

Wzrost kryształów profilowanych z fazy ciekłej **

(Część II: Krystalizacja taśm krzemowych metodą EFG)

WSTĘP

Rozwój przemysłu elektronicznego stwarza potrzebę opracowania przez technologów nowych metod wytwarzania krzemu monokrystalicznego. Szczególnie dużego znaczenia nabiera opanowanie technologii wytwarzania monokrystalicznych taśm krzemowych na skalę techniczną. Obserwowane tendencje coraz szerszego wykorzystywania krzemu jako podstawowego materiału stosowanego w budowie baterii słonecznych [1], [2] wpłynęły na przyspieszenie rozwoju badań nad metodą EFG [3], której opis wraz z przeglądem literatury przedstawiono w części I niniejszej pracy [4]. Stopień opanowania tej techniki krystalizacji w stosunku do krzemu można ocenić na podstawie kilku opublikowanych ostatnio prac [5]-[8].

Prowadzone obecnie badania, zarówno teoretyczne, jak i doświadczalne, są skupione na kilku podstawowych zagadnieniach, a mianowicie:

- poszukiwaniu i doborze materiałów na matryce,
- określeniu warunków zwilżalności i kształtu menisku,
- opracowaniu najkorzystniejszego kształtu matrycy,
- określeniu wymagań dotyczących warunków cieplnych i geometrii układu grzewczego,
- zbadaniu wpływu struktury materiału na własności wykonywanych z niego ogniw słonecznych.

Zagadnieniom przetwarzania energii słonecznej w energię elektryczną są poświęcone prace [9], [10]. Propozycje Wolfa, dotyczące budowy ogniw słonecznych z wykorzystaniem taśm lub płyt krzemowych wytwarzanych za pomocą opracowanej przez niego metody, wydają się być interesujące ze względu na możliwość opanowania stosunkowo taniej i masowej produkcji tych przyrządów.

W niniejszej pracy są przedstawione rezultaty wspólnych badań prowadzonych w WAT i ONPMP nad krystalizacją taśm krzemowych metodą EFG. Dotychczasowy ich przebieg dotyczył następujących zagadnień:

- budowy i sprawdzenia układu grzewczego zapewniającego utrzymanie specyficznych warunków termicznych wzrostu,
- doboru materiałów, określenia kształtu i sprawdzenia matryc dla taśm o szerokości do 20 mm i grubości 1 mm,

* Obecnie pracownik ONPMP

** Praca jest oparta na badaniach, które przeprowadzono częściowo w Wojskowej Akademii Technicznej

- określenia granicznych wartości parametrów procesu krystalizacji: temperatury fazy ciekłej, wysokości menisku, przepływu argonu i szybkości wyciągania zarodki,
- ustalenia wpływu warunków wzrostu na przebieg procesu krystalizacji, strukturę, pewne własności elektryczne i dokładność wymiarową taśm.

1. Część doświadczalna

Podstawowy problem pojawiający się w podejmowanych badaniach nad monokrystalizacją taśm krzemowych jest związany z napięciem powierzchniowym ciekłego krzemu. Czynnikiem ten, w rozważanych temperaturach fazy ciekłej, w zdecydowany sposób utrudnia kształtowanie frontu krystalizacji odpowiednio do przyjętych wymiarów taśmy. Stopień trudności tego problemu zwiększa się ze względu na konieczność utrzymania kształtu i położenia frontu krystalizacji w bardzo wąskich granicach, co może być zapewnione przez wysoką stabilność warunków termicznych, zachowywaną w czasie trwania całego procesu monokrystalizacji. Tak ostre reżimy technologiczne są źródłem licznych niepowodzeń pojawiających się w początkowych fazach badań i częstego braku powtarzalności warunków w kolejnych procesach wzrostu taśm.

