

Mechanizm wpływu pola magnetycznego na wzrost kryształów

1. WSTĘP

Wpływ pola magnetycznego na wzrost kryształów został odkryty i zbada-
ny przez wielu autorów [1-6]. Ostatnie badania koncentrują się na
ocenie wpływu pola magnetycznego na własności kryształów półprzewod-
nikowych, głównie krzemu. Kryształy te są otrzymywane metodą Czochra-
lskiego. Jeśli pole magnetyczne jest prostopadłe do kierunku wzrostu
kryształu, wówczas: 1) turbulenta konwekcja jest dławiona w stopio-
nym krzemie, 2) koncentracja tlenu maleje i jest równomiernie rozło-
żona, 3) wzrasta jednorodność oporności wzdłuż promienia kryształu,
4) wzrasta jakość kryształu. Ujemną cechą jest wzrost różnicy tempe-
ratury między punktami promienia równoległego do pola magnetycznego
i punktami promienia prostopadłego do pola magnetycznego [3]. Efekt
ten został nazwany termiczną asymetrią [4].

Jeśli kryształ nie jest obracany, wówczas pole magnetyczne powodu-
je powstanie eliptycznego przekroju kryształu z dłuższą osią równo-
ległą do pola magnetycznego. Kryształ jest asymetryczny w poprzecz-
nym polu magnetycznym [5].

Jeśli pole magnetyczne jest równoległe do kierunku wzrostu krysz-
tału, to zanika zarówno asymetria termiczna, jak i asymetria krysz-
tału [4, 5]. Symetria temperatury i kryształu jest otrzymywana w po-
lu magnetycznym 2500 G. Jednakże oś wzrostu kryształu skrzywia się
dowolnie i przypadkowo, szczególnie jeśli szybkość rotacji jest re-
dukowana. Kryształ ma kształt pogiętego węża. Efekt ten jest obserwo-
wany przy silnym polu magnetycznym 3700 G i szybkości rotacji 3 obro-
tów na minutę [5].

Jeśli zarówno pole magnetyczne, jak i szybkość rotacji kryształu
i tygla są równe zero, to centrum roztworu w tyglu ma najniższą tem-
peraturę, a zewnętrzna zawartość tygla - największą.

Ciepło jest transportowane od ściany tygla do centrum i od tygla do zewnętrznej atmosfery ponad tygłem. Wiemy, że ciepło jest transportowane przez promieniowanie, przewodnictwo i przez konwekcję. Jeśli temperatura wzrasta, to przy pewnej temperaturze transport ciepła przez promieniowanie i przez przewodnictwo jest zbyt powolny. Wzrastają drgania termiczne przy ścianie tygla i pojawia się szybko konwekcja od ścian tygla ku centrum. Przy dalszym wzroście temperatury konwekcja regularna przekształca się w konwekcję turbulentną. Powierzchnia roztworu zaczyna silnie wibrować i pojawiają się lokalne cyklony w miejscach dowolnych i przypadkowych. Temperatura mierzona w jednym punkcie tygla fluktuuje, ponieważ do tego punktu wiry przynoszą ciecz o różnej temperaturze. Nieregularne drgania powierzchni cieczy utrudniają wzrost kryształu a fluktuacje temperatury i asymetria termiczna w tyglu są głównymi źródłami niejednorodności kryształu.

Ruchy turbulentne cieczy w polu magnetycznym są opisywane przez równanie hydromagnetyczne. Równania te są skomplikowane i ich rozwiązanie jest trudne. Jeśli jednak energia zewnętrznego pola magnetycznego jest większa od energii kinetycznej cieczy, to możemy ominąć tę trudność i użyć równań prostszych. W takim przypadku ruch cieczy wymuszony przez silne pole magnetyczne będzie ruchem głównym i ruch turbulentny może być zaniedbany. Dlatego przede wszystkim udowodnimy, że energia magnetyczna musi być większa od energii kinetycznej cieczy, a następnie określimy ten ruch.

Stopione półprzewodniki są dobrymi przewodnikami tzn. mają dużą przewodność. Pole magnetyczne indukuje pole elektryczne, które indukuje z kolei ruch elektronów (przede wszystkim) i ruch jonów (w mniejszym stopniu). Z tego wynika druga trudność. Nie wiemy ile atomów zostało zjonizowanych po włączeniu pola magnetycznego. Przyjmujemy w tej pracy dwa przypadki: 1) liczba elektronów jest równa liczbie jonów, tj. każdy atom jest zjonizowany, 2) tylko 10% atomów jest zjonizowanych.

