



Modificaciones metodologicas

Alternativas de “baja temperatura”
para el crecimiento de semiconductores

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento a partir del fundido. Sistema ideal

Baja presión de vapor

Bajo punto de fusión

Alta conductividad térmica

Bajo calor de solidificación

Sin transiciones de fase entre el punto de fusión y la temperatura ambiente

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Materiales II-VI

Algunas características de estos materiales a considerar en el crecimiento cristalino

(I)

- Fuerte carácter iónico del enlace
- Gran grado de asociación en la fase líquida
- Pequeña conductividad térmica
- Tendencia al polimorfismo

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Materiales II-VI

Algunas características de estos materiales a considerar en el crecimiento cristalino

(II)

- Altas presiones de vapor a la temperatura de fusión, en general también alta.
- Transiciones de fase entre el punto de fusión y la temperatura ambiente.
- Alto calor de solidificación.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Las técnicas de “baja temperatura” como alternativa

Métodos en disolución:
THM
CTHM

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Métodos en disolución: El TSM

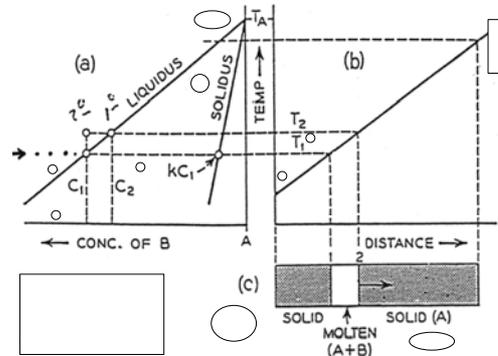


Fig. 1—Temperature gradient zone melting scheme shows: a—portion of phase diagram, b—temperature gradient in system, and c—physical system comprising molten zone containing *A* and *B* traveling through solid *A*.

Principio del método

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método TSM

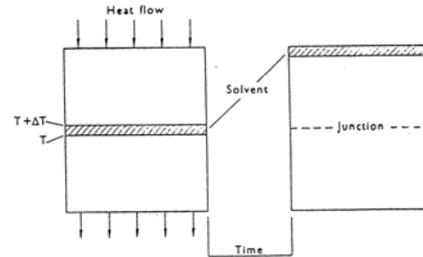
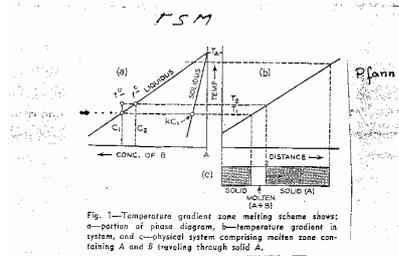


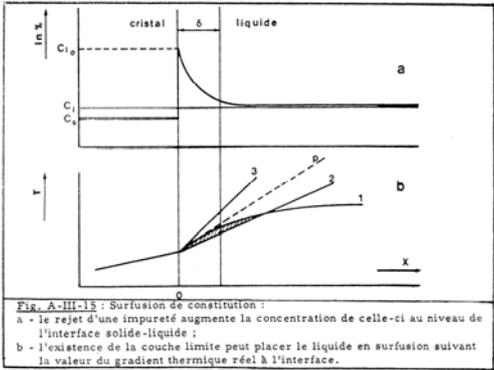
Fig. 3.1. Schematic of zone movement process in travelling solvent method (TSM).

No hay mov. mecánico
La zona fundida es muy delgada

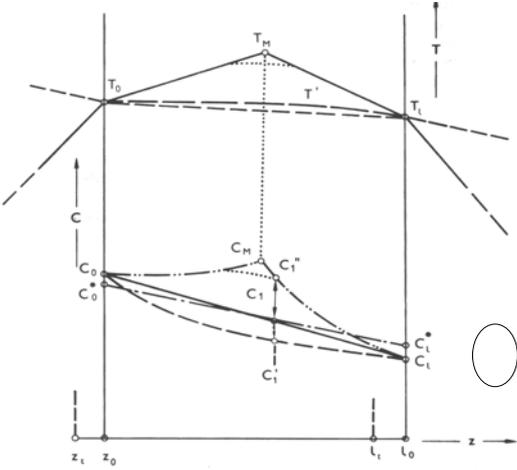
VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Métodos en disolución: El TSM



