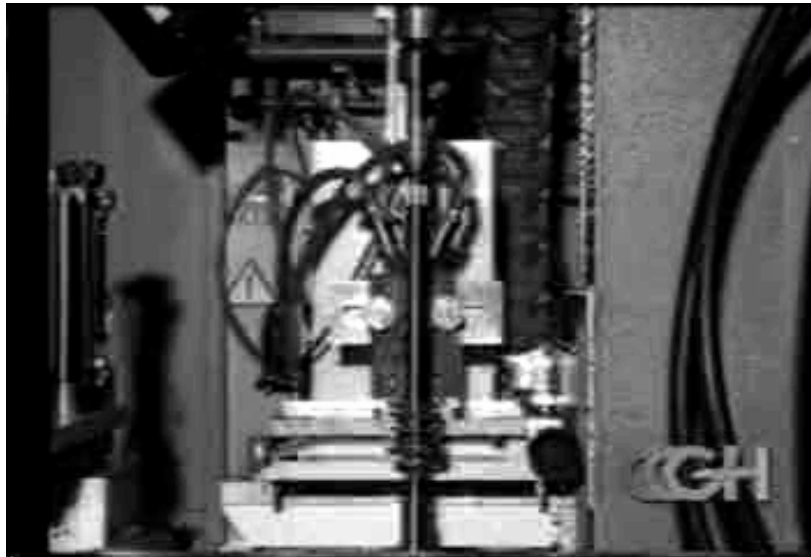
Fig. 1.4. The floating zone method. In this method a molten zone is maintained by surface tension in the rod of solid and is moved slowly (usually upwards at a rate of a few cm hr^{-1}). Symmetry is maintained by rotation of either or both the solid parts of the rod. The method is most easily applied to materials with large surface tensions – silicon and a variety of metals.



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Zona flotante (esquema)



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método Verneuil

(esquema)

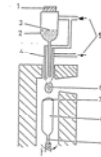
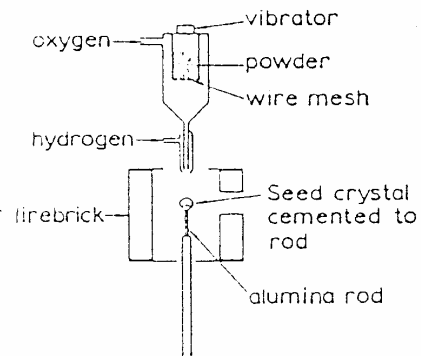


Fig. 1.3. The Verneuil method. A fine dry powder of the material to be grown is shaken through the wire mesh and falls through the oxy-hydrogen flame in which it melts. A film of liquid is formed on top of the seed crystal. This freezes progressively as the crystal is slowly lowered (a few mm hr^{-1}). To maintain symmetry the seed is rotated (usually at about 10 r.p.m.) The art of the method is to balance the rate of powder feed and the rate of lowering to maintain a constant growth rate and diameter. The method is used extensively for the production of ruby crystals.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Metodo Verneuil (esquema)

of the molten carb and to blow the carbon points
to the center and (c) to increase the diameter without
change the quality of the carb from 2 to
onto the center of the carb. The carb is then
removed. (a) formation of the carb and center
Fig. 1. Stages of flame-fusion growth of high-purity oxides.

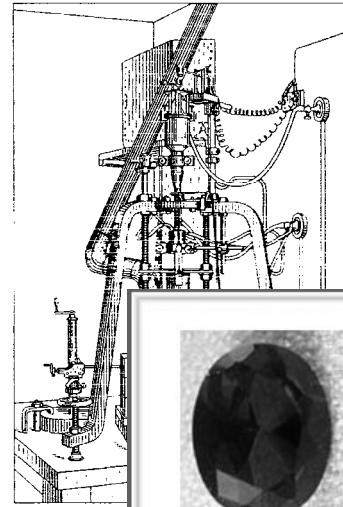
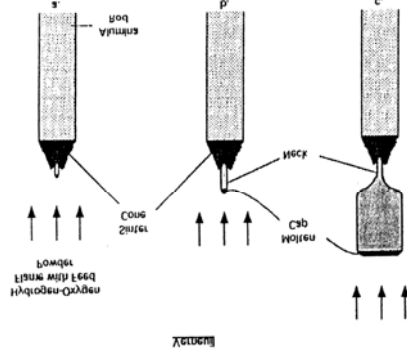


