

Badanie nad otrzymywaniem jednorodnych monokryształów krzemu domieszkowanych antymonem

WSTĘP

Jednym z podstawowych problemów technologicznych i badawczych na obecnym etapie rozwoju technologii monokrysztalizacji krzemu półprzewodnikowego, staje się otrzymanie materiału o jednorodnym rozlokowaniu atomów domieszek w monokryształe.

Obok wielu zalet technologicznych, podstawową wadę wzrostu monokryształów z fazy ciekłej /zarówno w przypadku pierwiastków, jak i związków/ stanowi występowanie zjawisk makro- i mikrosegregacji domieszek.

W chwili obecnej w monokryształach krzemu, otrzymywanych metodą Czochralskiego i metodą krystalizacji beztyglowej, rozróżnia się trzy rodzaje niejednorodności, a mianowicie:

- a/ niejednorodność występująca zgodnie z funkcjami rozkładu zanieczyszczeń podczas procesu krystalizacji /występujące tu zmiany zawartości domieszki wraz z długością monokryształu zaliczyć należy do makrosegregacji domieszek/;
- b/ niejednorodność rozlokowania domieszek na przekroju prostopadłym do kierunku wzrostu monokryształu, wynikająca ze zmian współczynnika rozdziału w różnych obszarach powierzchni podziału faz podczas procesu krystalizacji /występująca tu zmianę zawartości domieszki w monokryształe zaliczyć należy do makrosegregacji domieszek/;
- c/ mikrosegregacja domieszek we wzrastającym monokryształe /ze względu na fakt, że zmiany te mają charakter periodyczny i powtarzają się wielokrotnie w czasie procesu krystalizacji, oraz że występują w niewielkich obszarach materiału, niejednorodność ta jest uważana za mikrosegregację domieszek/.

Z punktu widzenia jakości materiału istotną rolę odgrywać może mikroniejednorodność na przekroju poprzecznym /b/ oraz mikroniejednorodność tak promieniowa, jak i osiowa /c/. Niejednorodność zdefiniowana w punkcie /a/, z powodu dużych zmian składu na długość monokryształu, wpływa w znacznym stopniu na wydajność procesów

monokrystalizacji. Nie ma to jednak wpływu na rzeczywistą jakość materiału przeznaczonego w formie płytek na elementy półprzewodnikowe i z tego powodu nie będzie omawiana.

Podjęcie badań nad wpływem parametrów procesu monokrystalizacji na rozkład domieszki w krzemie wynikało z konieczności opracowania metody otrzymywania monokryształów silnie domieszkowanych antymonem, o koncentracji 10^{18} - 10^{19} a.j.m./cm³ /oporność ok. $0,005 \Omega \cdot \text{cm}$ /. Materiał taki jest używany jako podłoże dla osadzania warstw epitaksjalnych.

Ze względu na dużą ilość wprowadzanego antymonu zagadnieniem pierwszoplanowym staje się zbadanie wpływu parametrów procesu technologicznego na jednorodność materiału; możliwe jest bowiem powstawanie wytrąceń fazy Si-Sb w obszarach większego skupienia domieszki. Niebezpieczeństwo takie nie występuje w monokryształach krzemu o mniejszych koncentracjach domieszek / 10^{14} - 10^{17} a.j.m./cm³/, chociaż niejednorodne ich rozlokowanie, szczególnie w gatunkach stosowanych na układy scalone lub diody mocy i tyristory, jest problemem bardzo ważnym.

Badania nad jednorodnością monokryształów domieszkowanych antymonem stanowią pierwszy etap prac, zmierzających do zmniejszenia zjawisk makro- i mikrosegregacji domieszek w obecnie produkowanych monokryształach krzemu.

1. ROZKŁAD DOMIESZEK W MONOKRYSTAŁACH

1.1. Makrosegregacja domieszek na przekroju prostopadłym do kierunku krystalizacji

Badania monokryształów materiałów półprzewodnikowych wykazują znaczne różnice zawartości domieszek w różnych obszarach przekroju poprzecznego. Niejednokrotnie zdarza się, że różnice między obszarami o maksymalnej i minimalnej zawartości domieszki wynoszą do kilkudziesięciu procent. Niejednorodność taka związana jest ściśle z warunkami monokrystalizacji.

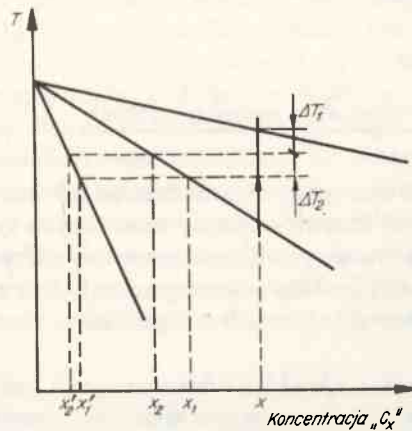
Można wyodrębnić dwie grupy czynników wpływających na jednorodny rozkład domieszek na przekroju poprzecznym /tzw. rozkład radialny w przypadku monokryształów o przekroju kołowym/:

- a/ parametry technologiczne procesu monokrystalizacji, wpływające bezpośrednio na segregację domieszki,
- b/ czynniki pośrednie, związane z warunkami procesu monokrystalizacji.

Do parametrów technologicznych, wpływających bezpośrednio na proces krystalizacji, należą przede wszystkim: szybkość krystalizacji, stopień mieszania cieczy w obszarze przylegającym do powierzchni podziału fazy /czyli do tzw. frontu krystalizacji/ oraz odparowanie domieszki; wzrost szybkości krystalizacji lub intensywności mieszania może prowadzić do zmian współczynnika podziału. Przy dużych szybkościach krystalizacji może on osiągać wartości bliskie jedności, a przy intensywnym mieszaniu cieczy - wartości bliskie teoretycznym. Możliwe w praktyce zmiany tych parametrów mogą prowadzić do zmniejszenia makroniejednorodności, chociaż obecnie uważa się, że tylko w sposób ograniczony.

Na radialny rozkład domieszek w materiale istotny wpływ mają zjawiska wynikające pośrednio z parametrów procesu krystalizacji. Zalicza się do nich przede wszystkim kształt frontu krystalizacji oraz nierównomiernie przechłodzenie cieczy bezpośrednio przed frontem krystalizacji; w wyniku tych zjawisk następuje nierównomierna absorpcja domieszki w różnych obszarach powierzchni podziału fazy.

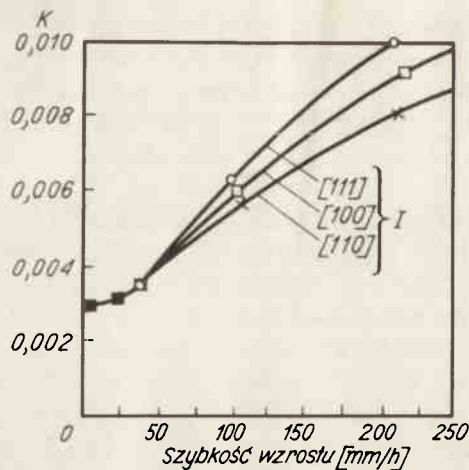
Zjawisko anizotropii współczynnika podziału od kierunku krystalograficznego, a zatem uzależnienie radialnych gradientów koncentracji domieszek od kształtu frontu krystalizacji, jest obecnie znane w literaturze z licznych pozycji dotyczących krzemu [1], germanu i związków półprzewodnikowych [3]. Jak wynika z tych danych zjawisko to jest rezultatem zmiany efektywnego współczynnika podziału, na skutek tego, że rzeczywisty kształt frontu krystalizacji nie jest płaszczyzną, a elementarne obszary materiału, narastając z różną orientacją, tworzą powierzchnię podziału faz o bardziej lub mniej skomplikowanym kształcie /najczęściej wypukłym lub wklęsłym do fazy ciekłej/. Wiadomo, że przy swobodnej krystalizacji najbardziej stabilne są płaszczyzny niskoindeksowe, eliminujące wzrost w innych kierunkach krystalograficznych. Wzrost tych płaszczyzn odbywa się przy większych przechłodzeniach, dlatego np. dla sieci krystalograficznej typu diamentu największa ilość zanieczyszczeń zaobserwowana zostanie przy krystalizacji w płaszczyźnie /111/. W związku z tym w procesie krystalizacji, gdy założony jest wzrost w kierunku /111/, każde, nawet nieznaczne, odchylenie płaszczyzny krystalizacji od kierunku /111/ spowoduje zmiany zawartości zanieczyszczeń w monokryształach.