Inestabilidad contitucional



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Métodos en disolución: El THM

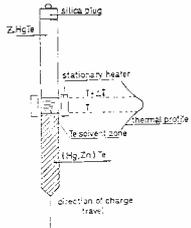
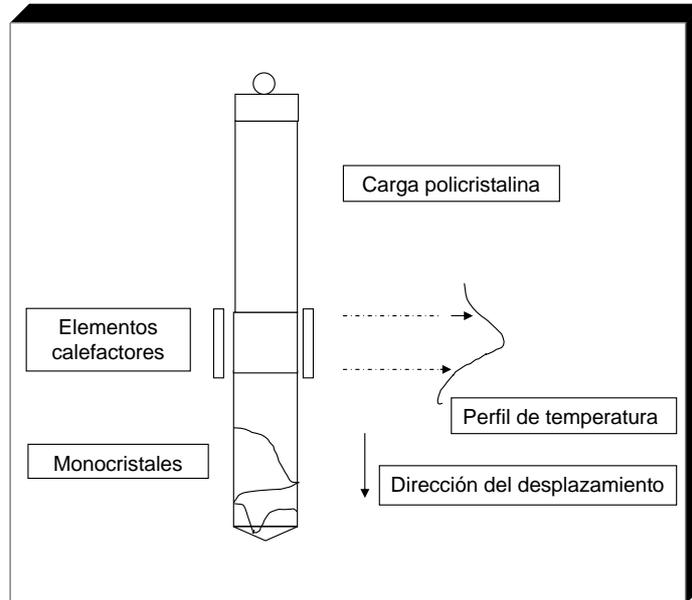


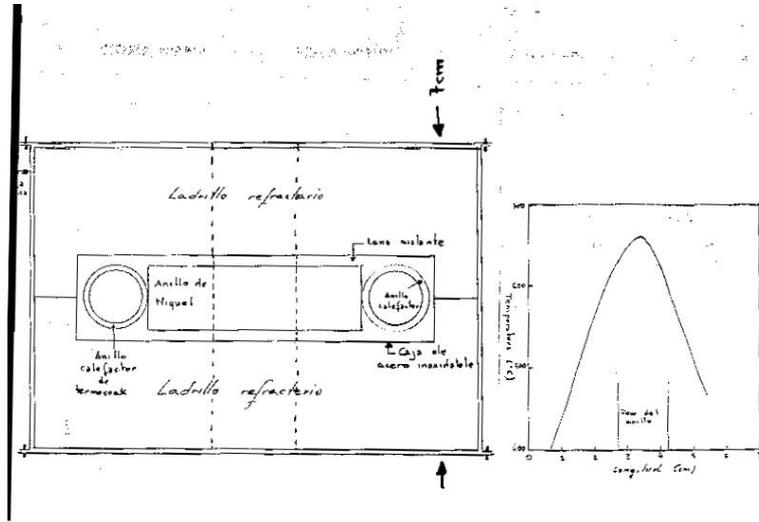
Figure 1. Principle of the THM.
De [10].



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método THM



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Travelling Heater Method

- 1.- Single or poly-crystal material can be grown at a temperature far below its melting point
- 2.- A more perfect crystal can be grown
- 3.- Purification
- 4.- Stabilizing effect. Suppression of convection
- 5.- To grow crystals of materials which melt peritectically or which exhibit a first order phase transformation
- 6.- Constitutional supercooling can be eliminated
- 7.- Steady state growth conditions can be attained

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Métodos en disolución: El THM

Algunas características del método

(I)

- Permite el crecimiento de mono o policristales a $T < T_f$
- Al crecer a más baja temperatura se pueden crecer cristales con menos dislocaciones
- Se produce un efecto de purificación del material fuente
- El transporte de energía (calor) y masa en la zona disolvente controlan el problema.



