

# Wzrost kryształów profilowanych z fazy ciekłej

## Część I: Analiza stanu zagadnienia

### WSTĘP

Przy wytwarzaniu przyrządów półprzewodnikowych mamy do czynienia z drogą i bardzo pracochłonną obróbką monokryształów, która polega na ich orientowaniu, cięciu, szlifowaniu, polerowaniu itp. Wyeliminowanie choćby części tych prac może uprościć proces technologiczny, a wyrób uczynić tańszym.

Eksperymenty, których celem było opanowanie procesu wzrostu określonego kształtu przedmiotów z cieczy, opisano już w 1857 r. [1]. Poważniejsze badania na ten temat prowadził angielski metalurg Bessemer [1], a następnie rozwinęli je Stepanov i współpracownicy [2]. Utworzyli oni zespół badawczy, który publikował dużą ilość prac głównie na temat krystalizacji germanu.

W 1922 roku Gomperz [3] opisał użycie pływającej po powierzchni cieczy płytki z miki; posiadała ona otwór i służyła do wyciągania monokryształów różnych metali. W ostatnich latach ta metoda została rozwinięta i wprowadzona do przemysłu materiałów półprzewodnikowych; jest ona przydatna do wytwarzania profilowanych monokryształów, głównie germanowych i krzemowych. Szczególnie szybki postęp obserwuje się w wykorzystywaniu tej metody do ciągłego wytwarzania włókien, rurek, taśm itp. kształtek korundowych. Zamiast miki stosuje się tzw. matryce wykonane z grafitu, węgla krzemu, molibdenu i wolframu.

### 1. Metody wzrostu kryształów profilowanych

Zainteresowanie badaczy wzrostem taśm monokrystalicznych doprowadziło do powstania dwóch podstawowych metod:

- wzrostu dendrytycznego,
- wzrostu niedendrytycznego /nondendritic/.

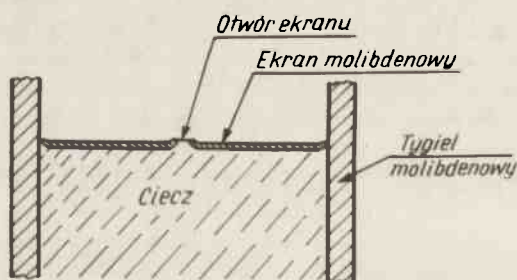
Początkowe prace /zarówno teoretyczne, jak i doświadczalne [4] /koncentrowały się na wzroście dendrytycznym. W metodzie tej, stosując zarodek wykonany z kryształu zbliźniaczonego, uzyskuje się wzrost powierzchni granicy faz w przechłodzonym obszarze cieczy. Ze względu na wydzielanie znacznej ilości ciepła podczas krystalizacji, wzrost odbywa się z dużą szybkością, która np. dla włókien szafirowych osiąga wartość ponad 150 mm/min.

Metoda wzrostu dendrytycznego nie znalazła zastosowania w przemyśle, głównie ze względu na brak pełnej kontroli nad szybkością wzrostu, kształtem, wymiarami oraz strukturą uzyskiwanych kształtów. Jest ona jednak w dalszym ciągu bardzo przydatna w pracach podstawowych dotyczących badania struktury i własności kryształów.

Przy wzroście niedendrytycznym stosuje się konwencjonalną aparaturę Czochralskiego oraz dobiera odpowiednie warunki cieplne, zapewniające uzyskanie żądanego kształtu, W porównaniu z metodą wzrostu dendrytycznego: metoda ta posiada wiele zalet, do których można zaliczyć:

- wzrost odbywa się na zarodku niezblizniaczonym,
- wymagane są niższe szybkości wyciągania,
- istnieje możliwość pełnej kontroli nad kierunkiem wzrostu, kształtem i wymiarami uzyskiwanych kryształów,
- granica faz ciecz-ciało stałe ma ustalone położenie, a jej powierzchnia nie ulega zmianie w przechłodzonym obszarze cieczy,
- istnieje możliwość prowadzenia procesu wzrostu w sposób ciągły.

Rozwijając tę metodę [1] zastosowano ekran pływający na powierzchni cieczy /rys.1/, co było nawiązaniem do wspomnianej już metody Gomperza z 1922 r. W pracy La Belle'a i Mlavsky'ego [1] do otrzymywania włókien szafirowych o średnicach 25-500  $\mu\text{m}$  wykorzystano tygiel i pływający ekran molibdenowy z otworem o średnicy 0,8-1,6 mm. Proces krystalizacji takich włókien wymagał stosowania dużych szybkości wyciągania /ok. 100 mm/min/ oraz przechłodzenia cieczy o ok. 100°C. Kryształy szafirowe otrzymywane początkowo przy użyciu pływającego ekranu posiadały budowę blokową, a ich kształt zewnętrzny znacznie odbiegał od kołowego. Ostatnie osiągnięcia w rozwoju tej metody pozwalają na wytwarzanie monokrystalicznych włókien o średnicy ok. 40  $\mu\text{m}$ , pozbawionych struktury blokowej.