Liczbę atomów oznaczymy przez N a liczbę jonów przez n . W pierwszym przypadku $N/n = 1$, a w drugim $N/n = 10$.

Stopione półprzewodniki są diamagnetykami. Ośrodki diamagnetyczne są opisywane przez funkcję Hamiltona o postaci

$$H = \frac{1}{2m} \left(\underline{p} - \frac{e}{c} \underline{A} \right)^2$$

gdzie: \underline{p} jest pędem ładunku elektrycznego i \underline{A} jest potencjałem wektorowym.

Rozwijając powyższą funkcję otrzymujemy:

$$H = \frac{\underline{p}^2}{2m} - \frac{e}{c} \underline{A} \cdot \underline{p} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2. \quad (1.1)$$

Wprowadzimy następujące oznaczenia:

$$V_1 = - \frac{e}{mc} \underline{A} p, \quad V_2 = \frac{e^2}{2mc^2} A^2. \quad (1.2)$$

Pierwszy wyraz równania (1.1) opisuje energię kinetyczną ruchów turbulentnych cieczy.

Wyraży V_1 i V_2 przedstawiają energię potencjalną cieczy w polu magnetycznym. Jeśli energia kinetyczna cieczy równa jest energii potencjalnej pola magnetycznego, tj. jeśli $H = 0$, wówczas ruchy cieczy są określone przez pole magnetyczne. Funkcja Hamiltona $H = 0$, jeśli

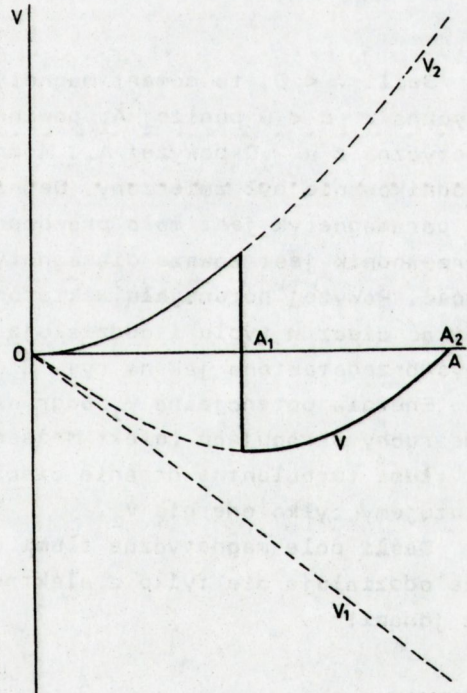
$$A = \frac{c}{6} p. \quad (1.3)$$

2. ANALIZA ENERGII POTENCJALNEJ

Przedyskutujemy energię potencjalną cieczy o postaci

$$V = - \frac{e}{mc} \underline{A} p + \frac{e^2}{2mc^2} A^2. \quad (2.1)$$

Zależność powyższej energii od potencjału wektorowego przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Zależność energii potencjalnej cieczy stopionego półprzewodnika od potencjału wektorowego A , w przypadku gdy pole magnetyczne przenika ciec przy $H \geq 0$

Energia potencjalna V jest ujemna poniżej potencjału wektorowego A_1 ; Jej pochodna dV/dA jest także ujemna. Taki stan jest całkowicie niestabilny i nie istnieje w rzeczywistości. Wówczas przewodnik jest

opisywany przez energię potencjalną V_2 . Energia ta opisuje idealne diamagnetyki. Pole magnetyczne nie przenika do takiego ośrodka i jest z niego całkowicie wypychane. Jest to podstawowa cecha diamagnetyków idealnych. Jest ona zwana efektem Meissnera i jest obserwowana w nadprzewodnikach. Energia V_2 opisuje ruch elektronów nadprzewodnikowych. Nie opisuje natomiast ruchu jonów. Jeśli pole magnetyczne nie przenika cieczy w tyglu poniżej potencjału wektorowego A_1 , to ruch turbulentny nie jest tłumiony. Określmy potencjał wektorowy A_1 . Z warunku $dV/dA = 0$ otrzymujemy

$$A_1 = \frac{c}{e} p.$$

Podstawiając powyższy potencjał wektorowy do równania (1.1) otrzymujemy $H = 0$. W ten sposób energia kinetyczna ruchów turbulentnych równa jest energii potencjalnej roztworu w polu magnetycznym przy potencjale wektorowym A_1 . Potencjał wektorowy A_1 jest równy potencjałowi wektorowemu (1.3).