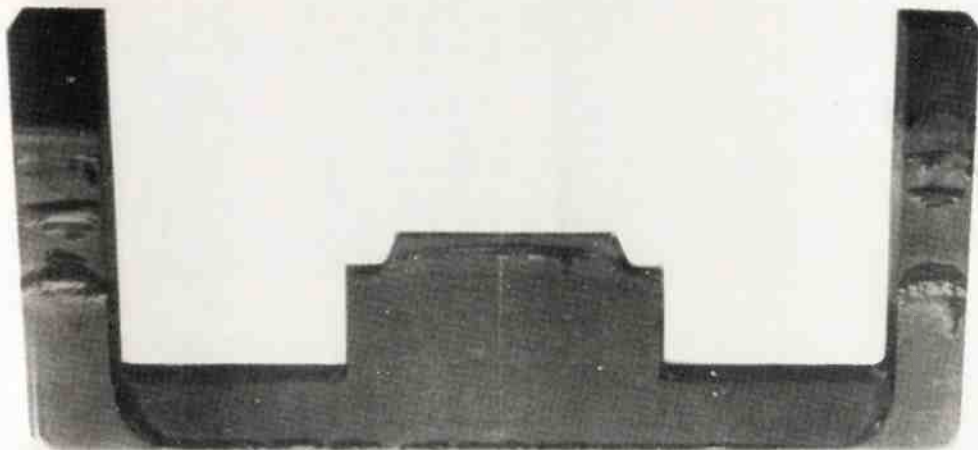
Do badań nad krystalizacją taśm krzemowych metodą EFG wykorzystano odpowiednio zaadaptowane urządzenie Czochralskiego z grzaniem indukcyjnym, umożliwiające przesuw zarodki z szybkością do 13 mm/min /schemat rozmieszczenia ekranów oraz położenie tygla, matrycy i dysz argonu jest przedstawiony na rys. 1/. Istotną rolę w utrzymaniu rozkładu temperatur w kierunku promieniowym i osiowym odgrywają kwarcowe ekrany pionowe [4] i grafitowy ekran poziomy [3]. Położenie dysz wlotowych argonu [10],[13] zapewnia dostateczne płukanie układu i umożliwia zmianę warunków termicznych w obszarze frontu krystalizacji i wzdłuż rosnącego kryształu w czasie trwania procesu jego wzrostu.

Sprawdzono kilka gatunków grafitu mogącego mieć zastosowanie w budowie matrycy. Stwierdzono, że bardzo trudne warunki pracy tego elementu wytrzymałe grafit drobnoziarnisty o symbolu PT, posiadający gęstość powyżej 1,8 g/cm³. Nieuszkodzona mechanicznie matryca /w szczególności jeśli nie posiada wyszczerbień powierzchni kształtującej i krawędzi/ jest w stanie wielokrotnie spełniać swoje zadanie w procesach krystalizacji taśm krzemowych /wygląd używanej kilkakrotnie grafitowej matrycy przedstawiono na rys. 2/. Ukształtowanie części kapilarnej uwzględnia wymagania dotyczące kształtu i wysokości menisku oraz warunków termicznych panujących w szczelinie, przy górnej powierzchni matrycy i w pokrywającej ją warstwie ciekłego krzemu.

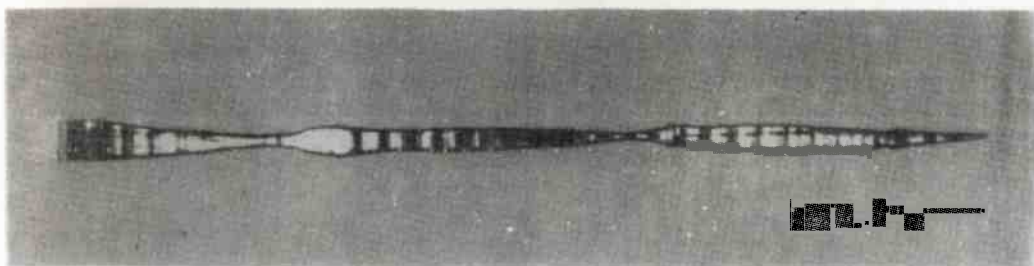
Procesy krystalizacji prowadzono na zarodkach o przekroju 5x5 mm, zorientowanych w kierunku $\langle 112 \rangle$, z dwiema powierzchniami bocznymi typu $\{111\}$. Stosowano tygły kwarcowe o średnicy 80 mm, a ciężar wsadu wynosił każdorazowo 300 gramów.

Temperatura fazy ciekłej była ustalana w sposób pośredni, za pomocą regulacji mocy dostarczanej, a jej wahania ograniczono przez zastosowanie układu stabilizującego napięcie w obwodzie wzbudnika.