Rys. 1. Schemat metody krystalizacji włókien szafirowych z użyciem pływającego ekranu

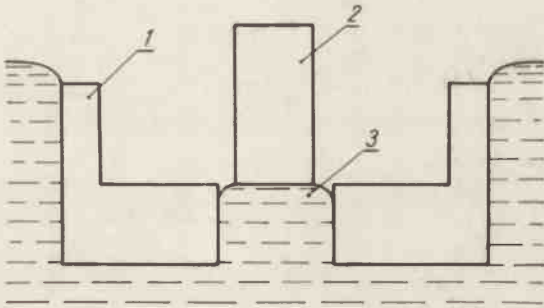
Wytrzymałość takich włókien szafirowych jest niższa od wytrzymałości wiszków otrzymywanych z fazy gazowej. Jest ona zbliżona do wytrzymałości włókien takich materiałów, jak węgiel boru i węgiel krzemu.

Metoda ta może być wykorzystana do wytwarzania kryształów o innych dowolnych kształtach z różnych materiałów. Istnieje także możliwość ciągłego wytwarzania na jednym urządzeniu wielu włókien jednocześnie.

## 1.1. Metoda Stepanova

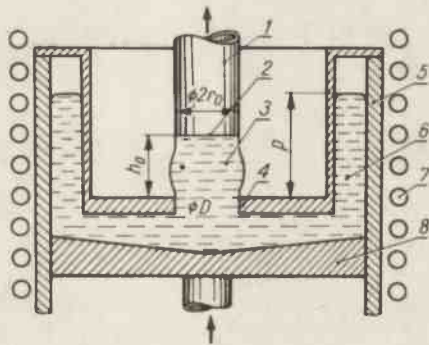
W badaniach nad otrzymywaniem profilowanych monokryształów materiałów półprzewodnikowych, duże znaczenie mają prace Stepanova i jego współpracowników [5] - [14]. Opierając się na wspomnianej już pracy Gomperza opracowali oni, przede wszystkim w odniesieniu do germanu, metodę znaną w literaturze jako metoda Stepanova. Zamiast pływającego ekranu zastosowano tzw. element kształtujący /termin stosowany w literaturze radzieckiej/, który jest wykonany z grafitu i zanurzony w cieczy znajdującej się w tyglu /rys. 2/. Podstawowym warunkiem powodzenia jest brak zwilżalności zastosowanego materiału przez ciecz. Wymiary i kształt elementu kształtującego muszą być tak dobrane, aby uwzględnić następujące czynniki:

- ciśnienie cieczy panujące w otworze elementu kształtującego [5] - [9], [12],
- rozkład temperatury w tyglu, zanurzonej elemencie oraz w jego otworze [10],
- rozkład temperatury w rosnącym kryształ [11],
- położenie frontu krystalizacji w strefie grzania o określonej geometrii [7], [8].



Rys. 2. Schemat metody Stepanova: 1 - element kształtujący, 2 - kryształ, 3 - słup cieczy

Wzrost kryształów germanu w postaci prętów o różnych średnicach metodą Stepanova pokazano na rys. 3 [9].

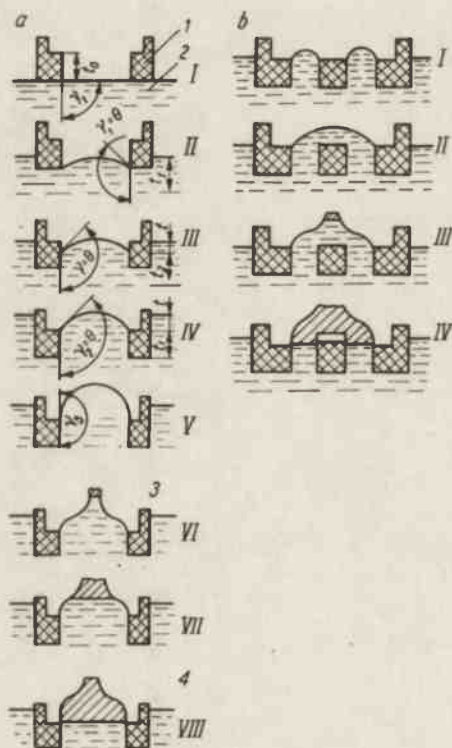


Rys. 3. Schemat wzrostu kryształów metodą Stepanova: 1 - wzrastający kryształ, 2 - front krystalizacji, 3 - słup cieczy, 4 - element kształtujący, 5, 8 - tygiel, 6 - ciecz, 7 - cewka indukcyjna

Zastosowano tu grafitowy element kształtujący o określonej konstrukcji i wymiarach, zapewniających uzyskanie wymaganego kształtu i ciśnienia słupa cieczy w otworze. Regulacja temperatury w granicach  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  oraz dobrano szybkość wyciągania /0,5-2 mm/min/ wraz z odpowiednim ekranowaniem powierzchni cieczy umożliwiły utrzymanie frontu krystalizacji no wysokości 0,5-0,8 mm ponad górną krawędź otworu. Stabilność położenia frontu krystalizacji w stosunku do elementu kształtującego decyduje o prawidłowości struktury i stanie powierzchni zewnętrznej rosnącego kryształu. Wzrost prowadzono przy użyciu zarodki o orientacji w kierunku [111] .