Rys. 1. Zmiana zawartości domieszki zależnie od stopnia przechłodzenia układu

Zmianę koncentracji domieszki, zależnie od stopnia przechłodzenia ΔT_1 lub $/\Delta T_1 + \Delta T_2/$, przedstawia rys. 1. Składy X_1 i X_2 oraz X_1' i X_2' reprezentują zawartości dla dwóch różnych domieszek o współczynnikach podziału K i K' .

Na rysunku 2 przedstawiono zmiany współczynnika K dla różnych orientacji krystalograficznych przy zmiennej szybkości wzrostu.



Rys. 2. Zmiana współczynnika podziału zależnie od orientacji krystalograficznej i szybkości wzrostu

Omawiany mechanizm zjawisk segregacji pozostawia nie wyjaśnione niektóre anomalie, występujące jako rezultat równoległego działania innych czynników, np. zależności absorpcji od temperatury [4] lub równoczesne występowanie kilku mechanizmów wzrostu.

1.2. Mikrosegregacja domieszek w monokryształach

Zjawisko mikrosegregacji występuje niezależnie od parametrów procesu monokryształizacji, kierunków krystalograficznych wzrostu, stosowanych systemów termicznych oraz precyzji stosowanej do monokryształizacji aparatury. Czynniki te modulują jedynie intensywność i periodyczność zjawiska mikrosegregacji, która ilościowo waha się odpowiednio od 10 do 50% zmiany składu w mikroobszarach o wymiarach $10 \div 100 \mu\text{m}$,

Pierwsze prace wyjaśniające zjawisko mikrosegregacji zakładały, że przyczyna występowania tzw. pasm wzrostu w monokryształach związana jest bezpośrednio z frontem krystalizacji, w związku z wydzielaniem się ciepła krystalizacji na powierzchni podziału faz. Wiązano również zjawiska mikrosegregacji z techniką wytwarzania monokryształów [5], a w pierwszym rzędzie powstawanie pasm wzrostu, jako wynik obrotu monokryształu podczas wzrostu. Późniejsze prace [6] wyjaśniały, że zjawisko to występuje również w monokryształach bez obrotu, chociaż wpływ obracania monokryształu, szczególnie w asymetrycznym polu temperatur, jest wyraźny. W przeprowadzonych przez Hurlé'a i współpracowników badaniach, dotyczących fluktuacji temperatur występujących w stopionych metalach i związkach półprzewodnikowych, udowodniono występowanie tych zjawisk w cieczy, niezależnie od procesu krystalizacji. W procesach tych uzależniono wielkość i rodzaj fluktuacji temperatury od gradientu temperatury w cieczy i ukształtowania cieczy /przez pojemnik/.

Określono również [7] warunki krytyczne dla gradientu temperatury i wymiarów łódek, przy których występują fluktuacje temperatury w formie sinusoidalnej /np. dla eksperymentu z galem o amplitudzie $0,31^{\circ}\text{C}$ i częstotliwości $0,16\text{ kHz}$ /lub po przekroczeniu warunków krytycznych w formie nieregularnych fluktuacji temperatury /rys. 3 i 4/. Eksperymenty wykonane przy użyciu pola magnetycznego [8] wykazały, że dla niektórych materiałów metalicznych i związków półprzewodnikowych, po dobraniu dla konkretnego układu termicznego wielkości natężenia pola, można ograniczyć bądź zlikwidować całkowicie fluktuacje temperatury. W chwili obecnej jako przyczynę występowania mikroniejednorodności w monokryształach uznaje się równoczesny wpływ zjawisk konwekcji, grawitacji oraz niesymetrii pola termicznego.

Mikroniejednorodności składu, widoczne jako tzw. pasma wzrostu, wynikają jako zjawisko wtórne ze zmian szybkości krystalizacji, które z kolei są następstwem fluktuacji temperatury. Chwilowe szybkości krystalizacji mogą być bardzo zróżnicowane i wg niektórych autorów [9] mogą osiągać w pewnych warunkach wartości ujemne, co odpowiada stapianiu się już skryształizowanego materiału.

Dla potwierdzenia hipotez o przyczynach występowania zjawiska mikroniejednorodności ważne okazały się badania nad wzrostem monokryształów, przeprowadzone w warunkach nieważkości w amerykańskiej stacji kosmicznej. Udowodniono w nich w sposób jednoznaczny, że w warunkach nieważkości nie obserwuje się mikroniejednorodnego rozmieszczania domieszki w postaci pasm wzrostu.

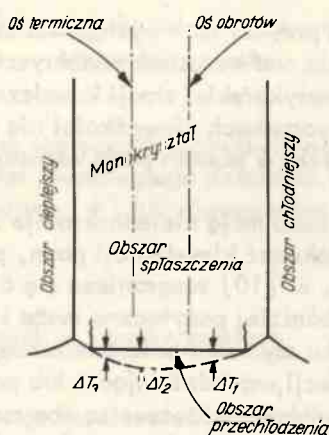
Z uwagi na to, że pasma wzrostu mają niejednokrotnie bardzo zróżnicowany charakter, niektórzy badacze starali się dokonać klasyfikacji pasm, przypisując każdemu z nich inne warunki powstawania /np. w [10] rozgranicza się 6 klas pasm wzrostu/. Wydaje się to jednak nieuzasadnione; bardziej pożyteczne może się okazać odróżnianie pasm wzrostu, powstających w wyniku asymetrii pola termicznego, od pasm, które powstały w rezultacie naturalnej konwekcji, współdziałającej lub przeciwdziałającej siłom grawitacyjnym. W badanych próbkach widoczne są oba rodzaje pasm, z tym, że pasma powstałe na skutek asymetrii pola termicznego mają bardziej jednorodny charakter oraz uwidaczniają się w bardziej kontrastowej formie, w przeciwieństwie do pozostałych, charakteryzujących się znaczną nieregularnością i mniejszą ostrością. Przedstawione powyżej rysunki ukazują pasma wzrostu ujawnione poprzez selektywne trawienie chemiczne.

Rysunek 5 przedstawia pasma wynikające z asymetrycznego pola termicznego, w czasie, gdy kryształ podczas wzrostu był obracany (jest to próbka InSb badana przez autorów pracy [10]).

Rysunek 6 ukazuje schematycznie obraz asymetrycznego pola termicznego, powodującego efekty podobne do przedstawionych na rys. 5; rys. 7 ilustruje na przykładzie InSb równoczesne występowanie obu rodzajów pasm wzrostu [10], a rys. 8 pokazuje pasma wzrostu wynikające wyłącznie z naturalnej konwekcji termicznej, gdzie dodatkowo uwidocznione są obszary zaznaczone strzałkami, w których, wg oceny autorów [9], nastąpiło stapianie materiału, po uprzednim skryształizowaniu.