Figure 1.2 The relatively simple
(Reprinted from D. T. J. Hurley,
Part A, Chapter 1, 1993, copyright



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Modificaciones del principio de Verneuil

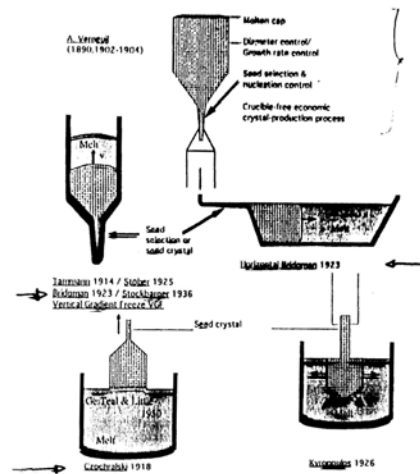


Fig. 2. Modification of Verneuil's principles of nucleation control and increased crystal diameters in other crystal-growth techniques (schematic).

VICENTE MUÑOZ SANJOSE



Técnica de disminución de la temperatura

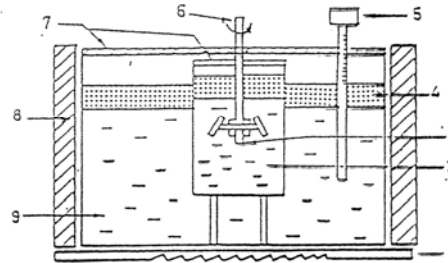


Figura 12.1. Técnica de crecimiento por descenso de la temperatura: (1) elemento calefacto, (2) cubeta de crecimiento, (3) germen, (4) capa aislante de parafina, (5) termómetro contacto, (6) agitador, (7) tapas de metacrilato, (8) aislante lateral de fieltro, (9) cubeta baño.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Técnica de gradiente de la temperatura

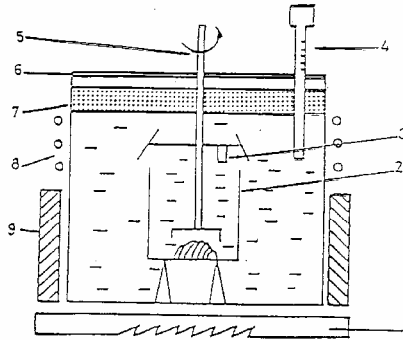


Figura 12.3 Técnica de crecimiento mediante gradiente de temperatura: (1) calefactor, (2) cubeta de crecimiento, (3) germen, (4) termómetro de contacto, (5) agitador doble, (6) tapa de metacrilato, (7) capa de parafina, (8) arrallamiento de agua, (9) aislante de fieltro.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Técnica de evaporación a temperatura constante

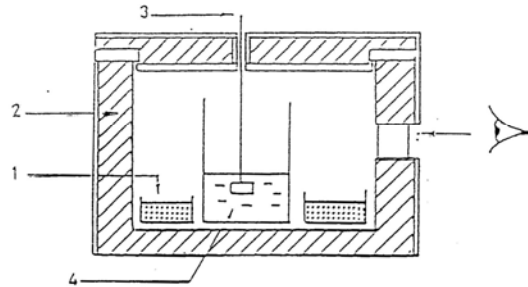


Figura 12.2 *Modificación de la técnica de crecimiento mediante evaporación a temperatura constante: (1) desecante, (2) aislante, (3) germen, (4) cubeta de crecimiento.*