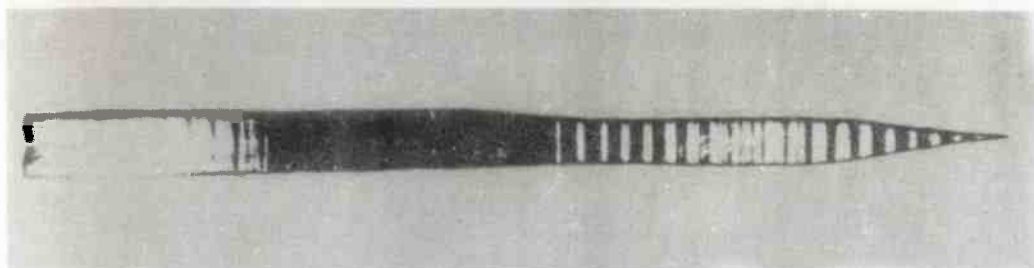
Odłącznym i znacznie trudniejszym problemem jest ustalenie warunków termicznych panujących w szczelinie kapilarnej oraz w warstwie ciekłego krzemu, która pokrywa górną powierzchnię matrycy. Przy określonej temperaturze fazy ciekłej w tyglu o warunkach tych decyduje głębokość zanurzenia matrycy. Zmianę tej głębokości umożliwia pionowy przesuw tygla o zakresie 40 mm. Przeprowadzone próby pozwoliły stwierdzić, że odległość górnej powierzchni matrycy od poziomu ciekłego krzemu w tyglu powinna wynosić 3-4 mm. Należy dodać, że podstawą do ustalenia tej wartości są informacje o zachowaniu się warstewki ciekłego krzemu i kształtującego się kryształu, uzyskane



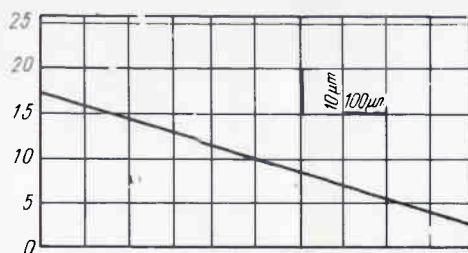
Rys. 2. Matryca grafitowa używana w kilku procesach krystalizacji /pow. 2x/



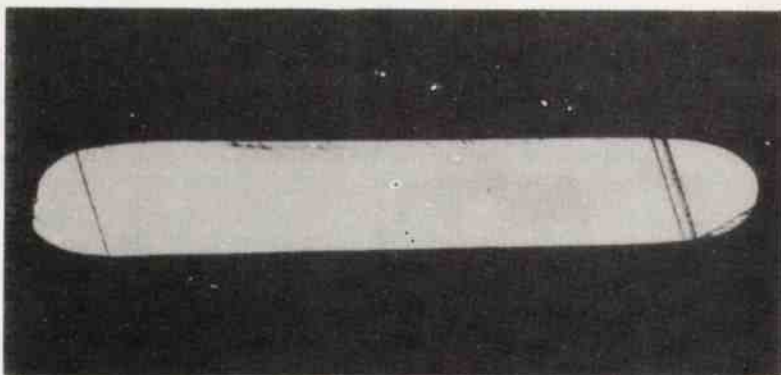
Rys. 3. Taśma krzemowa o zmiennej szerokości /pow. 0,5x/



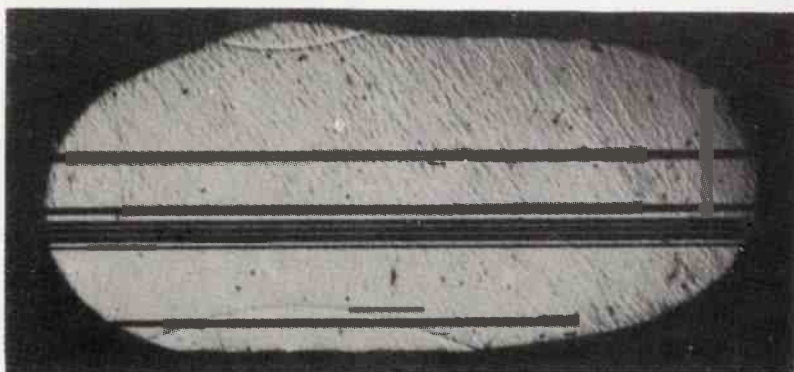
Rys. 4. Taśma krzemowa otrzymana metodą EFG /pow. 0,5x/