Mechanizm powstawania zjawiska mikroniejednorodności jest podobny także podczas procesu monokryształizacji krzemu, aczkolwiek badaniom fluktuacji temperatur podczas tego procesu poważne trudności stwarzają wysokie temperatury i reaktywność stopionego

krzemu. Nieliczne badania w tym zakresie [11] określają w przybliżeniu gradienty temperatur na froncie krystalizacji, fluktuacje temperatury oraz możliwość powstania efektu ponownego stopienia skryształizowanego materiału. Dla dwóch podstawowych metod krystalizacji krzemu, tzn. metody Czochralskiego i metody beztyglowej, dane te przedstawiają się następująco: w metodzie beztyglowej gradienty temperatur są ok. pięciokrotnie wyższe, niż w metodzie Czochralskiego; amplituda temperatury - ok. 6-8 razy wyższa w metodzie Czochralskiego, w porównaniu z metodą krystalizacji beztyglowej. Ponieważ zmniejszenie amplitudy fluktuacji termicznych oraz zmniejszenie gradientu temperatury daje w rezultacie polepszenie jednorodności materiału, należy uznać, że każda z tych metod posiada pewne niedoskonałości układu termicznego, które m.in. mogą powodować ponowne stąpienie skryształizowanego materiału. Podane wyżej niedoskonałości mogą również wywołać nie tylko dużą zmianę zawartości domieszki i zanieczyszczeń w mikroobszarach, lecz również niepożądane efekty strukturalne, polegające na generacji wad struktury, takich jak dyslokacje bądź skupiska innych defektów w materiale.



Rys. 6. Schematyczne ukazanie asymetrycznego pola termicznego w stosunku do osi obrotu monokryształu: ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 - powodujące spłaszczenie przechłodzenia przed frontem krystalizacji

Należy również wspomnieć o nowych badaniach zjawiska mikronejednorodności, które dają możliwości bardziej precyzyjnego odzwierciedlenia procesu monokryształizacji. Zaliczyć do nich należy wykorzystanie tzw. efektu Peltiera, bądź wprowadzenie do obszaru wzrostu monokryształu drgań wysokiej częstotliwości, w celu oceny chwilowych szybkości wzrostu monokryształu. Podobną rolę spełnia również metoda filmowania kształtu frontu krystalizacji specjalnymi kamerami, z szybkością 4-4000 klatek/sek.

W trakcie prowadzenia tych badań odkryto liczne, niezauważalne dotąd, zjawiska, jak np. wahania frontu krystalizacji podczas wzrostu. Można było stwierdzić, że wbrew dotychczasowym poglądom kształt pasm wzrostu nie zawsze odzwierciedla kształt frontu krystalizacji podczas wzrostu.

Autorzy pracy [12] dzielą zaobserwowane wahania frontu krystalizacji na pochodzące od:

- a/ asymetrycznego pola temperatury wokół monokryształu, co powoduje wahania frontu krystalizacji jako całości, o wielkościach dochodzących do $1 \mu\text{m}$,
- b/ fluktuacji temperatury, powodującej wahania frontu krystalizacji o częstotliwości kilku kHz na sekundę i amplitudzie rzędu setek mikronów,
- c/ mechanizmu wzrostu, powodującego wahania F_k z częstotliwością około 150 sek^{-1} i amplitudzie rzędu kilkunastu do kilkudziesięciu mikronów.

2. BADANIA WPŁYWU WARUNKÓW PROCESU MONOKRYSTALIZACJI NA JEDNORODNOŚĆ MONOKRYSTAŁÓW KRZEMU

2.1. Przebieg badań

Przeprowadzone przez autorów badania dotyczyły głównie doboru warunków procesu monokrystalizacji dla uzyskania monokryształów krzemu domieszkowanych antymonem o oporności około $0,005 \Omega \cdot \text{cm}$, oraz sprawdzenie wpływu parametrów tego procesu na makro i mikroniejednorodność monokryształów. Zamierzano dobrać takie warunki procesu, przy których uzyskana zostanie założona oporność monokryształów, przy ich bezdyslokacyjnej strukturze i dobrej jednorodności.

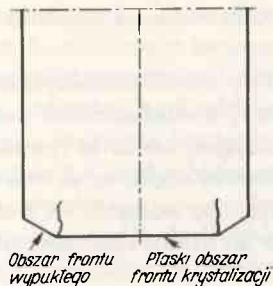
Celem pierwszego etapu prac było otrzymanie monokryształów o żądanej oporności; ustalono doświadczalnie następujące warunki procesu monokrystalizacji:

- a/ szybkość krystalizacji $V_{kr} = 0,5 - 0,6 \text{ mm/min}$ przy początkowej szybkości podczas rozpoczynania wzrostu nie wyżej niż $1,5 \text{ mm/min}$ /wyższe szybkości powodowały intensywne wydzielenia faz zawierających antymon/;
- b/ zakres ciśnienia argonu podczas procesu monokrystalizacji $20 \div 200 \text{ Tr}$.

Przy takich parametrach uzyskano założoną oporność, jednakże otrzymane monokryształy nie miały w pełni zadowalających własności: posiadały znaczną makro i mikroniejednorodność składu, następowało także wytrącenie antymonu lub fazy Si-Sb, rozmieszczone w nieregularnej formie na przekroju poprzecznym monokryształu. Gdy poddano je badaniom kształtu frontu krystalizacji, okazało się, że niektóre posiadają płaski obszar w centralnej części przekroju poprzecznego, poza którym kształt frontu krystalizacji zmieniał się na wypukły /schematycznie taki rodzaj frontu krystalizacji przedstawia rys. 9/.

Szczegółowe badania takich monokryształów pozwalają na wyróżnienie trzech charakterystycznych cech:

- a/ w obszarze spłaszczenia frontu krystalizacji nie stwierdzono obecności dyslokacji, a poza tym obszarem dyslokacje występowały w ilości około $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$;
- b/ w obszarze spłaszczenia wystąpiła niższa oporność aniżeli na pozostałej powierzchni. Stwierdzono, że obszar ten jest równoległy do płaszczyzny krystalograficznej /111/ i wykazuje dobrą jednorodność składu;
- c/ w obszarze tym nie wystąpiły żadne wytrącenia antymonu bądź fazy Si-Sb, mimo że oporność kryształu wynosiła około $0,003 \Omega \cdot \text{cm}$, natomiast poza nim zaobserwowano znaczne ilości wytrąceń antymonu.



Rys. 9. Obszar stabilizowanego kształtu frontu krystalizacji w postaci spłaszczenia w centralnym obszarze monokryształu

Celem dalszych badań było uzyskanie płaskiego frontu krystalizacji na jak największej powierzchni przekroju: prowadząc procesy przy różnych szybkościach obrotowych tygla i zarodki zbadano wpływ mieszania cieczy oraz wpływ asymetrii pola termicznego i zawartości antymonu w stopionym krzemie. Otrzymane monokryształy poddano badaniom rozkładu koncentracji domieszki i kształtu frontu krystalizacji.

Pomiary rozkładu koncentracji domieszki przeprowadzono dla wybranych obszarów niektórych monokryształów w skali makro i mikro / w skali makro na długości około 3 cm przy gęstości pomiarów co 200 μm , w skali mikro-dla bardzo małych obszarów na długości ok. 1,5 mm przy gęstości pomiaru co 15 μm /. Pomiary rozkładu koncentracji prowadzono na płaszczyznach czołowych monokryształu oraz równoległych do osi wzrostu. Kryształy wymagały specjalnych przygotowań, polegających na wycięciu płytek o grubości około 400 μm . Płaszczyzny płytek pomiarowych trawiono były na błyszcząco w mieszaninie MT-3 o składzie 150 ml CH_3COOH +600 ml HNO_3 +600 ml

HF. Pomiary przeprowadzono metodą oporności rozptywu. Wyniki pomiarów w postaci wykresów przedstawiono w pkt.2.2.