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento con gel

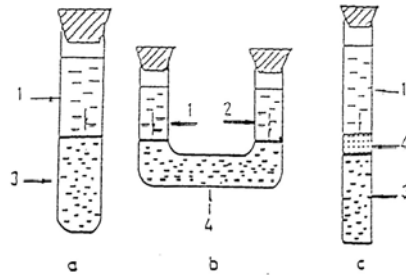
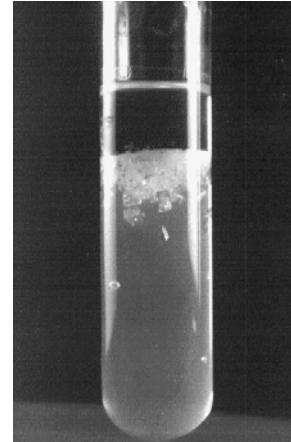


Figura 12.4 Dispositivo de crecimiento en gel: a) tubo de ensayo, b) tubo en «U», c) modelo de tres capas. (1) componente A, (2) componente B, (3) componente B+gel, (4) gel.



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método PVT

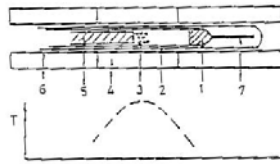
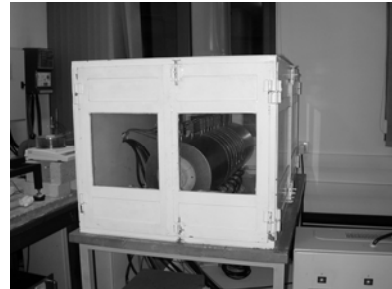
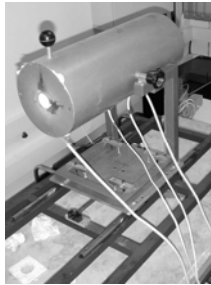
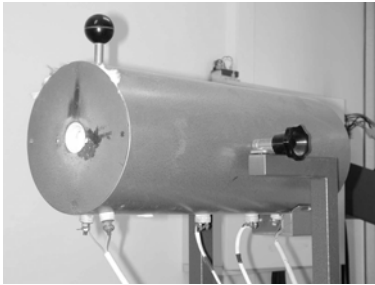


Figura 12.6. Técnica de crecimiento mediante PVD: (1) cristal, (2) ampolla de crecimiento generalmente de cuarzo, (3) nutriente, (4) elementos calefactores, (5) cierre o tapón, (6) ampolla externa, generalmente de alúmina, (7) extractor de calor.



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método CVT

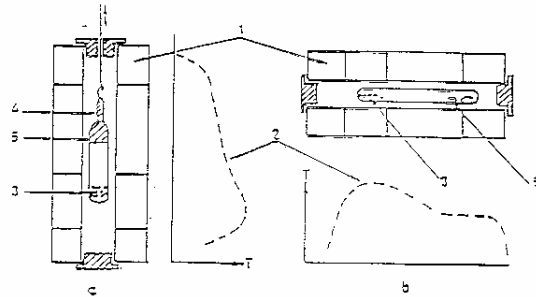
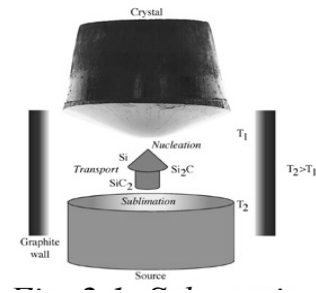


Figura 12.5. Técnica de crecimiento CVD en un sistema: a) con germen, y b) sin germen. (1) varios elementos calefactores. (2) perfil de temperatura utilizada. (3) nutriente. (4) germen. (5) cristal.