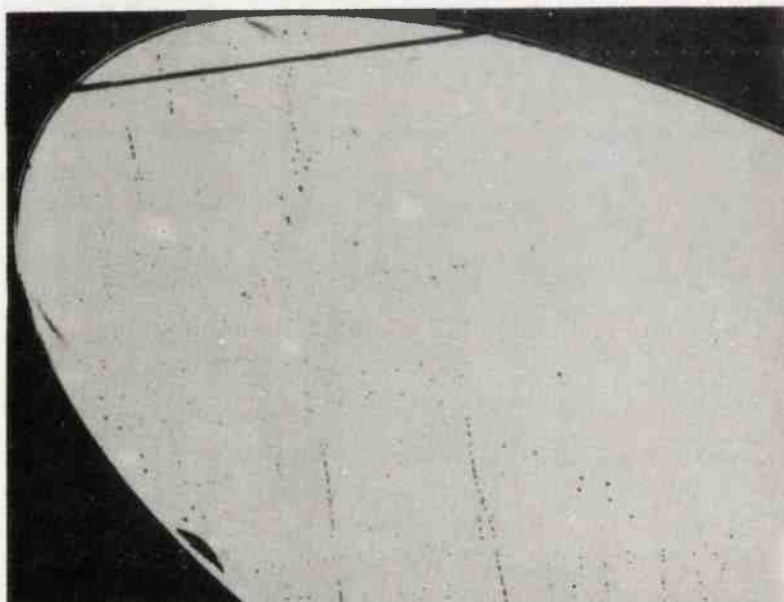
Rys. 5. Profilogram powierzchni taśmy krzemowej wykonany w kierunku wzdłużnym



Rys. 6. Przekrój poprzeczny taśmy krzemowej - widoczne ślody płaszczyzn bliźniaczych równoległych do kierunku wzrostu /pow. 13x/



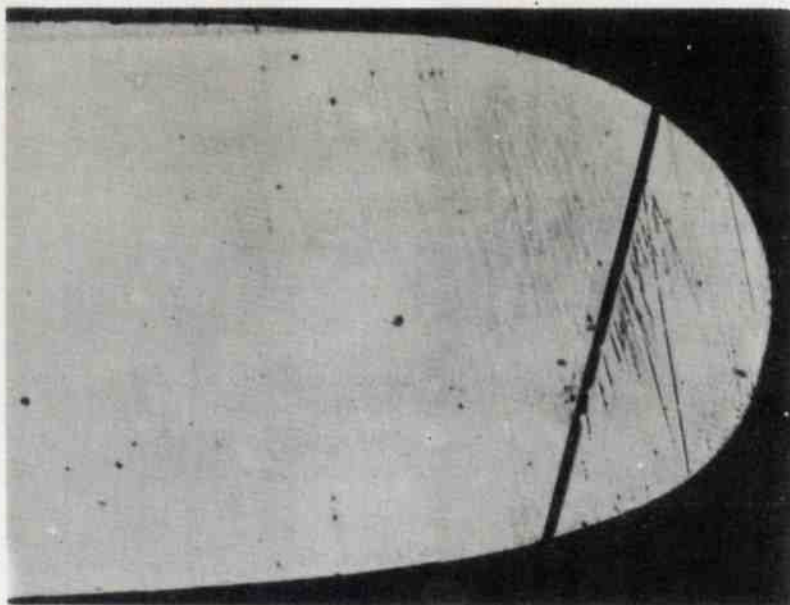
Rys. 7. Struktura części taśmy krzemowej będącej w początkowej fazie rozszerzania /pow. 15x/



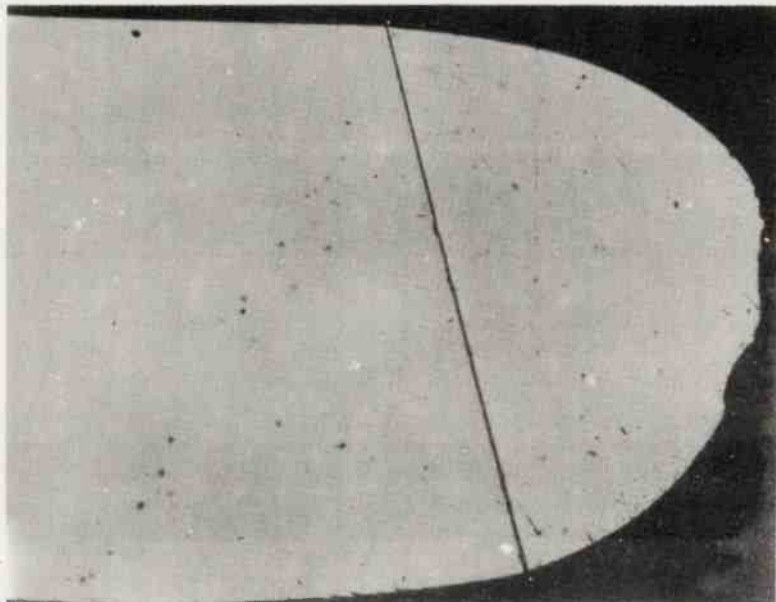
Rys. 8. Rozkład dyslokacji w części zewnętrznej przekroju taśmy krzemowej /pow. 50x/