Ten sam autor podaje, że prowadził procesy wzrostu taśm germanowych o wymiarach: długość ok. 300 mm, szerokość 20 mm i grubość 2 mm. Gęstość dyslokacji nie przekraczała  $10^4\text{cm}^{-2}$ , a nierówności powierzchni zewnętrznej 0,1  $\mu\text{m}$ . Jest brak danych potwierdzających otrzymanie taśm bezdyslokacyjnych.

Schemat przedstawiający w przekroju zarówno element kształtujący jak i powierzchnię słupa cieczy, pokazano na rys. 4. Są tu widoczne poszczególne etapy procesu wzrostu kryształu w kształcie pręta /rys. 4a/ i rurki /rys. 4b/.

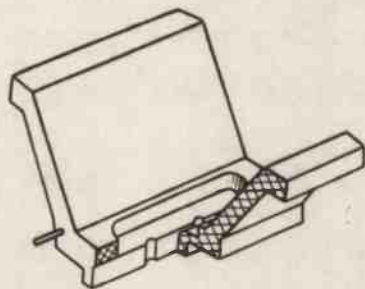


Rys. 4. Tworzenie się słupa cieczy przy otrzymywaniu monokryształów: a - prętów, b - rurek metodą Stepanova

Powyższe rysunki pokazują zmianę kształtu powierzchni cieczy w otworze tego elementu przy jego zanurzeniu oraz przed i po zetknięciu z zarodkiem. Należy dodać, że schemat ten dotyczy grafitu oraz germanu, nie powodującego jego zwilżania /kąt  $\gamma$ /. Kształt oraz wysokość słupa cieczy ulega zmianie przy krystalizacji z otworów lub szczelin kapilarnych /o szerokości poniżej 1 mm/, co ma miejsce w procesach wyciągania taśm lub cienkich włókien [ 6 ] .

Krystalizacja taśm germanowych o różnych kształtach i wymiarach metodą Stepanova opisuje w swej pracy Saczkow [ 13 ] . Konstrukcję elementu kształtującego oraz jego szczeliny w różnych wersjach pokazano na rys. 5. Projekt przedstawionego elementu wykonano z uwzględnieniem następujących warunków:

- poziomego i możliwie płaskiego pola temperatur zarówno nad, jak i pod powierzchnią cieczy,
- odpowiednio określonych w kierunku pionowym i poziomym gradientów temperatur występujących we wzrastającej taśmie,
- właściwego ukształtowania i wysokości słupa cieczy w jego otworze.



Rys. 5. Przekrój elementu kształtującego do otrzymywania taśm germanowych metodą Stepanova

O prawidłowości doboru właściwego rozwiązania konstrukcyjnego i opanowania procesu krystalizacji świadczy fakt otrzymywania przez wyżej wymienionego autora nie tylko taśm o grubości ok. 0,3 mm, ale także monokryształów o różnych kształtach i wymiarach pokazanych na rys. 6.

Metoda Stepanova została pod jego kierunkiem szczegółowo opracowana i opanowana w odniesieniu przede wszystkim do germanu, którego krystalizacja z wielu powodów nie sprawia takich trudności technologicznych i materiałowych jak krystalizacja krzemu, czy licznych innych związków półprzewodnikowych. Stąd obfitość literatury, opracowań i patentów właśnie dla germanu.

Zagadnieniom wzrostu profilowanych kryształów krzemu zespół Stepanova zaczyna poświęcać coraz więcej uwagi, o czym świadczą pewne dane spotykane w literaturze. Wydaje się, że obecnie te prace są w stadium badań wstępnych. W pracy [ 10 ] wspomina się o poszukiwaniach najbardziej odpowiednich materiałów na elementy kształtujące.

Badaniom poddano związki boru, węgla, aluminium, krzemu, tytanu i cyrkonu, które zdaniem autora mogą stanowić grupę materiałów, których udział jest możliwy przy krystalizacji taśm krzemowych. Z poszukiwań tych wynika, że zadowalające rezultaty osiągnięto jedynie w przypadku stosowania elementów wykonanych z azotku boru o odpowiedniej gęstości.



Rys. 6. Profilowane monokryształy germanu

Można sądzić, że główną przyczyną hamującą szerokie stosowanie ww. materiałów przy krystalizacji taśm krzemowych są trudności technologiczne przy wytwarzaniu samych elementów kształtujących.

Wiele zalet wymienionych w powyższym opracowaniu zdecydowało o szerokim rozwinięciu metody Stepanova oraz o tym, że stało się ono o dużym stopniu uniwersalna. Jej uniwersalność wiąże się zarówno z różnorodnością kształtów uzyskiwanych monokryształów, jak i z możliwością jej zastosowania do krystalizacji różnych materiałów półprzewodnikowych.