Pomiar kształtu frontu krystalizacji przeprowadzono na płaszczyznach równoległych do osi wzrostu kryształu. W tym celu próbki wycinane z poszczególnych kryształów przecinano wzdłuż osi kryształu. Płaszczyzny przecięcia szlifowano i dla ujawnienia frontu krystalizacji trawiono przez ok. 1 godzinę w mieszaninie Sirtl.

Kształt frontu krystalizacji obserwowano na mikroskopie metalograficznym. Wykonano szereg zdjęć frontu krystalizacji /rys. 10-22/.

2.2. Wyniki badań

Poniżej przedstawiono wyniki badań w postaci zdjęć obrazujących pasmowy rozkład domieszki w badanych monokryształach, wykresów makro- i mikroniejednorodności badanych monokryształów oraz tablicy, w której zestawiono wyniki ilościowe niejednorodności składu badanych monokryształów.

ZESTAWIENIE WYNIKÓW ILOŚCIOWYCH NIEJEDNORODNOŚCI SKŁADU
BADANYCH MONOKRYSTAŁÓW

Lp.	Zdjęcie metalograficzne /nr rys./	Wykres /nr rys./	Rozrzut oporności własc. $\int \frac{\max-S}{S \min} \cdot 100\%$		
			makronie-jednorodność na powierzchni czołowej kryształu /pomiar co 200 μm /	mikronie-jednorodność na powierzchni czołowej kryształu /pomiar co 15 μm /	mikronieje-dnorodność na przekroju poprzecznym kryształu /pomiar co 15 μm /
1	17,18	25	26	-	14 9
2	14		13,4	-	8,2
3	13		25,2	-	14
4	16	23	38	26	19,6 14
5	20	24	14	12	5,2
6	10		31	24	-

2.3. Omówienie wyników badań

2.3.1. Analiza zdjęć mikroskopowych

Spośród 40 wytopów wybrano 22 próbki, które charakteryzowały zależność pasm wzrostu od parametrów procesów monokryształizacji.

Pasma wzrostu wykazują następujące cechy charakterystyczne:

- szerokość pasm i związana z tym jednorodność podziałki między pasmami,
- charakter pasm w zależności od kształtu frontu kryształizacji,
- specyficzne dla monokryształów badanych w niniejszej pracy wytrącenia domieszki /antymonu/.

Jak już wspomniano, badania zmierzały w kierunku uzyskania monokryształów, w których płaski front kryształizacji występowałby na możliwie jak największym obszarze. Stworzenie takich warunków gwarantowało uzyskanie oporności poniżej $0,005\Omega \cdot \text{cm}$, bez obecności dyslokacji i wytrąceń antymonu.

Na rysunkach 10-14 ukazane są pasma występujące w zależności od szybkości obrotowej monokryształu podczas wzrostu. Na rysunkach 10-12 widoczne są pasma o szerokości ok. 10-30 μm oraz cyklicznie występujące pasma ciemne w odstępach 40-90 μm .

Analizując rys. 13 i 14 zauważyć można, że występuje wyraźna różnica między szerokościami pasm. Na pierwszym z nich, gdzie przedstawiono wytop wykonywany z małą szybkością obrotową zarodzi, szerokość pasm wynosi ok. 30 μm , na drugim, gdzie pokazano wytop wykonywany z dużą szybkością obrotową, szerokość pasm nie przekracza 10 μm . Na rysunkach 10 i 12, gdzie również prezentowane są wytopy wykonywane przy dużych i małych obrotach kryształu, różnice takie nie uwidaczniają się.

Zasadnicza różnica między wytopami przedstawionymi na rys. 10-12 i 13-14 polega na tym, że różna jest średnica obszaru z płaskim frontem krystalizacji. W przypadku rys. 13 i 14, gdzie płaski front wystąpił na całym przekroju monokryształu, uwidacznia się wpływ obrotów na szerokość pasm wzrostu. Przeciwnie jest w przypadkach pokazanych na rys. 10-12, gdzie nie uwidacznia się wpływ obrotów na charakter pasm wzrostu.

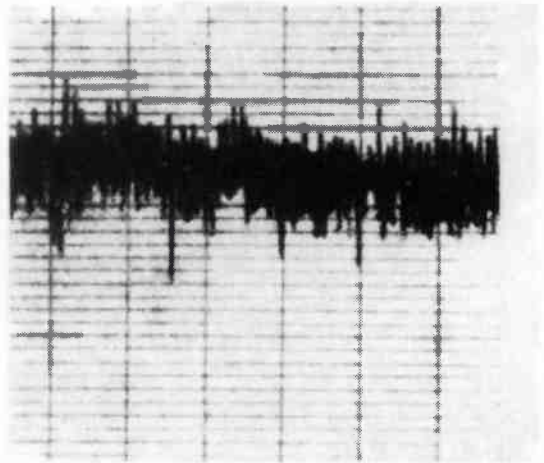
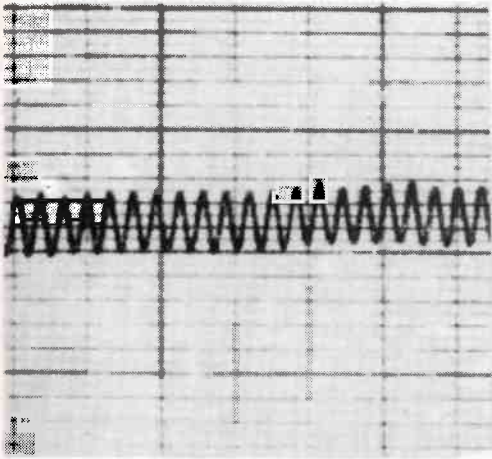
Dla potwierdzenia zjawiska termokonwekcji wykonano wytop, w którym w czasie procesu zatrzymano obroty monokryształu i tygla. Na rysunku 19 wyróżnić można trzy obszary:

- a/ obszar materiału poza płaskim frontem krystalizacji,
- b/ obszar płaskiego frontu krystalizacji,
- c/ obszar ukazujący pasmowość monokryształu po zatrzymaniu obrotów wrzeciona i tygla.

Charakterystyczna jest prawie całkowita zgodność obrazu w obszarze a i b. Dowodzi ona występowania zjawiska pasmowości wzrostu, wynikającego z termokonwekcji w cieczy, bez względu na obroty wrzeciona i tygla.