Métodos en disolución: El THM

Algunas características del método

(II)

- Permite el crecimiento de materiales que no funden congruentemente o tienen transiciones de fase entre la temperatura de fusión y la temperatura ambiente
- El sobre-enfriamiento “constitucional” puede evitarse con un perfil de temperaturas adecuado
- Un estado estacionario puede alcanzarse tras un cierto transitorio y se pueden crecer materiales homogéneos composicionalmente



Métodos en disolución: El THM

Parámetros y condiciones experimentales

- Punto de trabajo, determinado por el diagrama de fases y el gradiente de temperaturas.
- Concentración de la disolución
- Estudio de la difusión en el disolvente y determinación de la velocidad límite

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Métodos en disolución: El THM

Punto de trabajo

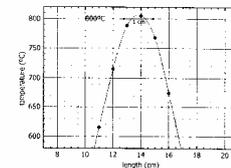
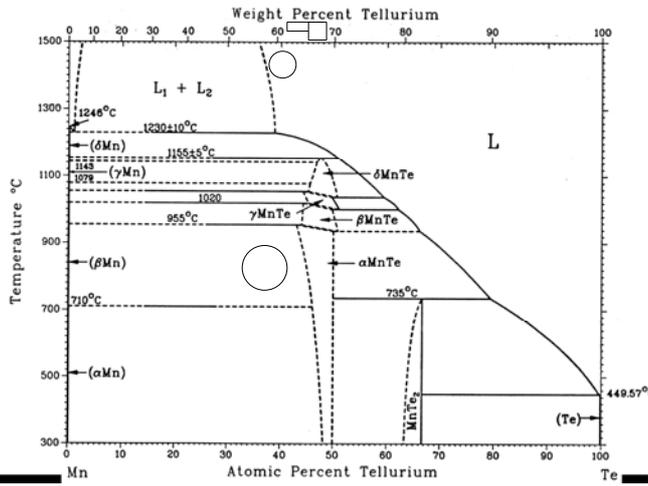
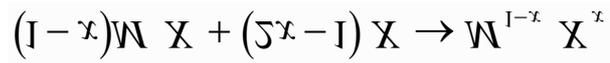


Figura 2.10 Perfil de temperatura del forno THM por el crecimiento del MnTe

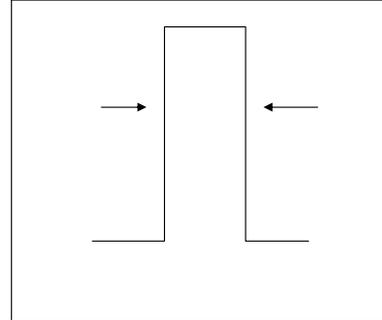


Métodos en disolución: El THM

Concentración de la disolución



$$m_x = \frac{\pi h D^2}{2 \left\{ \frac{1}{d_x} + \frac{(1-x) M_{MX}}{(2x-1) d_{MX} M_x} \right\}}$$



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ

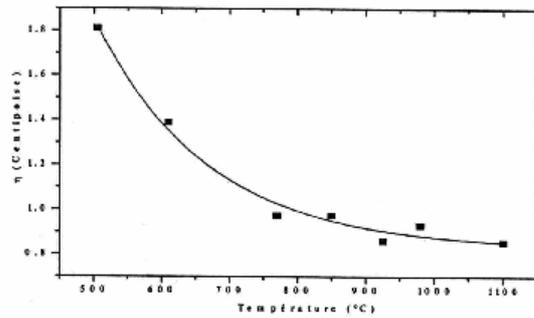


Métodos en disolución: El THM

Velocidad de crecimiento

$$\eta D_{MX} = 8.2 \cdot 10^{-8} T \left(1 + 3 \frac{V_2}{V_1} \right) \frac{1}{V_1^{1/3}}$$

$$V_{\max} \leq \frac{D_{MX} \frac{dx}{dT} \Big|_{pt}}{x(2x-1)} G$$



Viscosidad del disolvente en función de la temperatura

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ

V_1 es el volumen molar del soluto

V_2 el volumen molar del disolvente

V_{\max} es la velocidad máxima para evitar la subfusión

G es el gradiente en la interfase de cristalización

Pt es el punto de trabajo



Métodos en disolución

¿Podríamos sintetizar el material también a baja temperatura?

¿Podríamos utilizar las técnicas de crecimiento en disolución con este objetivo?