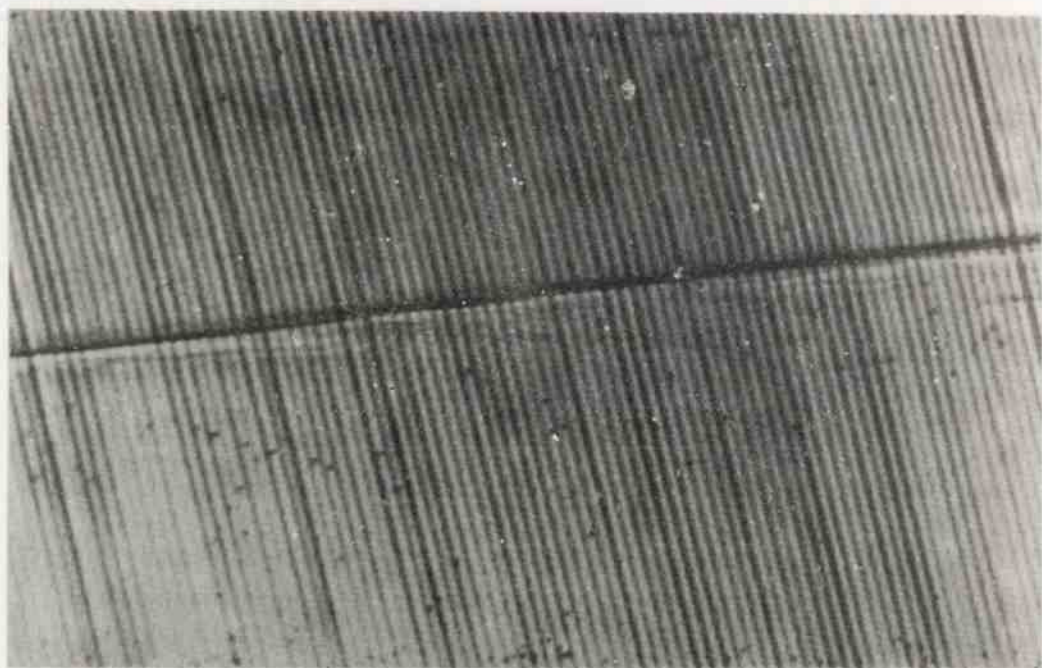
Rys. 9. Struktura taśmy krzemowej - i przekrój wzdłużny /pow. 50x/



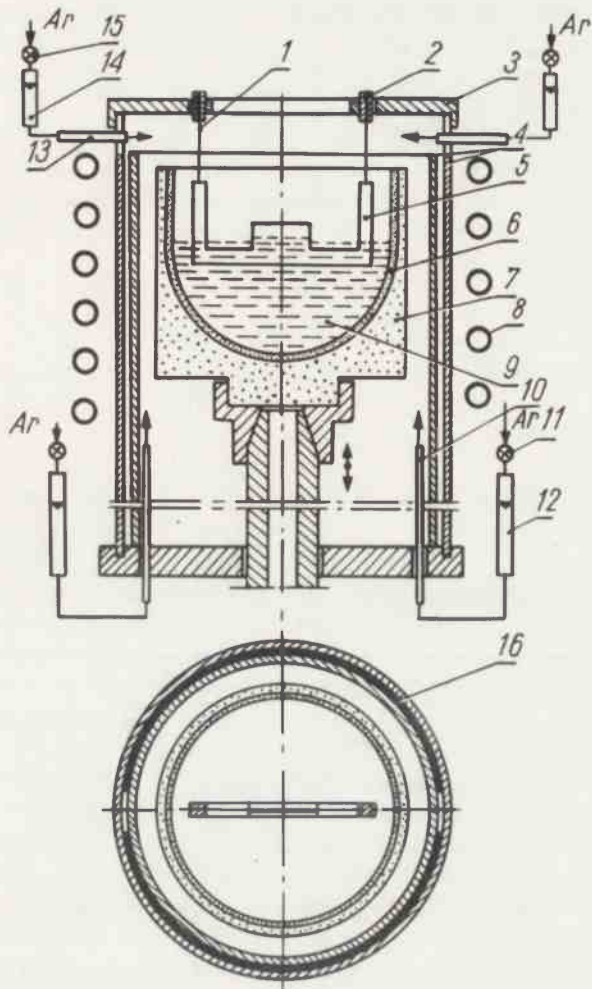
Rys. 10. Struktura bocznej części taśmy krzemowej /pow. 63x/



Rys. 11. Struktura części taśmy krzemowej pokazanej na rysie 10, w przekroju oddalonym o 10 mm /pow. 63x/