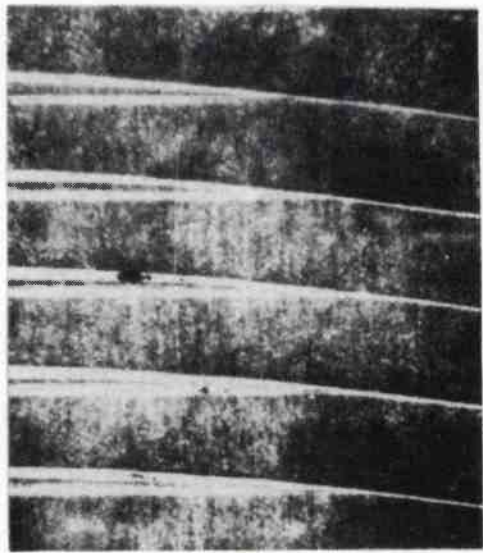
Na rysunkach 17 i 18 przedstawiono próbkę monokryształu badaną w dwóch obszarach: w obszarze płaskiego frontu krystalizacji /rys. 18/ i poza tym obszarem /rys. 17/. Ze zdjęć wynika, że pasmowość w obszarze płaskiego frontu krystalizacji jest mniej zależna od obrotów, niż obszar zewnętrzny. Istotnym wnioskiem, wynikającym z obserwacji omawianych zdjęć, jest to, że tylko w przypadku rys. 14 szerokość pasm zgodna jest z przyrostem materiału na 1 obrót kryształu. Rysunek 15 przedstawia obszar materiału, w którym nastąpiło całkowite spłaszczenie frontu krystalizacji tylko dla długości około 4 mm kryształu. Dalszy wzrost przebiegał przy bardzo szerokim spłaszczeniu frontu krystalizacji, który nie zajmował jednak całego przekroju. Zdjęcie dobitnie wykazuje zmianę szerokości pasm w tych obszarach /poniżej 10 μm i około 30 μm /.

Rysunki 16 i 20 ukazują wytopy o całkowicie odmiennym kształcie frontu krystalizacji. W przypadku rys. 20 uzyskano całkowicie płaski front krystalizacji na całym obszarze przekroju monokryształu, rys. 16 pokazuje pogranicze płaskiego pierścienia przy brzegu kryształu i wklęsłego frontu, co jest znamienne dla monokryształów bezdyslokacyjnych.

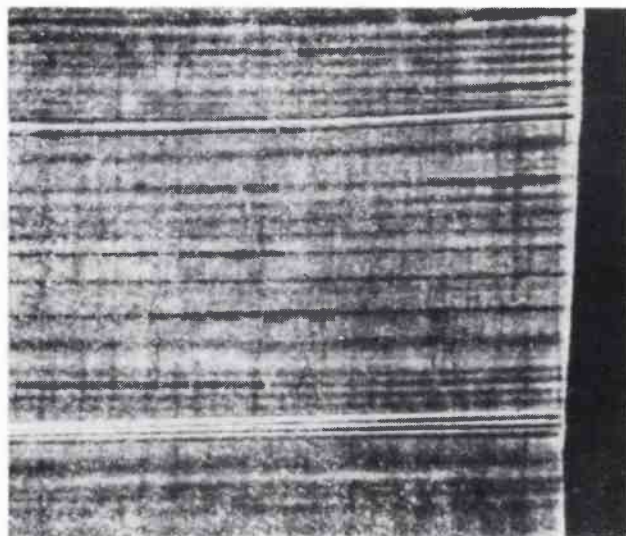


Rys. 3. Wahania temperatury w stopionym materiale w warunkach krytycznych gradientu temperatury i wymiarów pojemnika /wg [5] /

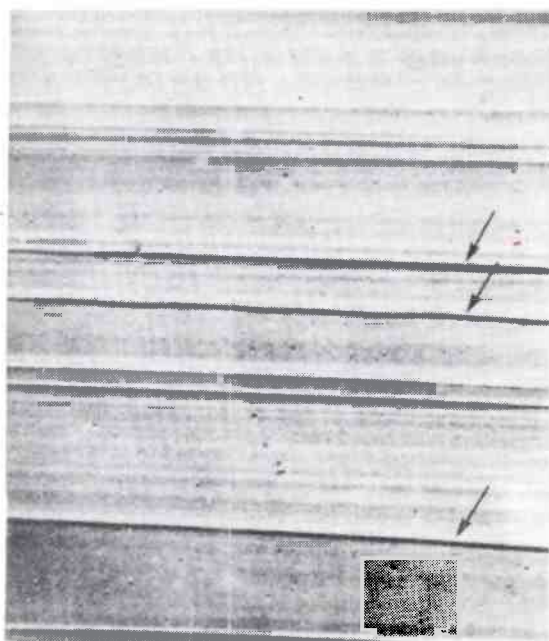
Rys. 4. Wahania temperatury w stopionym materiale w warunkach dowolnych gradientu temperatury i wymiarów pojemnika /wg [13] /



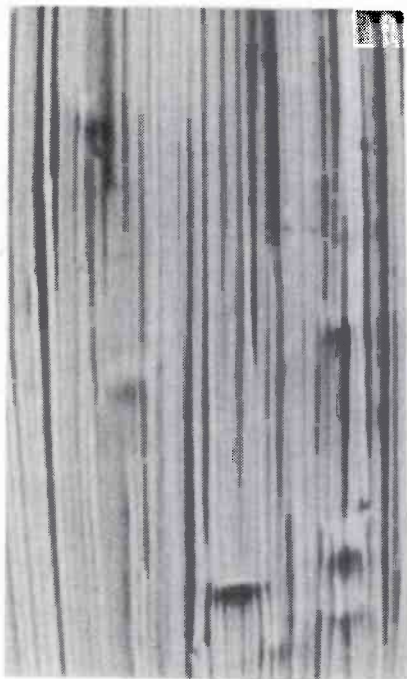
Rys. 5. Przekrój monokryształu InSb z widocznymi pasmami wzrostu pochodzącymi od asymetrycznego pola termicznego. Pasmowość wynikająca z termokonwekcji niewidoczna z powodu niskiej zawartości domieszki /pow.95x- wg [10] /



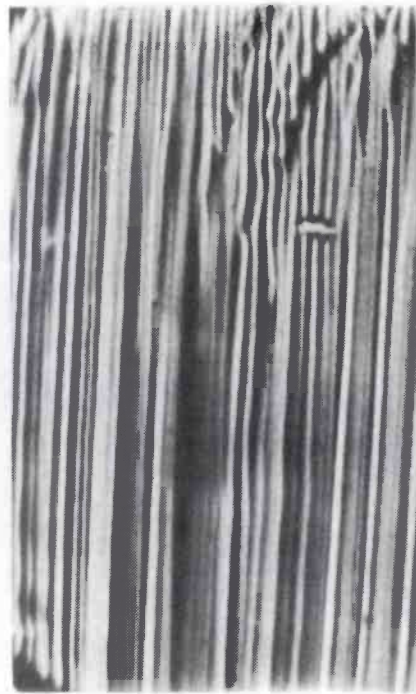
Rys. 7. Przekrój monokryształu InSb z widocznymi pasmami pochodzącymi od asymetrycznego pola /jasne pasma/ oraz od termokonwekcji /ciemne pasma o drobnej podziאלce/
/pow. 95x - wg [10] /



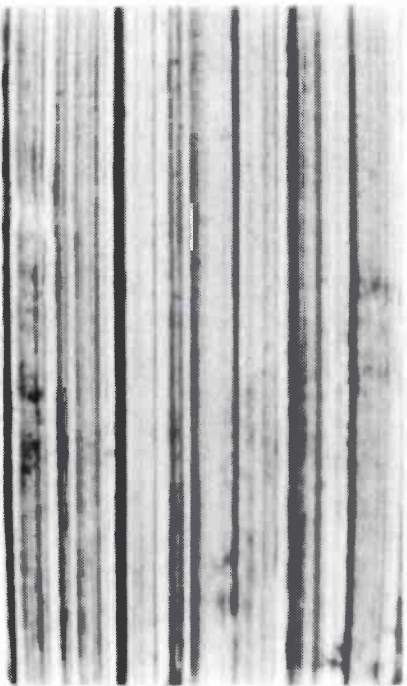
Rys. 8. Przekrój monokryształu InSb z widocznymi pasmami: strzałkami zaznaczono obszary, w których następowало wtórne stopienie skrysztalizowanego materiału
/pow. 385x - wg [9] /