**Transición del método de crecimiento THM
al de síntesis-crecimiento CTHM**

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Métodos en disolución: El CTHM

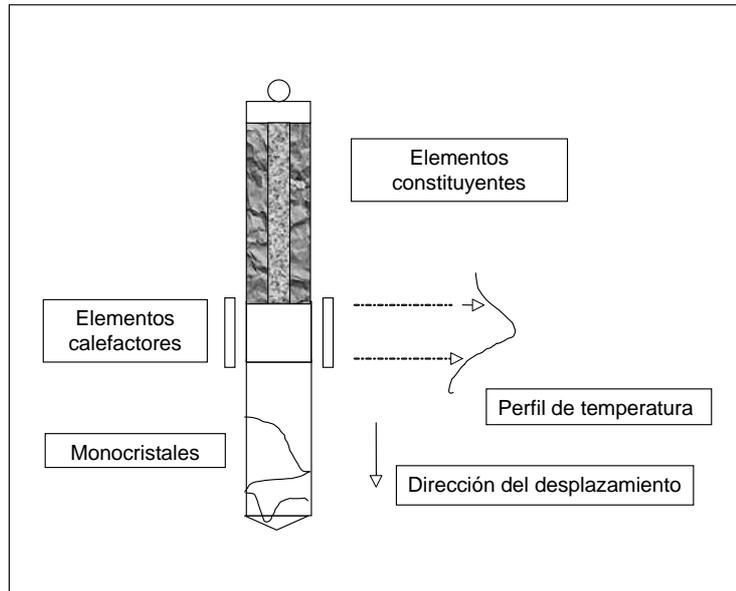
Parámetros y condiciones experimentales

- Las del método THM
 - Punto de trabajo, determinado por el diagrama de fases y el horno de crecimiento.
 - Cálculo de la concentración de la disolución
 - Estudio de la difusión en el disolvente y determinación de la velocidad límite
- Preparación del material fuente

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Métodos en disolución: El CTHM



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método CTHM

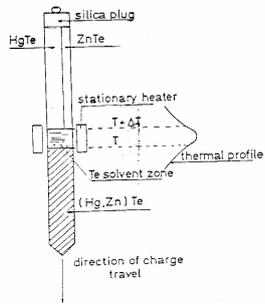
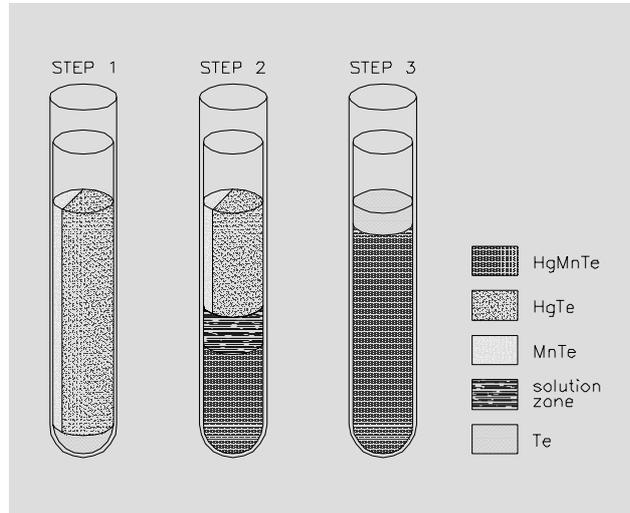
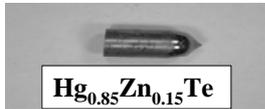


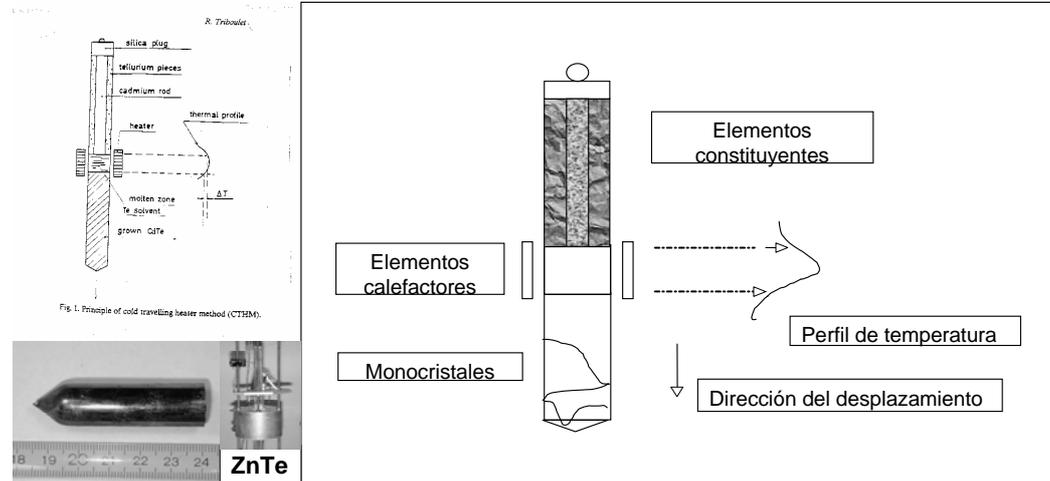
Figure 1. Principle of the (Hg,Zn) Te THM growth.