## 1.2. Metoda EFG

Charakteryzując na wstępie wzrost niedendrytyczny wspomniano o metodzie opracowanej przez Mlavsky'ego i La Belle'a [1] dotyczącej krystalizacji włókien szafirowych przy użyciu pływającego molibdenowego ekranu. W 1971 roku autorzy ci opublikowali trzy prace [15] - [17] stanowiące rozwinięcie powyższej metody.

W pierwszej z wymienionych prac [15] opisano wzrost cienkich włókien szafirowych /o średnicy 0,1-0,5 mm/ oraz rurek i taśm. Druga [16] dotyczy wzrostu kryształów szafiru o bardziej skomplikowanych przekrojach, a w ostatniej [17], opracowanej przy współpracy B. Chalmersa, podano zasadnicze założenia metody EFG oraz jej podstawy teoretyczne. Szczegóły dotyczące budowy urządzenia do krystalizacji kryształów, nie tylko szafiru, oraz dokładny opis prowadzenia procesu technologicznego można znaleźć także w opracowaniach patentowych i innych artykułach tych samych autorów [18] - [20].

Badania wzrostu kryształów szafirowych metodą EFG były prowadzone przez La Belle'a i Mlavsky'ego przy użyciu konwencjonalnego urządzenia Czochralskiego, zapewniającego uzyskanie w tyglu temperatury powyżej 2000°C oraz szybkości wyciągania do 5 cm/min.

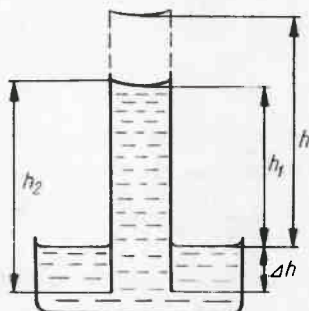
Nazwa metody jest skrótem angielskich słów "edge-defined, film-fed growth" i została zaproponowana przez Mlavsky'ego [16]. W tej metodzie zamiast pływającego ekranu stosuje się tzw. matrycę /w literaturze angielskiej "die"/, posiadającą otwór

kapilarny i zanurzoną w cieczy. Od materiału, z którego jest wykonana matryca, wymaga się, aby nie ulegał żadnym reakcjom w kontakcie z ciekłą fazą, oraz aby był przez nią zwilżany. Jak podano w omawianych pracach [15] - [20] przy krystalizacji kryształów szafirowych te wymagania doskonale spełnia molibden i wolfram.

Ciecz znajdująca się w otworze kapilarnym podnosi swój poziom w stosunku do poziomu cieczy w tyglu o wielkość  $h$  /rys. 7/, którą oblicza się z następującej zależności:

$$h = \frac{2 \delta \cos \theta}{r \rho g}, \quad (1)$$

gdzie:  $\delta$  - napięcie powierzchniowe w dyn/cm,  
 $\theta$  - kąt zwilżania,  
 $\rho$  - gęstość cieczy w g/cm<sup>3</sup>  
 $r$  - promień otworu kapilarnego w cm  
 $g$  - stała grawitacja w cm/sek<sup>2</sup>



Rys. 7. Schemat przedstawiający rurkę kapilarną, zanurzoną w ciekłym krzemie

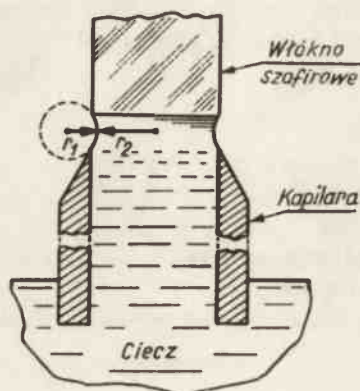
Dla molibdenowej rurki kapilarnej o średnicy 0,075 cm, wysokość słupa cieczy  $h$  wynosi przykładowo ponad 11 cm.

Na rysunku 7 oznaczono wysokość słupa cieczy w otworze kapilary  $h_1 < h$  oraz  $h_2$  jako jej całkowitą długość. Kąt zwilżania  $\theta \approx 90^\circ$  oraz dostatecznie duża wartość napięcia powierzchniowego powodują, że przy użyciu rurki kapilarnej o mniejszej wysokości  $h_1 < h$  poziom cieczy w rurce będzie utrzymywał się przy jej górnej krawędzi. Można tak dobrać długość kapilary  $h_2$  oraz głębokość jej zanurzenia  $\Delta h$ , aby, niezależnie od poziomu cieczy w tyglu, poziom cieczy w kapilarze nie ulegał zmianie. W trakcie trwania całego procesu krystalizacji zawartość tygla ulega zmniejszeniu, co wpływa na zmianę poziomu cieczy o wartość  $\Delta h$ . Opisane zjawisko ma duże znaczenie praktyczne i jest wykorzystywane w metodzie EFG jako czynnik stabilizujący położenie frontu krystalizacji w określonych warunkach termicznych. Ten czynnik decyduje o przewadze tej metody nad metodą z użyciem pływającego ekranu.