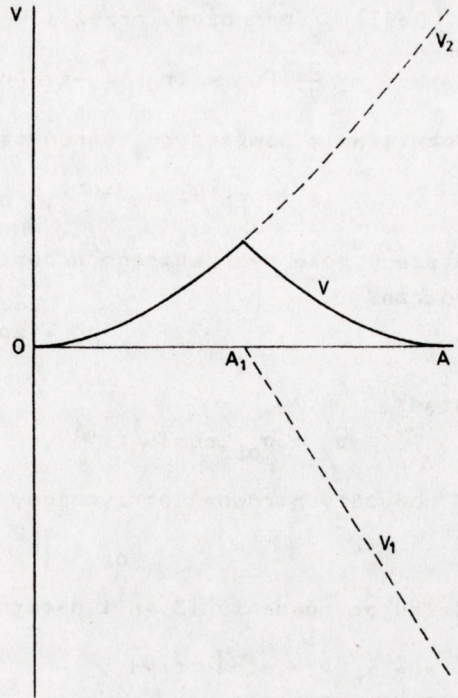
Przeanalizujemy energię potencjalną V powyżej potencjału wektorowego A_1 . Energia potencjalna V jest ujemna, ale jej pochodna dV/dA jest dodatnia powyżej A_1 . Układ taki jest metastabilny i może istnieć. Moment magnetyczny jest zdefiniowany w sposób następujący:

$$\mu = - \frac{\partial V}{\partial H}.$$

Jeśli $V < 0$, to moment magnetyczny jest dodatni. Ciecz diamagnetyczna z $\mu < 0$ poniżej A_1 powinna przekształcić się w ciecz paramagnetyczną z $\mu > 0$ powyżej A_1 . Moment magnetyczny stopionych półprzewodników nie był zmierzony. Jednakże przekształcenie diamagnetyka w paramagnetyk jest mało prawdopodobne. Wydaje się, że stopiony półprzewodnik jest zawsze diamagnetyczny. Dlatego istnieje inna możliwość. Powyżej potencjału wektorowego A_1 pole magnetyczne zaczyna przenikać ciecz w tyglu i oddziałuje z jonami. Energia potencjalna może być przedstawiona jak na rys. 2

Energia potencjalna V_1 odgrywa podwójną rolę. Tłumi powierzchniowe ruchy ekranujące (efekt Meissnera), powodowane przez energię V_2 , i tłumi turbulენტne drgania cieczy. Dlatego w dalszym ciągu przedyskutujemy tylko energię V_1 .

Jeśli pole magnetyczne tłumi drgania turbulენტne, to oznacza to, że oddziałuje nie tylko z elektrodami przewodnictwa, ale również z jonami.



Rys. 2. Zależność energii potencjalnej cieczi stopionego półprzewodnika od potencjału wektorowego A , w przypadku gdy pole magnetyczne przenika cieczi przy $H > H_1$

3. RUCHY CIECZY W POLU MAGNETYCZNYM

Załóżmy, że pole magnetyczne jest prostopadłe do kierunku wzrostu kryształu i jest równoległe do osi z . Potencjał wektorowy może być zapisany w postaci

$$\underline{A} = \frac{1}{2} H_z \underline{r}.$$

Jeśli pole magnetyczne jest skierowane wzdłuż osi z , wówczas $A_x = -(1/2) H_z y$, $A_y = (1/2) H_z x$ i $A_z = 0$.

Podstawiając powyższe wartości do V_1 otrzymujemy

$$V_1 = -\frac{q\hbar}{2Nm\hbar c} (p_y x - p_x y) H_z \quad (3.1)$$

gdzie: q jest ładunkiem elektrycznym jonów.

Siły indukowane przez pole magnetyczne mogą być zdefiniowane w sposób następujący

$$F_x = -\frac{\partial V_1}{\partial x} = \omega p_y, \quad F_y = -\omega p_x, \quad F_z = 0 \quad (3.2)$$

gdzie:

$$\omega = \frac{e\hbar}{2mc} \frac{n}{N}.$$

Jeśli F_y pomnożymy przez i wówczas otrzymamy

$$\frac{d}{dt} (p_x + ip_y) = -i\omega(p_x + ip_y), \quad \frac{dp_z}{dt} = 0.$$

Rozwiązania powyższych równań są następujące:

$$p_x + ip_y = B e^{-i\omega t}, \quad p_z = p_{z0} \quad (3.3)$$

Stała B może być zapisana w postaci $B = p_{0\perp} e^{-i\varphi}$.