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



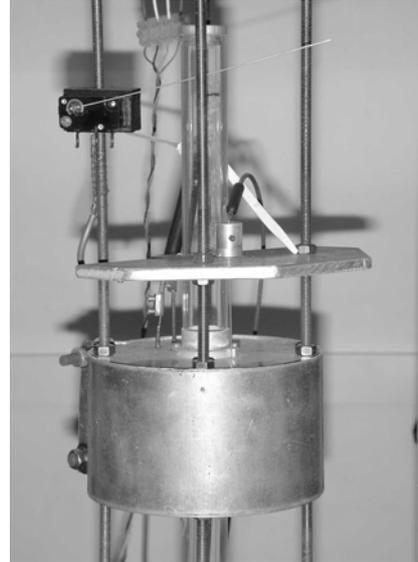
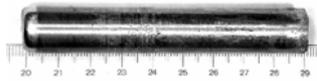
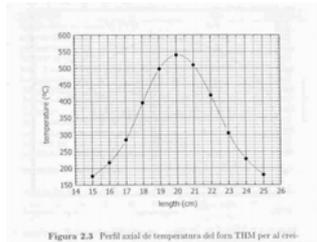
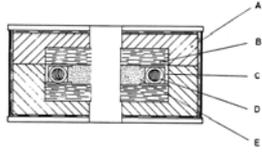
Método CTHM



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Método CTHM



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



La recristalización en fase sólida

- **Definición:**

Un cambio mediante tratamiento térmico en el estado cristalino de una estructura policristalina

Procesos implicados:

- La restauración
- La recristalización primaria
- El crecimiento de granos
 - Crecimiento normal
 - Crecimiento preferencial

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ

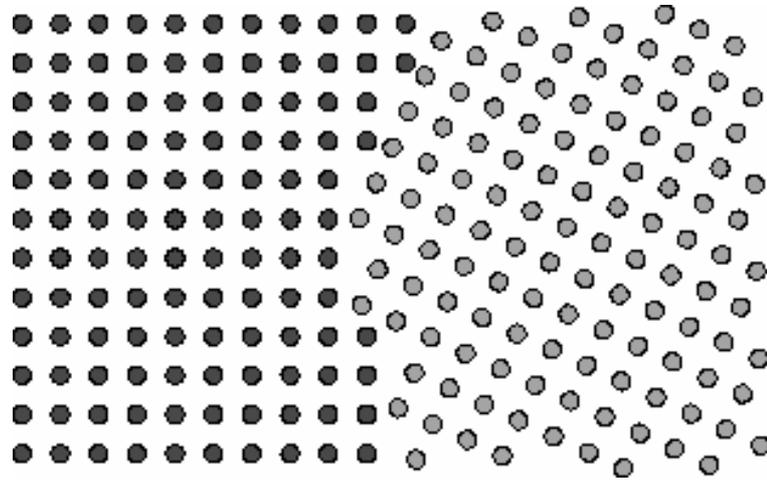
La restauración no implica ni la creación de nuevos granos ni el desplazamiento de las juntas generales que definen los granos existentes. La estructura policristalina es la misma y solo la distribución de defectos intragranulares se modifica. La restauración puede ser descrita como la coalescencia de los subgranos, la minimización de energía se produce por eliminación de las subjuntas

La recristalización primaria describe la nucleación de nuevos granos seguida de su crecimiento efectuado aprovechando la materia amorfizada como consecuencia de tratamientos como el laminado. La fuerza motriz asociada es la eliminación de dislocaciones existentes en el seno de los granos

El crecimiento de los granos se produce por desplazamiento de las juntas de grano. La fuerza motriz reside en la minimización de la superficie de la junta de grano y de la energía que esta asociada. Si las movilidades de los diferentes juntas es similar y aparece un crecimiento homogéneo de las dimensiones de los granos estamos en el crecimiento dicho normal, mientras que si la migración no se produce más que para una minoría de granos se produce un crecimiento de unos a costa de los otros estamos en un crecimiento preferencial o anormal o recristalización secundaria.