Rys. 12. Struktura powierzchni bocznej taśmy krzemowej /pow. 1500x/



Rys. 1. Schemat układu grzewczego: 1- wieszaki molibdenowe, 2- tulejki grafitowe, 3- ekran grafitowy, 4- ekrany kwarcowe, 5- matryca, 6- tygiel kwarcowy, 7- tygiel grafitowy, 8- wzbudnik, 9- ciekły krzem, 10- dolne dysze argonu, 11- zawór, 12- rotametr, 13- górne dysze argonu, 14- rotametr, 15- zawór, 16- wata grafitowa

na podstawie ciągłej obserwacji procesu krystalizacji. Rozszerzanie, zwężanie lub przemieszczanie kryształu w kierunku jednej z krawędzi bocznych matrycy jest jedynym miernikiem dobrania właściwych warunków termicznych.

Istotną rolę w doborze tych warunków odgrywa zmiana wydatku argonu przepływającego przez dysze dolnej i górnej części układu /rys. 1/. Nadmuch w jego górnej części wywiera decydujący wpływ na intensywność odprowadzania ciepła krystalizacji i rozkład temperatury w rosnącym kryształ. Dominującego znaczenia w utrzymaniu symetrycznego położenia kryształu względem matrycy nabiera nadmuch z górnych dysz z chwilą osiągnięcia przez kryształ szerokości ok. 5 mm.

Wydatek argonu był zmieniany odpowiednio: dla dysz górnych od 5 do 15 l/min i dla dysz dolnych od 5 do 40 l/min.

Szybkość wyciągania zarodki była związana z fazą wzrostu kryształu i przebiegiem jego rozszerzania. Procesy krystalizacji rozpoczynano przy szybkości około 0,5 mm/min, w trakcie powiększania szerokości taśmy podwyższano ją i w warunkach wzrostu stabilnego utrzymywano w zakresie 9-10 mm/min.

Zmiana szybkości wyciągania w dostrzegalny sposób wpływa na zmianę szerokości rosnącej taśmy. Szybkość tą należy zmniejszać w przypadkach, gdy na skutek niewłaściwych warunków termicznych i źle dobranych przepływów argonu szerokość kryształu ulega zmniejszeniu. Proces ten można w ten sposób zahamować i ponownie doprowadzić do rozszerzenia kryształu /rys. 3/.

2. Badania i omówienie wyników

W wyniku przeprowadzonych prób krystalizacji taśm krzemowych w opisanych powyżej warunkach wykonano: pomiary dokładności kształtu, stanu powierzchni i rozkładu oporności właściwej oraz zbadano strukturę kryształów.

Na rysunku 4 przedstawiono taśmę krzemową z prawidłowo ukształtowaną częścią początkową, rozszerzającą się od zarodki, oraz częścią końcową wzrastającą w ustabilizowanych warunkach krystalizacji i obejmującą całą szerokość matrycy. Wykonano pomiary szerokości i grubości końcowego odcinka taśmy /o długości ok. 40 mm/ i porównano je z wymiarami założonymi, czyli długością i szerokością górnej powierzchni matrycy. Pomiary wykazały, że badany fragment taśmy posiada szerokość $17 \pm 0,1$ mm i grubość $1,12 \pm 0,02$ mm. W stosunku do wymiarów matrycy szerokość taśmy jest zawarta w granicach $\pm 0,1$ mm a jej grubość przewyższa odpowiedni wymiar matrycy o wartość $0,1 + 0,04$ mm. Powyższe dane należy brać pod uwagę przy projektowaniu matryc grafitowych dla założonej dokładności wymiarowej uzyskiwanych taśm.

Widoczne na dwóch pokazanych kryształach /rys. 3, 4/ pofalowania powierzchni taśm stanowią poważne zakłócenie w uzyskaniu ich prawidłowego kształtu i wymiarów. Przyczyny powstawania tego typu błędów były początkowo przypisywane wyłącznie drganiom urządzenia do krystalizacji, przenoszonym się na tygiel, matrycę i zarodki. Wykonane doświadczenia wykazały, że, poza wyżej wymienionymi, decydującym czynnikiem wpływającym na tworzenie się tych pofalowań jest dezorientacja płaszczyzn $\{111\}$ zarodki w stosunku do kształtujących krawędzi matrycy. Poczynione obserwacje mają istotne znaczenie praktyczne, stawiając sprawę prawidłowej orientacji zarodki w stosunku do matrycy na równi z takimi zagadnieniami, jak głębokość jej zanurzenia, szybkość wyciągania czy warunki termiczne panujące w układzie, w którym przebiega proces krystalizacji.