Wówczas

$$p_x + ip_y = p_{0\perp} e^{-i(\omega t + \varphi)}$$

Stąd

$$p_x = p_{0\perp} \cos(\omega t + \varphi), \quad p_y = p_{0\perp} \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.4)$$

Z powyższych równań otrzymujemy $1/2$

$$p_{0\perp} = \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$$

Całkując równanie (3.4) i ostatnie równanie (3.3) otrzymujemy

$$x = x_0 + r \sin(\omega t + \varphi), \quad y = y_0 + r \cos(\omega t + \varphi) \quad (3.5)$$

$$z = z_0 + v_{oz} t \quad (3.6)$$

gdzie: x_0, y_0, z_0 określają początkowe położenie cząstki i

$$r = \frac{cv_{\perp} mN}{H qn}. \quad (3.7)$$

Z równania (3.5) otrzymujemy

$$(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 = r^2 \quad (3.8)$$

Jest to równanie okręgu. Powyższe równanie i równanie (3.6) wskazują, że ładunek elektryczny porusza się po linii śrubowej, której oś jest równoległa do pola magnetycznego.

Jeśli energia potencjalna pola magnetycznego jest większa od energii kinetycznej ruchów turbulentnych cieczy, wówczas drgania turbulentne są tłumione. Ruch cieczy wymuszony przez pole magnetyczne jest ruchem dominującym.

Obliczymy promień oscylacji jonów r z formuły (3.7). Przyjmiemy, że $H = 2000 \text{ G}$, $q = e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ e.s.u}$ i $m(\text{Si}) = 5 \cdot 10^{-23} \text{ g}$. Pomiar Hoshi i współpracowników wykazuje, że prędkości ruchów turbulentnych są zawarte w granicach $v = 0,5 \div 2,5 \text{ cm/s}$. Przyjmiemy dwie wartości $v_1 = 0,5 \text{ cm/s}$ i $v_2 = 2,5 \text{ cm/s}$. Przyjmiemy także dwie wartości $N_1/n_1 = 1$ i $N_2/n_2 = 10$.

Z formuły (3.7) otrzymujemy

$$r_1 = 0,78 \cdot 10^{-6} \text{ cm},$$

$$r_2 = 0,52 \cdot 10^{-4} \text{ cm}.$$

Amplituda oscylacji cieczy nie jest jednakowa w całej objętości tygla. Średnica $D_2 = 2 r_2$ może być traktowana jako maksymalna amplituda oscylacji. Wartość 10^{-4} cm jest bardzo mała i dlatego Hoshi i współpracownicy stwierdzili, że prędkość cieczy jest niemierzalna w polu $H = 2000$ G.

Cyklony o dużych rozmiarach wędrujące we fluidzie bez pola magnetycznego są ograniczone do małych fluktuacji w polach magnetycznych, dlatego zmiana temperatur jest mała w płaszczyźnie prostopadłej do pola magnetycznego i równoległej do osi tygla [3].

Równanie (3.6) wskazuje, że ruchy konwekcyjne równoległe do pola magnetycznego nie są tłumione, dlatego różnica temperatur między centrum tygla i jego ścianą maleje. Transport ciepła przez konwekcje wzrasta wzdłuż pola magnetycznego. W ten sposób ruchy konwekcyjne są tłumione tylko w płaszczyźnie prostopadłej do pola magnetycznego i nie są tłumione w kierunku równoległym do pola magnetycznego. Przekrój kryształu ma więc kształt elipsy z dłuższą osią równoległą do pola magnetycznego [5]. Ruch fluidu równoległy do pola magnetycznego powinien również spłaszczać stożek wzrostu i zmniejszać szybkość wzrostu kryształu.

4. RUCH FLUIDU W PODŁUŻNYM POLU MAGNETYCZNYM

Formuły przedstawione w poprzednim rozdziale są wtedy takie same, jeśli pole magnetyczne jest równoległe do osi wzrostu kryształu.