Po wprowadzeniu zarodki i w ustalonych warunkach wyciągania /rys.8/ między górną krawędzią kapilary a powierzchnią frontu krystalizacji zostanie utworzona warstewka cieczy. Na utrzymanie stałej grubości tej warstewki w czasie, poza temperaturą wpływa także szybkość wyciągania. Gdy szybkość wyciągania zarodki będzie równa szybkości krystalizacji, ciśnienie hydrostatyczne  $\Delta p$  istniejące w ciekłej warstewce będzie stałe i będzie posiadać wartość równą

$$\Delta p = \gamma \left/ \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right/.$$

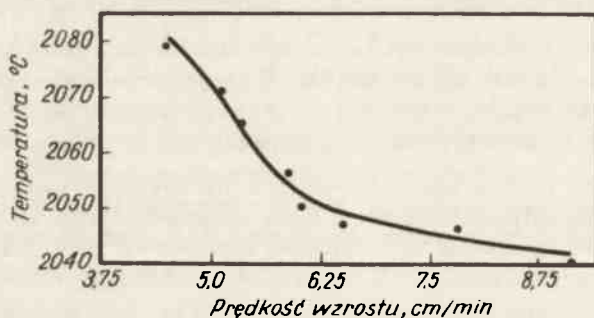
( 2 )



Rys. 8. Schemat wzrostu prętów szafirowych z cieczy metodą EFG

Utrzymanie stałej wartości ciśnienia  $\Delta p$  decyduje o stabilności całego procesu krystalizacji, a to z kolei wpływa na strukturę i własności otrzymywanych monokryształów.

Z powyższych rozważań wynika, że danym warunkom termicznym, w których znajduje się front krystalizacji, oraz określonej średnicy kryształu odpowiadać musi określona szybkość wyciągania. Zależność tę dla włókien szafirowych o średnicy 0,025 cm podał w swej pracy La Belle [15] /rys. 9/. Z wykresu wynika, że jest możliwość krystalizacji włókien szafirowych z szybkościami mieszczącymi się w dość szerokim zakresie wartości, jak podaje autor nawet do 20 cm/min. Jednak możliwość dobrej kontroli ich średnic ogranicza ten zakres do ok. 2,5-5 cm/min.



Rys. 9. Zależność między temperaturą cieczy o szybkością wzrostu przy otrzymywaniu włókien szafirowych o średnicy 0,025 cm metodą EFG

Z punktu widzenia formowania oraz stabilności warstewki cieczy znajdującej się pod frontem krystalizacji niezwykle ważny jest kształt wierzchołkowej części kapilary /patrz rys. 8/. W początkowych pracach autorzy [15] stosowali matryce zakończone w górnej części ukośnym ścięciem, niezależnie od tego czy były to rurki /rys. 10a/,



czy taśmy /rys. 10b/. Widoczna krawędź spełniała tu najważniejszą rolę, gdyż nadawała wyciąganemu kryształowi określone wymiary i kształty.

Metoda EFG w postaci opisanej powyżej została w niedługim czasie zmodyfikowana przez jej autorów. Informacja o metodzie EFG ukazała się w tym samym numerze czasopisma „Materials Research Bulletin” w którym podano podstawowe założenia jej wersji udoskonalonej [16]. Zmieniono kształt górnej powierzchni matrycy, a tym samym warunki tworzenia i stabilności warstwy cieczy istniejącej między tą powierzchnią a granicą faz ciec-z-ciało stałe. Na rysunku 11 pokazano schemat układu kapilara-tygiel-wzrastający kryształ w stanie równowagi, przy braku ruchu pionowego zarodźci. Podstawowym warunkiem stabilności jest minimalna wartość ciśnienia hydrostatycznego  $\Delta p$ , którą można określić z podanego już wzoru [2].

Rozważmy obecnie przypadek, gdy włączony zostanie przesuw pionowy zarodźci i gdy front krystalizacji zmieni swoje położenie w stosunku do położenia początkowego o wielkość  $\Delta x$ , /rys. 11b/. Przy założeniu, że zostanie zachowana ta samo ilość cieczy w warstwie, zmianie ulegnie wartość zarówno promienia  $r_1$ , jak i  $r_2$ . Zmiana ta wpłynie na zmianę ciśnienia hydrostatycznego zgodnie z zależnością:

$$\Delta p' = \gamma \left( \frac{1}{r_1'} - \frac{1}{r_2'} \right), \quad (3)$$

gdzie:  $\Delta p' < \Delta p$

Wskutek obniżenia ciśnienia hydrostatycznego w warstwie cieczy, zostanie dostarczona z tygla taka jej ilość, która spowoduje podniesienie ciśnienia do wartości początkowej  $\Delta p$ . Ponieważ pionowy przesuw zarodźci odbywa się w sposób ciągły ze stałą szybkością, to ilość cieczy przepływającej z tygla przez otwór kapilary jest także stała w jednostce czasu.