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Control de la presión en las experiencias de crecimiento

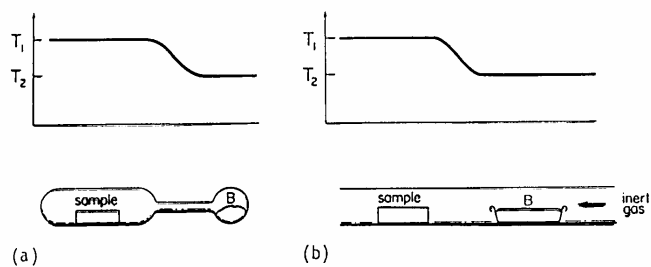


Fig.4.38. Vapor composition control by the two-temperature method in (a) closed and (b) open systems

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Control de la presión en las experiencias de crecimiento

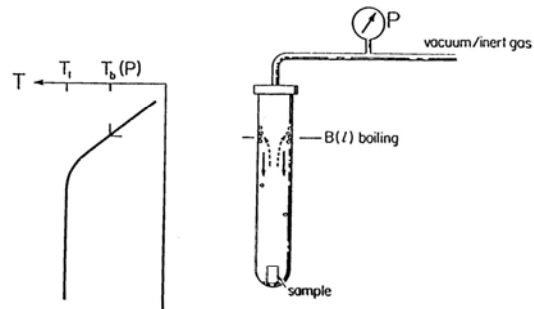


Fig.4.39. Vah Doorn - method for heating materials in vapors of externally controlled pressure. Temperature profile and experimental scheme

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método Skull

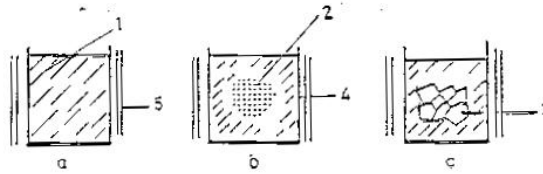


Figura 12.9. Etapas en el crecimiento por el método Skull. a: inicialmente la carga sin fundir, b: etapa intermedia con zona fundida, y c: etapa final. (1) carga, (2) fundido, (3) cristales, (4) crisol, (5) elemento calefactor.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método de flujo

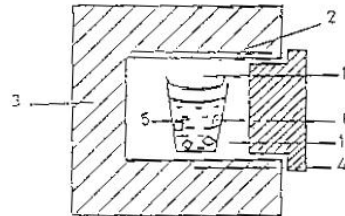


Figura 12.16. Equipo para crecimiento por método de flujo, mediante descenso lento de temperatura: (1) termopares de medida, (2) elemento calefactor, (3) aislantes, (4) termopar de control, (5) crisol, (6) cristales.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método hidrotermal

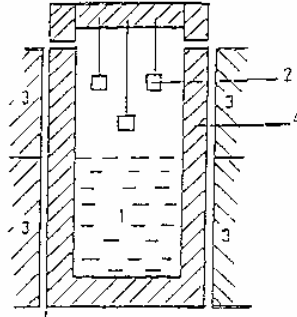


Figura 12.17. *Método Hidrotermal: (1) disolución del mineralizador y el material a crecer (2) germen. (3) elementos calefactores. (4) autoclave.*

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método hidrotermal

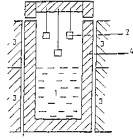
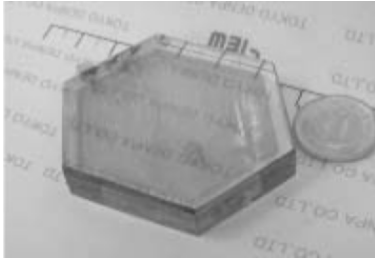


Figura 12.17. Método hidrotermal: (1) disolución del mineralizador y el material a crecer; (2) germen; (3) elementos calefactores; (4) autoclave.



NORTHROP GRUMMAN
Space Technology

Hydrothermal Crystal Growth

- **KTP High Pressure Autoclaves**
 - Growth temperature ~600°C.
 - Pressure up to 25,000 psi.
 - Growth time up to 10 weeks.
 - Continuous power and temperature monitoring required.
- **Advantages:**
 - High gray-track resistance.
 - Superior material quality.
- **Gold Crucibles**
 - 5 – 9's pure gold required.

Seed Crystals
Gold Liner
Heater Bands
Water and Flux Fill Solution
Baffle Plate
Nutrient Charge
Autoclave

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