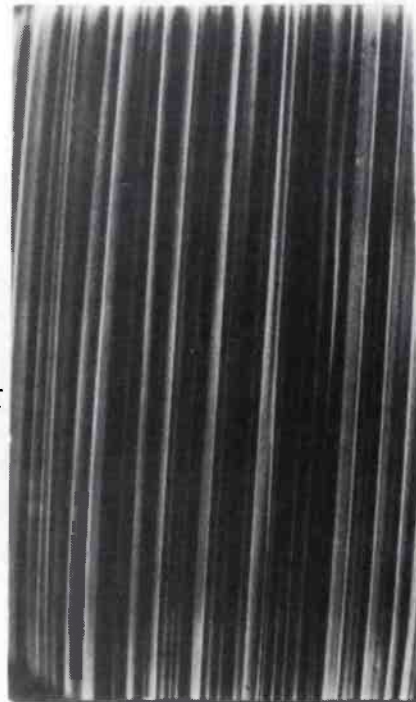
Rys. 10. Obszar granicy spłaszczenia frontu krystalizacji: szybkość obrotowa 30 obr/min /pow. 80x /



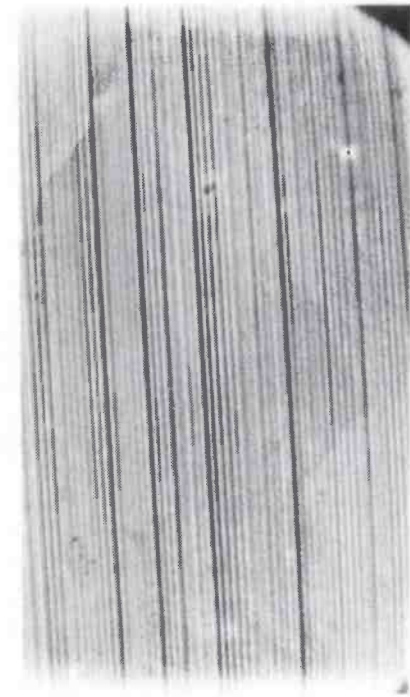
Rys. 12. Obszar granicy spłaszczenia frontu krystalizacji: szybkość obrotowa 60 obr/min /pow. 80x /



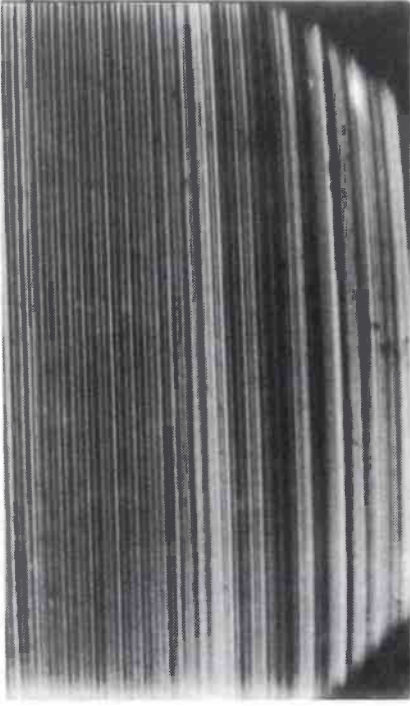
Rys. 11. Obszar granicy spłaszczenia frontu krystalizacji: szybkość obrotowa 30 obr/min /pow. 80x /



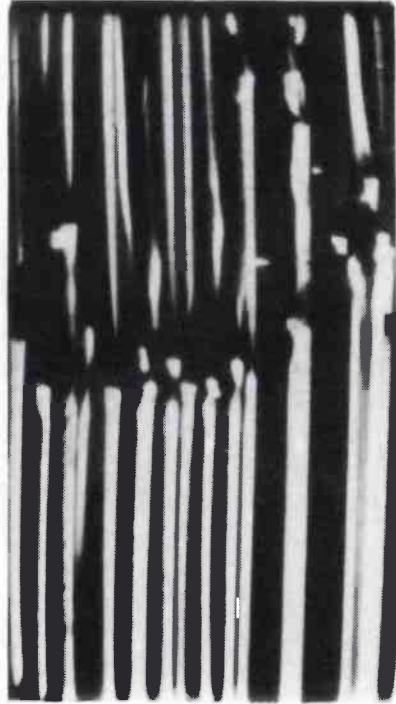
Rys. 13. Fragment spłaszczenia frontu krystalizacji, występującego na całym przekroju monokrystalu: szybkość obrotowa 12 obr/min. /pow. 80x /



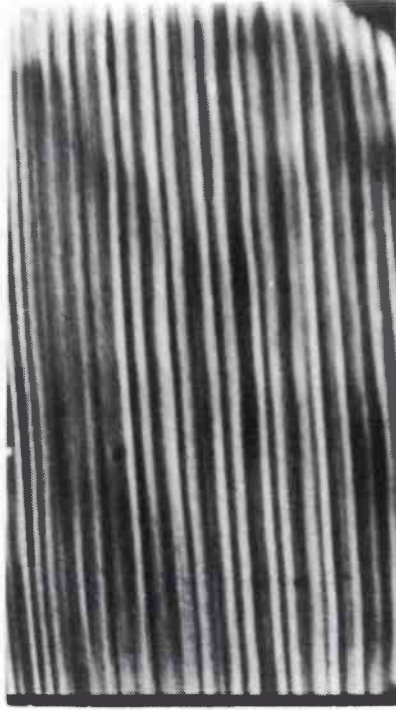
Rys. 14. Fragment spłaszczenia frontu krystalizacji, występującego na całym przekroju monokrystalu: szybkość obrotowa kryształu 60 obr/min /pow. 80x/



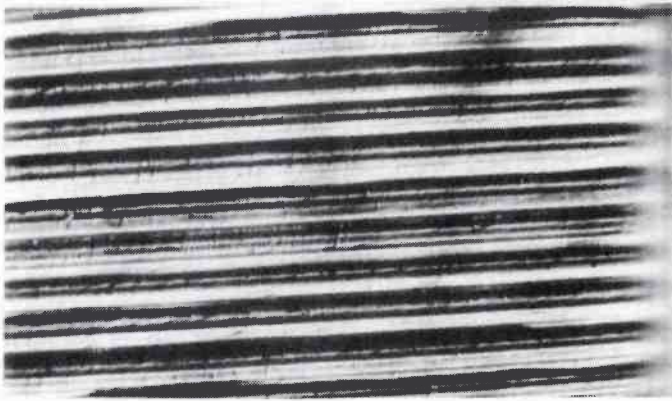
Rys. 15. Fragment zmiany średnicy spłaszczenia frontu krystalizacji: szybkość obrotowa kryształu 60 obr/min /pow. 80x/



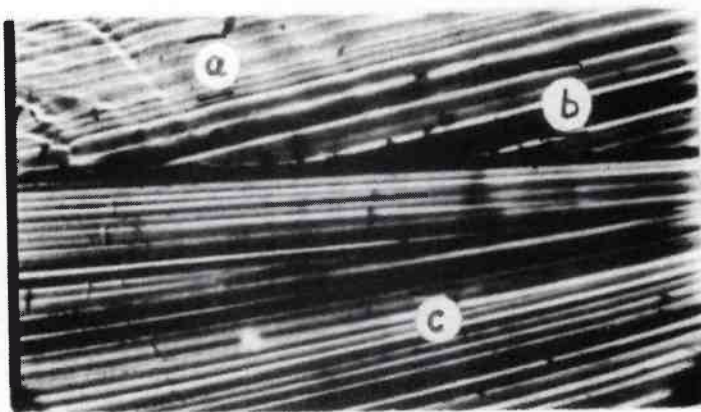
Rys. 16. Granica spłaszczenia pierścieniowego frontu krystalizacji przy brzegu kryształu: szybkość obrotowa kryształu 60 obr/min /pow. 80x/