Simulation in a clean system



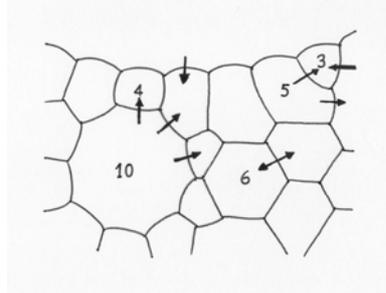
VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



La recristalización en fase sólida

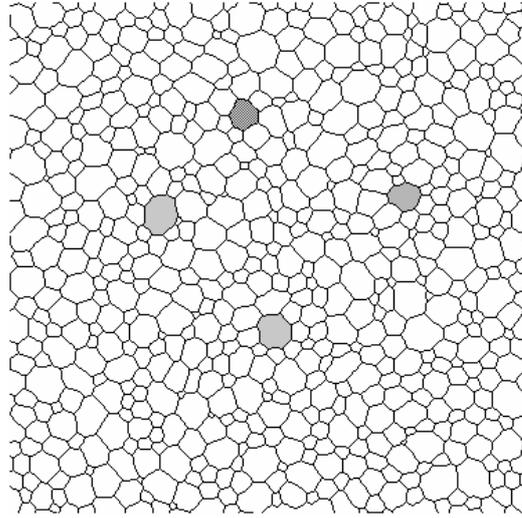
Un ángulo más grande de 120° implica una inestabilidad

Esta inestabilidad provoca la curvatura de la unión para acercarse al ángulo de 120°

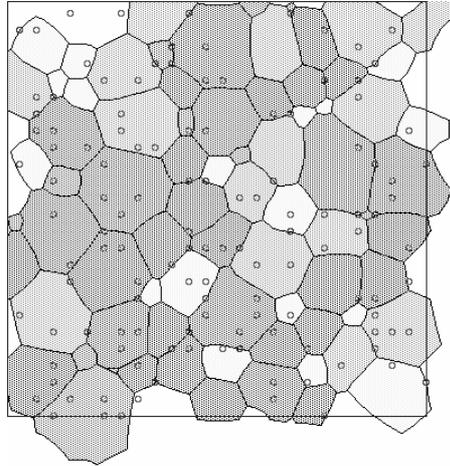


La junta es también inestable y trata de disminuir su radio de curvatura lo que hace que las fuerzas no se compensen y un grano crezca a cuenta de los otros

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



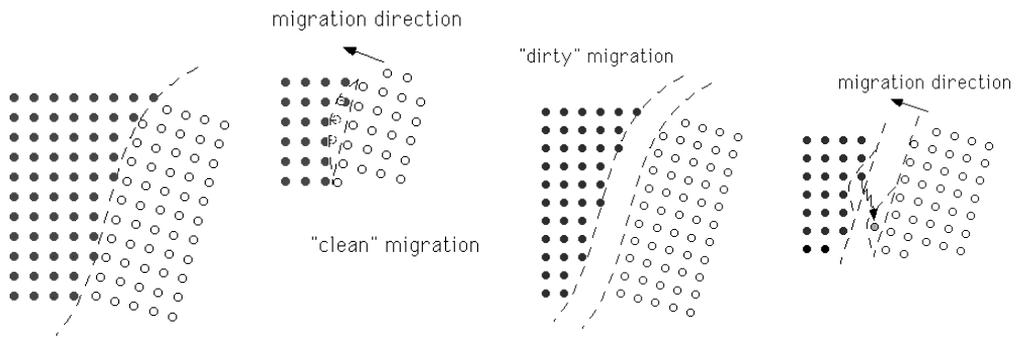
VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Migration