Poszczególne stadia wzrostu kryształów metodą EFG pokazano schematycznie na rys. 12. Kolejne części rysunku przedstawiają:

- a/ kapilorę wypełnioną cieczą do górnej krawędzi przed zanurzeniem zarodźci,
- b/ zanurzenie zarodźci w cieczy wypełniającej kapilarę,
- c/ początek wyciągania zarodźci w górę wraz z uzupełnieniem cieczy z tygla przez otwór kapilary,
- d/ rozlewanie się cieczy po górnej powierzchni matrycy,
- e/ osiągnięcie przez ciecz jej krawędzi zewnętrznych i utworzenie stabilnej warstewki pod granicą faz ciec-z-ciało stałe.

Zamieszczone powyżej rysunki obrazują w sposób wyraźny rolę, jaką spełnia górna powierzchnia matrycy, a w szczególności jej krawędź zewnętrzna. Ciecz rozlewająca się po tej powierzchni tworzy jednolitą warstewkę dopóki nie napotka na swej drodze pionowej, lub tworzącej z nią pewien kąt innej powierzchni, która ten ruch cieczy ograniczy. Stąd właśnie krawędź zewnętrzna matrycy spełnia rolę elementu nadającego wzrastającemu kryształowi określone wymiary i kształt. Zostało to wykorzystane przy wytwarzaniu tą metodą kryształów szafirowych o dowolnych, nieraz dość złożonych kształtach /rys. 13/.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że nawet najbardziej skomplikowane kształty są możliwe do uzyskania przy użyciu zarodźci najprostszycy geometrycznie i o małych średnicach. Jeżeli chodzi o wymiary kryształów, to istnieje tu tendencja do ustalania raczej minimalnych, a nie maksymalnych wymiarów wzrastających kryształów.

Teoretyczne podstawy wzrostu kryształów metodą EFG opracował Chalmers [17]. Jego praca zawiera analizę i opis następujących zagadnień:

- statyczne warunki stabilności ciekłej warstewki,
- ciśnienie cieczy w otworze kapilarnym wymagane podczas krystalizacji,
- warunki termiczne oraz ich wpływ na stabilność procesu krystalizacji,
- morfologia kryształów i jej zależności od topografii powierzchni frontu krystalizacji.

Opierając się na danych przedstawionych przez La Belle'a i Mlavky'ego dokonano zestawienia, w którym podano podstawowe wymiary i szybkości wyciągania kryształów szafirowych w postaci włókien, rurek i taśm /tabl. 1/.

Tablica 1

Wymiary oraz szybkości wyciągania stosowane przy krystalizacji włókien, rurek i taśm szafirowych metodą EFG [15], [16]

Kształt kryształu	Długość maksymalna /cm/	Średnica		Wymiary		Szybkość wyciągania /cm/min/
		minimum-maksimum		minimum-maksimum		
		zewnątrzna	wewnętrzna	szerokość	grubość	
		cm		cm		
włókna	11,500	0,013-0,5	-	-	-	5
rurki	150	0,05-2,5	0,025-2,35	-	-	2-3,5
taśmy	150	-	-	0,1-2,5	0,008-0,15	2-3

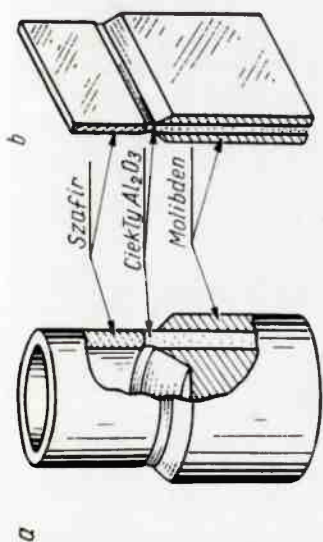
Zamieszczone zdjęcie /rys. 14/ przedstawia wybrane kształty profilowanych monokryształów szafirowych otrzymywanych z cieczy metodą EFG.

Prace badawcze związane z adaptacją metody EFG do otrzymywania taśm krzemowych [21] - [22] są prowadzone w Stanach Zjednoczonych przez T. F. Ciszka. Są to obecnie jedyne prace z tej problematyki, które zostały opublikowane w literaturze światowej. Dojają one zatem możliwość zapoznania się z aktualnym stanem zagadnienia dotyczącego wzrostu monokrystalicznych taśm krzemowych. W omawianych pracach są przedstawione następujące problemy podstawowe:

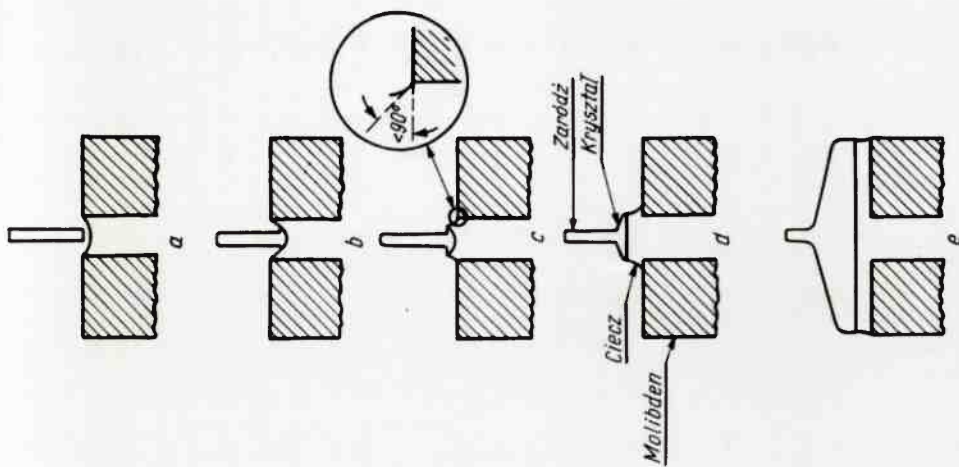
- dobór materiału matrycy,
- konstrukcja matrycy,
- orientacja zarodki,
- dobór warunków wzrostu monokryształów,
- czystość otrzymywanych monokryształów,
- struktura oraz własności monokryształów.

Oceniając wyniki dotychczasowych badań nad technologią krystalizacji taśm krzemowych [21] - [22] można stwierdzić, że:

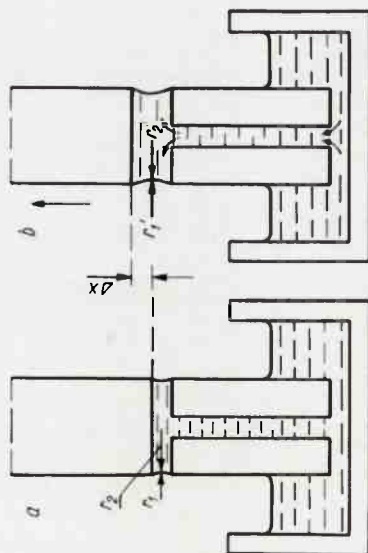
1/ uzyskano taśmy o wymiarach 0,5x15x1300 mm przy szybkości wyciągania zarodki 1-3 mm/min,



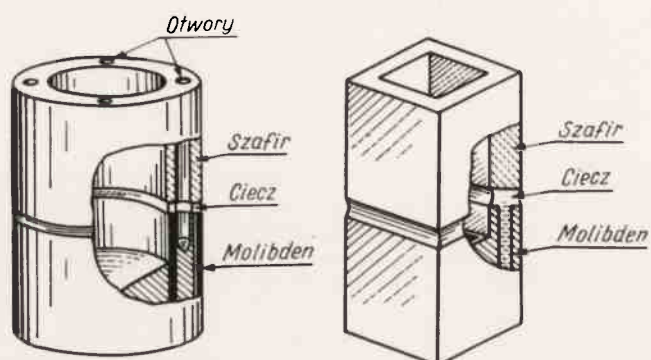
Rys. 10. Przekroje moliбденowych matryc do otrzymania monokryszta-  
licznych turek /a/ i tałm /b/ szafirowych metodą EFG



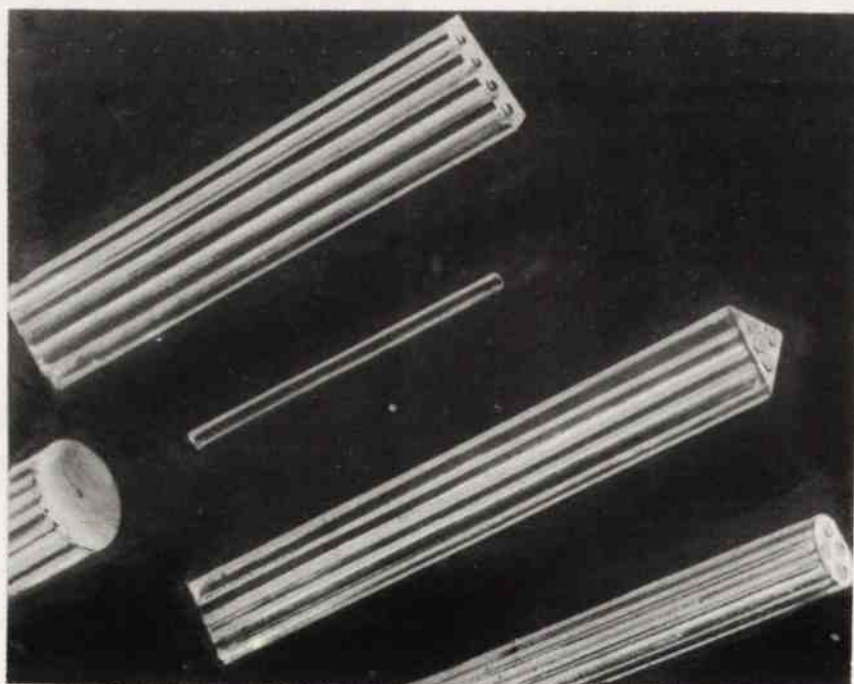
Rys. 12. Etapy procesu wzrostu kryształów prołiowanych metodą EFG