Przyjmijmy, że oś z jest równoległa do pola magnetycznego. Ruchy turbulentne są tłumione w płaszczyźnie prostopadłej do osi tygla, natomiast nie są one tłumione w kierunku wzrostu kryształu (osi tygla). Ruch cieczy jest możliwy w kierunku pionowym. Ruch cieczy od spodu do wierzchu tygla jest hamowany przez siłę ciężkości $F = m \cdot g$, gdzie g jest przyspieszeniem ziemskim. Określmy odległość z , na której energia kinetyczna atomu krzemu jest równa energii potencjalnej mgz . Przyjmijmy, że $v_{1||}^2 = (1/3)v^2$, tj. $v_{1||}^2 = 0,08 \text{ cm}^3/\text{s}$ i $v_{2||}^2 = 2,08 \text{ cm}^2/\text{s}$. Odległość "z" określimy z formuły

$$\frac{m v_{||}^2}{2} = mgz,$$

stąd $z_1 = v_{1||}^2 / 2g = 0,4 \mu\text{m}$ i $z_2 = 31 \mu\text{m}$.

Wartość $z_2 = 31 \mu\text{m}$ jest bardzo mała, niemniej jest ona równa 10^5 warstw atomowych i nie powinna być zaniedbywana przy wzroście kryształów.

Jeśli kryształ nie jest obracany, wówczas atomy Si przepływają od tygla do kryształu z szybkością $v_{||}$. Wzrost kryształu staje się szybszy. Kryształ powinien być wyciągany szybciej. Jeśli nie jest on tak wyciągany, wówczas na stożku wzrostu gromadzi się nadmiar atomów krzemu i oś wzrostu zakrzywia się [5]. Jeśli kryształ jest obracany, to nadmiar jonów jest usuwany przez siłę odśrodkową. Oszacujmy prędkość atomu krzemu z formuły

$$\underline{v} = \underline{v}_{||} + \underline{\omega}_a \times \underline{r}_a + \underline{\omega}_b \times \underline{r}_b$$

gdzie: $\underline{v}_{||}$ jest prędkością atomu osi wzrostu kryształu, $\underline{v}_a = \underline{\omega}_a \times \underline{r}_a$ jest prędkością określoną w poprzednim rozdziale i $\underline{v}_b = \underline{\omega}_b \times \underline{r}_b$ jest prędkością prostopadłą do osi wzrostu kryształu a ω_b jest prędkością kątową kryształu. Przyjmijemy, że $\omega_b = 10$ obr/min i $r_b = 5$ cm jest promieniem kryształu. Z poprzedniego rozdziału $v_a = 2,5$ cm/s. Prędkość, więc prostopadła do osi wzrostu kryształu jest równa $v_{\perp} = v_b \pm v_a = (5,3 \pm 2,5)$ cm/s.

Prędkość v_b jest modulowana przez prędkość v_a . Jeśli $v_b > v_a$, to atomy krzemu poruszają się ku ścianie tygla. Jeśli $v_b \ll v_a$, wówczas prędkość v_a jest modulowana przez prędkość v_b i atomy nie poruszają się ku ścianie tygla. Obroty kryształu mało wpływają na ruch pionowy atomów Si.

Robertson i O'Connor zaobserwowali, że zakrzywienie osi wzrostu następuje wtedy, gdy obroty kryształu równe są 3 obr/min. Wówczas prędkość $v_b = 1,32$ cm/s, tzn. jest ona równa połowie prędkości v_a . Można przyjąć, że krytyczną wartością v_b jest wartość v_a . Dla przyjętej powyżej wartości v_b odpowiada to prędkości obrotów kryształu $v_b = v_a / 2\pi r_b = 5$ obr/min. Powyżej tej wartości oś wzrostu nie będzie zakrzywiona. Wartości pola magnetycznego, szybkości wyciągania kryształu i szybkości obrotów są wzajemnie zależne.

5. WNIOSKI

Pole magnetyczne - działając na stopiony, ciekły półprzewodnik - tłumi ruchy turbulentne przeszkadzające we wzroście kryształów, ujednorodnia temperaturę w tyglu i polepsza jakość kryształów. Ruchy turbulentne stopionego półprzewodnika - zwanego niekiedy fluidem - są ruchami atomów i jonów. Aby ruchy te mogły być tłumione, pole magnetyczne musi przenikać przez całą ciecz w tyglu.