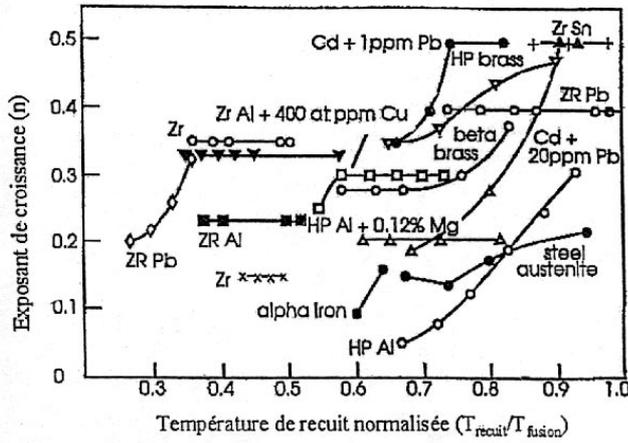


VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



La recristalización en fase sólida

Velocidad de crecimiento de los granos



$$R=C t^n$$

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



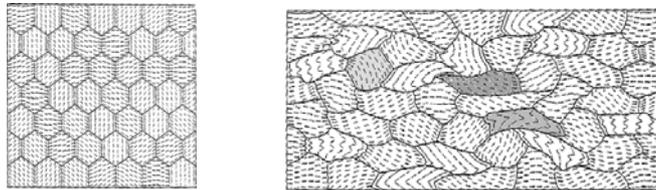
What makes two grain behave differently?

a) Different crystals have different slip systems available for deformation, and can deform more or less easily by diffusional processes. As a result their mechanical properties can be quite distinct (even if they use the same deformation mechanisms).

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



b) crystallographic orientation Since during plastic deformation of a crystal controls the movement of dislocations, grains which are well oriented for slip on a particular slip system will in principal be able to deform more easily than those whose slip system orientations result in low resolved shear stresses. The pair of images below show the deformation in a polycrystal with only one slip system, notice how in the second figure the three coloured grains have undergone virtually no deformation (yellow) a lot of deformation (orange) and a lot of deformation with internal kinking as well (green). The short lines within grains show the local slip system orientation.



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



c) shape The shape of any object will be an influence on its mechanical behaviour, elongate grains will be more prone to buckling than spherical ones, and if a series of elongate grains are all aligned, it makes it easier for them to deform by grain boundary sliding. Similarly elongate grains will have a mechanical coupling on them that will tend to rotate them with respect to the applied stress that spherical grains will not have.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



d) neighbours The local neighbourhood relationships of grains will influence the local behaviour. If a weak mineral is surrounded by stiffer grains, it may be "shielded" by those grains and remain undeformed, even though it is inherently weak. Also quartz-mica boundaries commonly seem to be sites of preferential dissolution.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



f) grain size There are two main grain size dependent behaviours, one related to the Hall-Petch effect for plasticity, that makes smaller grains stiffer, the other for diffusional creep, that makes smaller grains less stiff.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



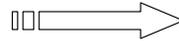
g) grain boundary orientation certain grain boundary orientations allow easier grain boundary sliding, for example a brick wall texture in simple shear would allow easy grain boundary sliding because all the boundaries are aligned.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



La recristalización en fase sólida

Material policristalino:
Dimensión de grano
Pureza
Orientación preferencial



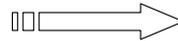
Preparación de la muestra:
Limpieza
Corte
Pulido



Preparación



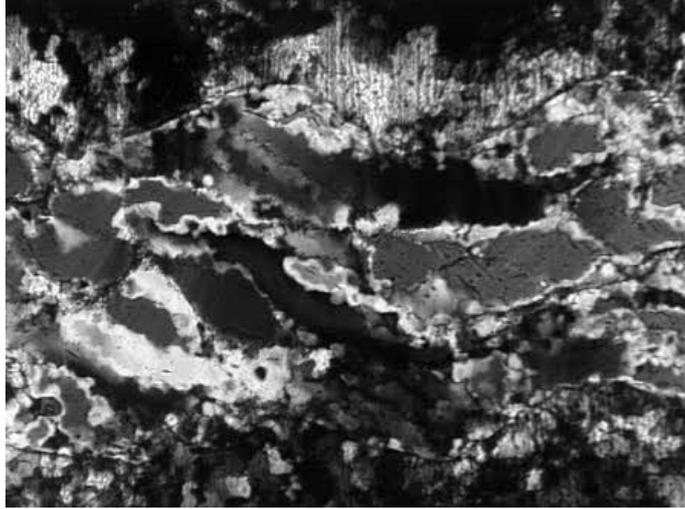
Proceso térmico:
Temperaturas y presiones
Duración