Rys. 11. Schemat układu kopolito - tygiel - wzrastający kryształ w meto-  
dzie EFG



Rys. 13. Przekroje molibdenowych matryc do otrzymywania monokryształów szafirowych o złożonych kształtach metodą EFG



Rys. 14. Profilowane monokryształy szafiru otrzymywane metodą EFG

- 2/ nie otrzymano całkowicie bezdyslokacyjnych taśm o długości ok. 1000 mm,
- 3/ obserwowano błędy ułożenia i wielokrotne zbliżnienia, pojawiające się zawsze w płaszczyźnie (111),
- 4/ stwierdzono, że dokładność strukturalna obniża się przy powiększaniu wymiarów taśmy, a szczególnie jej szerokości,
- 5/ zmiany rezystowności w kierunku wzdłużnym i poprzecznym wynosiły 20-50%,
- 6/ dla taśm o najwyższej doskonałości czasy życia nośników mniejszościowych / powyżej 100  $\mu$ s/ były porównywalne z wartościami dla bezdyslokacyjnych kryształów wytwarzanych metodą Czochralskiego.

### Zakończenie

W podsumowaniu należy stwierdzić, że najważniejszym problemem technologicznym występującym przy krystalizacji taśm krzemowych jest stworzenie takich warunków cieplnych, które sprzyjałyby formowaniu się frontu krystalizacji o przekroju odpowiadającym kształtowi rosnącego kryształu.

Istnieje zatem konieczność uzyskania różnych wartości napięcia powierzchniowego ciekłego krzemu, odpowiednio w kierunku szerokości i grubości wyciąganej taśmy.

Biorąc pod uwagę obecny stan opanowania tej techniki krystalizacji można stwierdzić, że jeżeli chodzi o strukturę taśmy krzemowe odznaczają się dość niską jakością. Przyczynia się do tego zbyt duża ilość węgla rozpuszczonego w fazie ciekłej i tworzącego z krzemem cząsteczki SiC. Stąd wynika drugi problem, aktualny także w przyszłych badaniach, a mianowicie dobór najbardziej odpowiedniego materiału na matrycę. Zwiększone wymagania stawiane wytwarzanym taśmom krzemowym będą związane z zapewnieniem bardziej stabilnych warunków wzrostu zarówno termicznych jak i mechanicznych, szczególnie dla taśm o szerokości powyżej 50 mm i grubości poniżej 0,5 mm. Wydaje się, że te dwa problemy będą decydować o ukierunkowaniu dalszych prac badawczych nad otrzymywaniem monokrystalicznych taśm krzemowych. Wyniki prowadzonych badań będą opublikowane w następnych częściach niniejszego artykułu.

### Literatura

1. Mlavsky A. I., La Belle H. E.: Whisker Technology, New York 1970, s. 121
2. Stepanov A. V.: Soviet Phys. Tech. Phys. 4, 1959, s. 339
3. Gomperz E. von: Z. Physik 8, 184, 1922
4. Metallurgy of Elemental and Compound Semiconductors, New York, London 1961, s. 97, 127, 148, 161, 177, 187, 201.
5. Stepanov A. V.: Žurn. Techn. Fiz. 29, 381, 1959
6. Civinski S. V.: Rost Kristallow 6, 355, 1965
7. Goldfarb V. M. i in.: Rost Kristallow 6, 360, 1965
8. Sočkov G. V. i in.: Izv. A. N SSSR 37, 11, 2288, 1973
9. Antonov P. I.: J. Cryst. Growth 23, 318, 1974
10. Zatulovski L. M. i in.: Izv. A. N SSSR 33, 12, 1998, 1969
11. Sačkov J. M. i in.: Izv. A. N SSSR 33, 12, 1974, 1969
12. Jegorov L. P. i in.: Izv. A. N SSSR 37, 11, 2277, 1973
13. Sočkov G. V.: Cvetnyje metally 9, 65, 1971
14. Stepanov A. V.: Izv. A. N SSSR 33, 12, 1946, 1969
15. La Belle, Jr. H. E., Mlavsky A. I.: Mat. Res. Bull. 6, 571, 1971
16. La Belle, Jr. H. E.: Mat. Res. Bull. 6, 581, 1971
17. Chalmers B., La Belle, Jr. H. E., Mlavsky A. I.: Mat. Res. Bull. 6, 681, 1971
18. La Belle, Jr. H. E.: Growth of Inorganic Filaments, U.S. Patent, nr 3, 471, 266
19. La Belle, Jr. H. E.: Method and Apparatus for Growing Crystalline Materials, British Patent nr 1, 205,544
20. La Belle, Jr. H. E., Hurley G. F.: Samepe Journal 6, 17, 1970
21. Ciszek T. F.: Mat. Res. Bull. 7, 731, 1972
22. Ciszek T. F., Schwuttke G. H.: Phys. Stat. Sol. /a/ 27, 231, 1975