Spełnienie powyższych warunków odnośnie do dokładności w orientowaniu zarodki względem matrycy umożliwia uzyskiwanie taśm o prawidłowo ukształtowanych powierzchniach bocznych. Pomiary wykonane przy pomocy profilografu w kierunku wzdłużnym i poprzecznym wykazały, że maksymalna chropowatość powierzchni nie przekracza $0,1 \mu\text{m}$. Zamieszczony wykres /rys. 5/ nie ujawnia błędów płaskości powierzchni taśmy w kierunku wzdłużnym. Wynik pomiaru w kierunku poprzecznym wskazuje na istnienie niewielkiej wypukłości przebiegającej wzdłużnie na całym odcinku sprawdzanej powierzchni. Potwierdzono tu wcześniejsze przypuszczenia o możliwości uzyskiwania taśm krzemowych, których powierzchnie boczne nie ustępują pod względem chropowatości i płaskości powierzchni płytkom krzemowym przygotowywanym do dalszych zabiegów technologicznych stosowanymi metodami konwencjonalnymi /taśmę o stosunkowo regularnym kształcie przekroju poprzecznego pokazano na rys. 6/.

W badaniach struktury taśm krzemowych otrzymanych metodą EFG główny nacisk położono na obserwacje mikroskopowe wytrawionych w odczynniku Sirtla ich przekrojów wzdłużnych i poprzecznych oraz powierzchni bocznych. Badania te przeprowadzono przede wszystkim pod kątem ustalenia wpływu, jaki wywiera zmiana parametrów wzrostu na strukturę uzyskiwanych taśm. W większości badanych próbek obserwowano istnienie granic bliźniaczych, niekiedy granic ziaren dyslokacji, skupisk defektów typu punktowego, wtrąceń /prawdopodobnie SiC/ oraz segregacji domieszek /kryształ z kilkoma granicami bliźniaczymi przebiegającymi równolegle do jego kierunku wzrostu przedstawiono już wcześniej na rys. 6/.

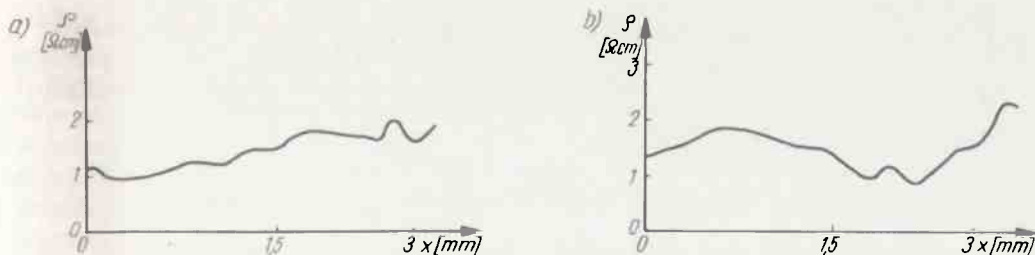
Na kolejnym zdjęciu /rys. 7/ jest widoczny kryształ z dużą ilością granic bliźniaczych leżących w płaszczyźnie $\{111\}$ /. Jest to fragment kryształu będącego w początkowym stadium rozszerzania.

Rysunek 8 przedstawia typowy obraz rozkładu dyslokacji w części zewnętrznej przekroju taśmy krzemowej. Znacznie mniejszą ich ilość obserwowano w części środkowej przekroju.

Kolejne zdjęcie /rys. 9/ przedstawia obraz zróżnicowanego rozłożenia dyslokacji na przekroju wzdłużnym, ich skupisk oraz stadium tworzenia się granic niskokątnych z szeregowo ułożonych dyslokacji.

Zmiany struktury taśmy krzemowej, zachodzące podczas jej rozszerzania, są widoczne na rys. 10 i 11. Pokazują one w przekrojach poprzecznych, oddalonych od siebie o ok. 10 mm te same brzegi kryształu. Ustalenie korzystniejszych warunków termicznych w trakcie jego rozszerzania, wpłynęło na widoczne zmniejszenie gęstości defektów, szczególnie w części zewnętrznej /rys. 11/.

Wytrawione i nie obrobione mechanicznie powierzchnie taśm krzemowych obserwowano także na mikroskopie optycznym przy powiększeniu ok. 1500 razy. Na rysunku 12 pokazano strukturę jednej z taśm o opomości około $22 \cdot \Omega \text{ cm}$ w części o typie (n) i $500 \pm 1000 \cdot \Omega \text{ cm}$ w części o typie (p), składającą się z granic bloków oraz pasm prostopadłych do kierunku wzrostu kryształu. Zmiany segregacji domieszki przy frontie krystalizacji podczas wyciągania kryształu są uwidocznione w postaci bardzo wąskich i gęsto ułożonych pasm.