VICENTE MUNOZ SANJOSÉ



Recristalización a partir de un material deformado



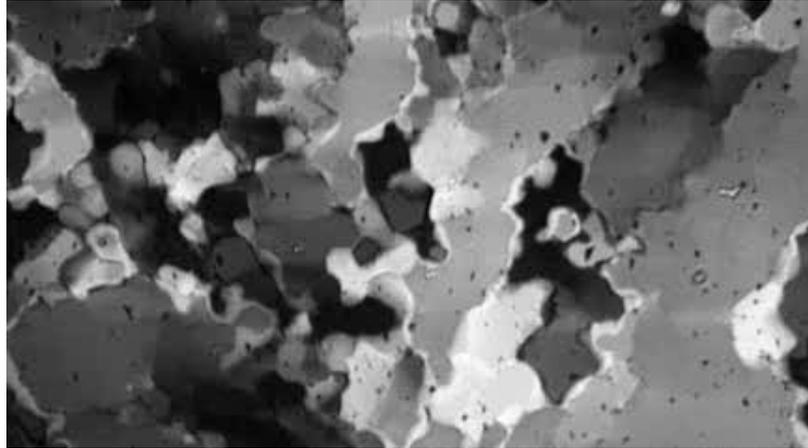
VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Recristalización a partir de un material deformado



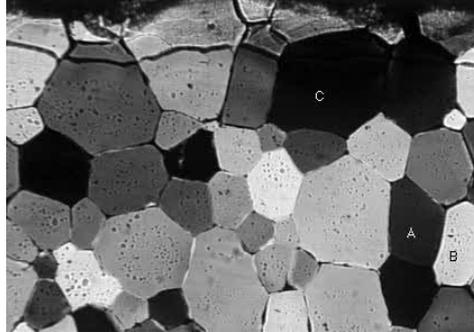
VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Recristalización a partir de un material deformado



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ

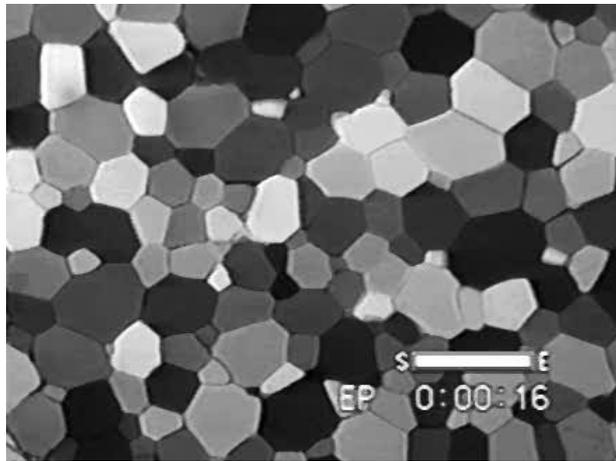


We can see the development in two grains A and B.
One showing very sharp variations within the grain in orientation and hence extinction and the other only gradual changes

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento de granos

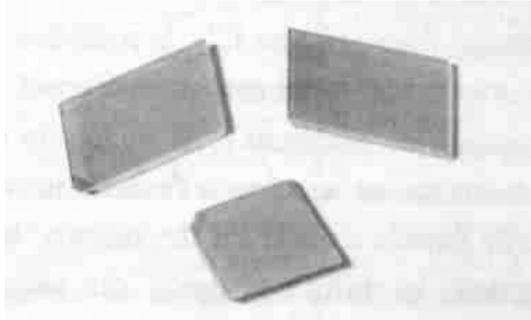


VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ

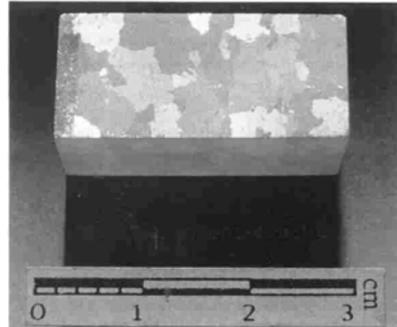


Crecimiento cristalino del ZnSe Recristalización en fase sólida

Completa
(cristales del orden del cm^3)



Parcial



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ

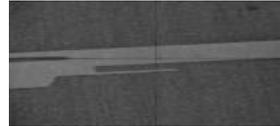


Defectos en ZnSe recristalizado

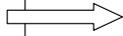
2 atm Argón



5 atm Selenio



10 atm Selenio



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