Jeśli pole magnetyczne działa na ciecz stopionego półprzewodnika podczas wzrostu kryształu, to przy małych polach magnetycznych są indukowane prądy ekranujące elektronów. Pole magnetyczne nie przenika do wnętrza fluidu i ruchy turbulentne nie są tłumione. Pole magnetyczne zaczyna wtedy przenikać do cieczy, jeśli energia potencjalna fluidu w polu magnetycznym jest większa od energii kinetycznej ruchów turbulentnych. Pole magnetyczne oddziałuje z jonami i dipolami elektrycznymi atomów. Ruchy turbulentne są ograniczone do małych drgań rzędu

10^{-5} cm w płaszczyźnie prostopadłej do pola magnetycznego. Nie są one natomiast ograniczone równoległe do pola magnetycznego. Jeśli pole magnetyczne jest równoległe do osi wzrostu kryształu, wówczas ruch turbulentny z dołu do góry jest tłumiony przez siłę ciężkości. Mimo to, jony cieczy przebywają odległość rzędu 10^5 warstw atomowych. Poniżej tej odległości energia potencjalna ciężkości jest mniejsza od energii kinetycznej ruchów konwekcyjnych z dołu do góry. Wzrost kryształu jest przyspieszony. Wówczas należy przyspieszyć wyciąganie kryształu lub zwiększyć jego obroty. Zwiększone obroty powodują wzrost siły odśrodkowej usuwając nadmiar atomów ze stożka wzrostu kryształu. Jeśli nie będą przyspieszone obroty kryształu lub szybkość wyciągania, to oś wzrostu kryształu będzie się załamywać w przypadkowym kierunku. Kryształ będzie miał kształt pogiętego węża [5]. Trudne będzie panowanie nad procesem wzrostu i otrzymanie jakiegokolwiek kryształu.

Przyspieszenie wzrostu kryształu jest zjawiskiem dodatnim, dlatego korzystniejsze jest zwiększenie szybkości wyciągania kryształu przy zachowaniu minimalnych jego obrotów.

Jeśli pole magnetyczne jest prostopadłe do osi wzrostu kryształu, to ruchy turbulentne są tłumione w płaszczyźnie prostopadłej do pola magnetycznego, tj. równoległej do osi kryształu i tygła. Nie są natomiast tłumione w kierunku linii sił pola magnetycznego.

Jeśli kryształ nie jest obracany, to jego przekrój ma kształt elipsy z dłuższą osią równoległą do pola magnetycznego [5]. Aby tego uniknąć kryształ powinien być obracany.

Z powodu braku ruchu fluidu równoległego do osi wzrostu kryształu szybkość tego wzrostu będzie mniejsza od szybkości wzrostu w równoległym polu magnetycznym.

Pole magnetyczne może mieć jeszcze jeden mało zbadany wpływ na szybkość wzrostu kryształu. Pole magnetyczne działając na atomy półprzewodnika rozczepia jego poziomy energetyczne (efekt Zeemana). Przypuszcza się, że atomy w stanie zaburzonym wchodzi łatwiej w reakcję od atomów w stanie niezaburzonym. Hipoteza ta wymaga jednak jeszcze potwierdzenia.

Tłumienie turbulentnych ruchów konwekcyjnych przez pole magnetyczne pozwala również wyciągnąć wnioski bardziej ogólne dla fizyki ciała stałego. Własności ciał stałych w polu magnetycznym opisuje się za pomocą elektronów mniej lub więcej swobodnych. Nie uwzględnia się wpływu pola magnetycznego na atomy lub jony sieci krystalicznej. Tłumienie ruchów turbulentnych świadczy o tym, że wpływ ten jest bardzo silny. Dlatego wpływ pola magnetycznego zarówno na elektrony, jak i jony powinien być uwzględniany w interpretacji zwykłego i kwantowego efektów Halla, własności nadprzewodników i wszystkich innych efektów w półprzewodnikach i metalach poddanych działaniu pola magnetycznego.

LITERATURA

- [1] Hurle D. T. J.: *Phil. Mag.*, 1966, 13, 305
- [2] Witt A. F., Herman C. J. and Gatos H.: *J. Mat. Sci.* 1970, 5, 822
- [3] Hoshi K., Isawa N., Suzuki T. and Ohkubo Y.: *J. Electrochem. Soc.: Sol. State Sci. Techn.* 1985, 132, 693
- [4] Hirata H. and Inoue N.: *Jap. J.A. Phys.*, 1984, 23, L.527
- [5] Robertson G. L., Jr. and O'Connor D. J.: *J. of Crystal Growth*, 1986, 76, 100
- [6] Szabó Gy., Juhász Z., Paitz J. and Pörtl J.: *J. of Crystal Growth*, 1986, 78, 558