Rys. 13. Rozkład oporności właściwej taśmy krzemowej mierzony a/ w kierunku wzdłużnym, b/ w kierunku poprzecznym

Wyniki pomiarów oporności właściwej taśmy /o typie przewodnictwa (ρ)/ w kierunku wzdłużnym i poprzecznym pokazano na rys. 13 a i b. Pomiarów dokonano w środkowej części próbki na długości ok. 3 mm, w odstępach co $1,5 \mu\text{m}$. Jak wynika z przedstawionych zależności, badany materiał charakteryzuje się wysoką jednorodnością opomości zarówno w kierunku wzdłużnym jak i poprzecznym. Maksymalny rozrzut wyników w pierwszym przypadku zawarty jest w granicach $0,8 \pm 2 \cdot \Omega \text{ cm}$, a w drugim $0,7 - 2,3 \Omega \cdot \text{cm}$.

Otrzymanie materiału w takim rozkładzie oporności właściwej jest wynikiem specyficznych warunków krystalizacji, w których zasadniczą rolę odgrywa szczelina kapilarna. Jej szerokość, wynosząca 0,5 mm, utrudnia w znacznym stopniu dyfuzję domieszek od frontu krystalizacji w kierunku fazy ciekłej wypełniającej tygiel.

3. Wnioski końcowe

Na podstawie obecnego stopnia zaawansowania prowadzonych przez nas badań nad krystalizacją taśm krzemowych metodą EFG można stwierdzić, że:

1. Dotychczasowe rezultaty wskazują na możliwość opanowania technologii krystalizacji taśm krzemowych w skali półtechnicznej na istniejącej w ONPMP aparaturze.

2. Ustalone warunki wzrostu, parametry technologiczne oraz opracowana budowa matryc grafitowych pozwalają na prowadzenie kontrolowanego procesu krystalizacji taśm.

3. Warunkiem uzyskania powierzchni taśm o wysokich parametrach dotyczących płaskości i chropowatości jest, poza wyeliminowaniem drgań całego układu, przede wszystkim dokładne zorientowanie zarodki w stosunku do krawędzi matrycy.

4. Przeprowadzone badania umożliwiły wstępne określenie wpływu zmian warunków i parametrów wzrostu na rodzaj i rozmieszczenie defektów w poszczególnych jego stadiach.

5. Nie uzyskano na całej długości taśm materiału bezdyslokacyjnego oraz pozbawionego struktury bliźniaczej,

6. Przeprowadzone pomiary rozkładu oporności dla kryształu typu (p) wskazują na wysoką jednorodność oporności materiału zarówno w kierunku wzdłużnym jak i poprzecznym.

Autorzy wyrażają podziękowanie:

- prof. dr inż. B. Ciszewskiemu za cenne uwagi i udzielanie konsultacji w trakcie wykonywania pracy,
- mgr M. Pawłowskiej za sprawdzenie możliwości wykorzystania elektronowego mikroskopu skaningowego w badaniach struktury taśm krzemowych,
- dr inż. K. Nowyszowi za wykonanie pomiarów oporności właściwej i typu przewodnictwa próbek krzemowych, oraz pracownikom Zakładu Technologii Monokryształów ONPMP i Katedry Metaloznawstwa i Technologii Metali WAT za pomoc w realizacji niniejszej pracy.

Literatura

1. Laudise R. A.: J. Cryst. Growth 24/25, 32, 1974
2. Mattox D. M.: J. Vac. Sci. Technol. 12, nr 5, 1975
3. Labelle H. E.: Jr, Mlavsky A. L.: Mat. Res. Bull. 6, 571, 1971
4. Jakubicki W. Materiały elektroniczne 4 16, 1976
5. Swartz J. C., Surek T., Chalmers B.: J. Electron. Mat. 4, nr 2, 255, 1975
6. Ciszek T. F.: J. Appl. Phys. 47, nr 2, 440, 1976
7. Serraze H. B., Swartz J. C., Entine G., Ravi K. V.: Mat. Res. Bull. 9, nr 10, 1421, 1974
8. Ciszek T. F.: Phys. Stat. Sol. /a/ 32, 521, 1975
9. Rosenblatt A. J.: Electronics nr 4, 10, 1974
10. Wolf M.: J. Vac. Sci. Technol. 12, nr 5, 1975