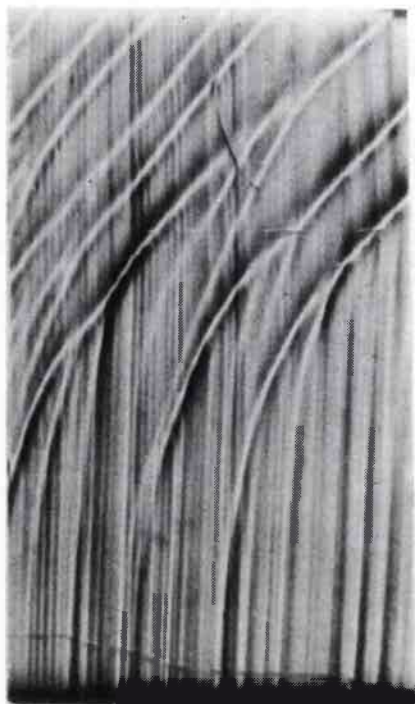
Rys. 17. Obszar poza spłaszczeniem frontu krystalizacji: szybkość obrotów kryształu 60 obr/min /pow. 80x/



Rys. 18. Fragment spłaszczenia frontu krystalizacji: szybkość obrotowa kryształu 60/obr/min /pow. 80x/



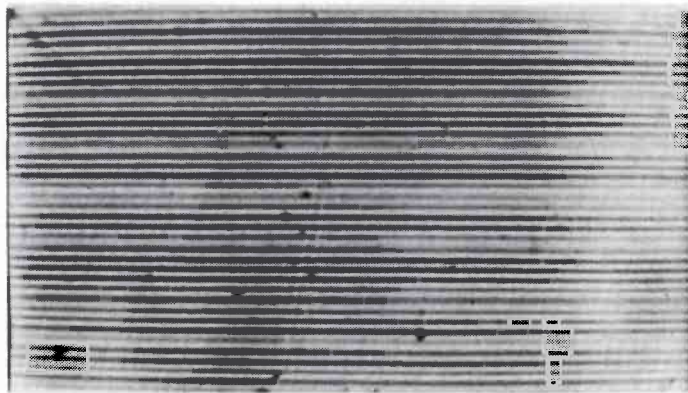
Rys. 19. a/ obszar poza spłaszczeniem frontu krystalizacji, b/ obszar spłaszczenia frontu krystalizacji /obszar a i b - szybkość obrotowa kryształu 60 obr/min, c/ obszar bez obrotów monokryształu



Rys. 21. Obszar wytrąceń domieszki: szybkość obrotowa krysztatu 60 obr/min /pow. 80x/



Rys. 22. Obraz wytrąceń domieszki na powierzchni czotowej monokrysztatu w obszarze pokazanym na rys. 21 /pow. 80x/

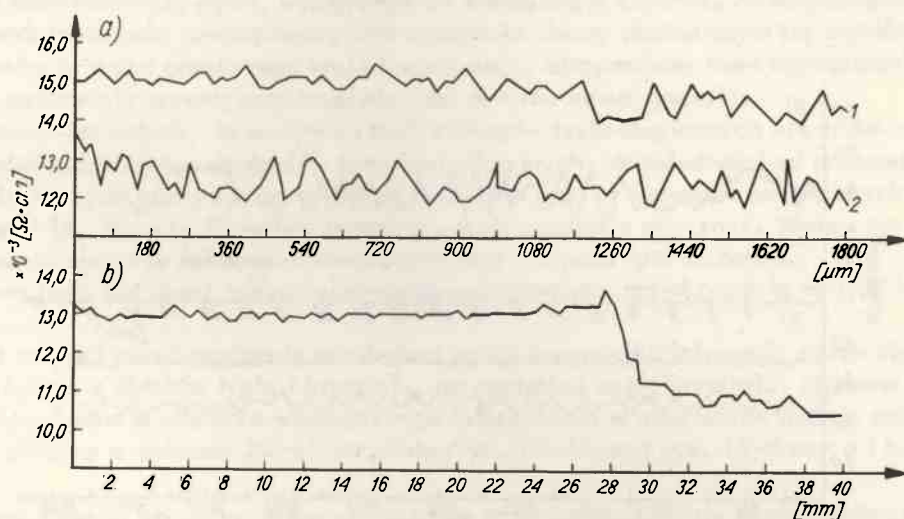


Rys. 20. Fragment spłaszczenia frontu krystalizacji występującego na całym przekroju krysztatu: szybkość obrotowa krysztatu 60 obr/min /pow. 80x/

Rysunki 21 i 22 obrazują wydzielenia fazy antymonu w silnie domieszkowanym krzemie. Wydzielenia występują w specyficznych obszarach kryształu i najczęściej rozpoczynają się w miejscu zmiany kształtu frontu krystalizacji /np. na pograniczu spłaszczenia i wypukłości frontu krystalizacji/.

2.3.2. Analiza wykresu jednorodności oporności właściwej

Przedstawione niżej wykresy wykonane były metodą oporności rozptywu. Użyta do pomiaru metoda przedstawia oporność z obszaru o średnicy $5 \mu\text{m}$; jest to obecnie jedna z najlepszych metod oceny oporności w mikroobszarach. Porównując rys. 16 i 23 oraz 20 i 24 można stwierdzić, że makro- i mikroniejednorodność oporności dla próbki 20 jest znacznie wyższa, niż dla próbki 16 /por. Tabl. 1/. Efekt ten wynika z szerokości pasm jak również z prawie idealnie płaskiego kształtu frontu krystalizacji /rys. 20/.



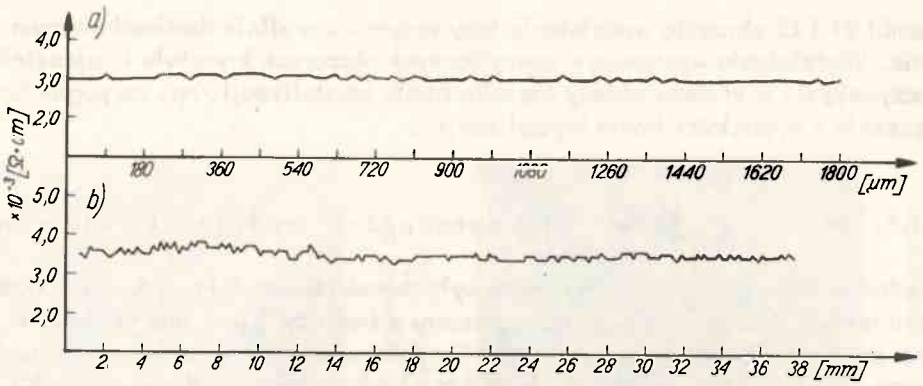
Rys. 23. Mikroniejednorodność /a/ i makroniejednorodność /b/ próbki pokazywane na rys. 16:

a/ przekrój wzdłużny, pomiary co $15 \mu\text{m}$

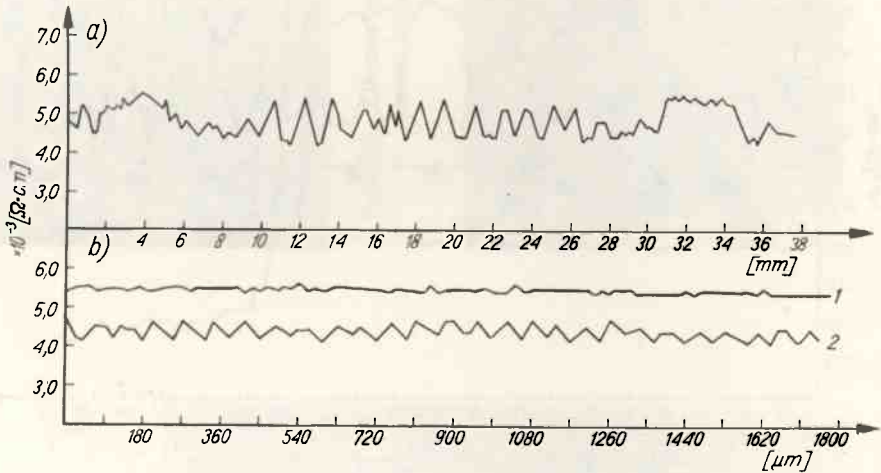
1 - obszar poza spłaszczeniem /środek przekroju/, 2 - obszar spłaszczenia /brzeg przekroju/

b/ powierzchnia czołowa, pomiary co $200 \mu\text{m}$

Przeprowadzone badania mikroniejednorodności dają dużą zgodność z charakterem widocznych na zdjęciach mikroskopowych pasm wzrostu. Poza już poruszonymi zgodnościami wyników pomiarów i obrazów mikroskopowych zauważyć należy również pewne zgodności pomiędzy odstępami zaciemnienia na zdjęciach mikroskopowych oraz odstępami minimów /lub maksimum/ oporności na wykresach mikroniejednorodności wykonywanych prostopadłe do pasm wzrostu. Odstępy te wynoszą około $50-200 \mu\text{m}$ i uwidaczniają się zarówno na zdjęciach mikroskopowych /rys. 13, 16-18/ jak i na wykresach mikroniejednorodności.



Rys. 24. Mikroniejednorodność /a/ i makroniejednorodność /b/ próbki pokazywane na rys. 20: a/ przekrój wzdłużny, pomiary co 15 μm , b/ powierzchnia czołowa, pomiary co 200 μm



Rys. 25. Makroniejednorodność /a/ i mikroniejednorodność /b/: a/ powierzchnia czołowa, pomiary co 200 μm , b/ przekrój wzdłużny, pomiary co 15 μm
 1 - obszar poza spłaszczeniem /rys. 17/
 2 - obszar spłaszczenia / rys. 18/

2.3.3. Interpretacja wyników badań

Krystalizacji monokryształów z fazy ciekłej towarzyszy zjawisko tzw. wzrostu pulsacyjnego, wywołanego konwekcją termiczną w całej masie cieczy, a zatem i w pobliżu frontu krystalizacji. Zmniejszająca się cyklicznie szybkość krystalizacji powoduje również zmianę tzw. efektywnego współczynnika podziału domieszki, co z kolei rzutuje na zmianę zawartości domieszki w monokryształach.

Efektom tych zmian są zjawiska mikroniejednorodności składu. Ze względu na różną selektywność trawienia obszarów o zmniejszającym się składzie można uzyskać obraz pasm widocznych na przedstawionych tu zdjęciach mikroskopowych.

Zjawiska te pogarszają jakość materiału, a w przypadku badań nad otrzymywaniem monokryształów silnie domieszkowanych antymonem uniemożliwiają otrzymywanie przydatnego do zastosowania materiału, o oporności rzędu $0,005 \Omega \cdot \text{cm}$, mimo że teoretycznie istnieje możliwość otrzymywania materiału domieszkowanego antymonem o oporności około $0,003 \Omega \cdot \text{cm}$.

Dzięki wykonanym badaniom poznano mechanizm oddziaływania parametrów procesu krystalizacji na zjawiska związane z jakością monokryształów.

Widoczne na rys. 19 /obszar c/ pasma wzrostu otrzymujemy wtedy, gdy monokryształ nie jest obracany, a pole termiczne nie jest ujednorodniane /np. przez obroty tygla kwarcowego, w którym znajduje się stopiony krzem/.

Widoczna jest wówczas niejednorodność szerokości pasm oraz powtarzające się w pewnych odstępach ciemne pasma o zwiększonej szerokości. Wynika to z oddziaływania prądów termokonwekcyjnych, występujących w stopionym krzemie. Po rozpoczęciu ujednorodnienia pola termicznego przez mieszanie cieczy obracającym się monokryształem i nadanie ruchu obrotowego tygla kwarcowego, otrzymujemy front krystalizacji prawie całkowicie symetryczny względem osi obrotów monokryształu.

Znamienne jest jednak, że w wyniku tych zabiegów technologicznych nie znika całkowicie efekt oddziaływania prądów termokonwekcyjnych. W zależności od parametrów technologicznych pozostaje on w różnym nasileniu /np. w wytopach oznaczonych symbolami 16, 10, 11, 12 wpływ termokonwekcji pozostaje znaczny/. Wpływ ten jest silniejszy w obszarze spłaszczenia wewnętrznego niż poza tym obszarem.

Dowodem tego jest obraz mikroniejednorodności oporności monokryształu na rys. 17 i 18.

Efekt ten jest prawdopodobnie rezultatem utrudnionego oddziaływania zmian cieplnych, wynikających z obrotów tygla i kryształu, na centralną część kryształu. Stwierdzono, że struktura pasm w obszarze wewnętrznego spłaszczenia w niewielkim stopniu zależna jest od obrotów w zakresie 20–60 obr./min /rys. 10–12 oraz rys. 15 obszar a i b/.

Wpływ obrotów monokryształów na strukturę pasm uwidacznia się dopiero wówczas, gdy uzyskane zostaną warunki wzrostu, gwarantujące spłaszczenie frontu krystalizacji na całym przekroju monokryształu, co widać na rys. 14 i 20. Można jednak spostrzec, że nie każda ilość obrotów, przy zaistnieniu całkowitego spłaszczenia frontu krystalizacji, wywołuje optymalny efekt ujednorodnienia materiału przez ograniczenie do minimum wpływu konwekcji termicznej /rys. 13 i 14/. Doświadczenia wykazały, że obliczenie koniecznej ilości obrotów powinno spełniać warunek, aby ilość materiału krystalizującego w czasie jednego obrotu monokryształu była w przybliżeniu równa najmniejszej szerokości pasma, wynikającego z oddziaływania konwekcji termicznej konkretnego układu cieplnego. Analizując rys. 11 i 12 zaobserwować można, że zarówno przy wolnym, jak i szybkim mieszaniu, najmniejsza podziałka wynosi około $10 \mu\text{m}$.

Wytopy o znacznie podwyższonej mikroniejednorodności składu uzyskano przy szybkości obrotowej kryształu 60 obr./min, co przy zastosowanej szybkości krystalizacji $0,6 \text{ mm/min}$ daje wynik $10 \mu\text{m}/1 \text{ obrót}$.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania wpływu parametrów procesu krystalizacji na makro i mikro-niejednorodność oporności pozwalają stwierdzić, że jest możliwe otrzymanie całkowicie płaskiego frontu krystalizacji, pokrywającego się z płaszczyzną zamierzoną wzrostu monokryształu /np. z płaszczyzną /111/.

W przypadku krzemu silnie domieszkowanego antymonem efekt ten udaje się uzyskać przez odpowiednie intensywne mieszanie cieczy oraz dobór układu termicznego, charakteryzującego się małą asymetrią pola termicznego. Istotną rolę spełnia tu także duża ilość antymonu jako domieszki. Dobrane przez autorów warunki pozwalają w efekcie uzyskać znaczną poprawę mikroniejednorodności, polepszając tę własność prawie trzykrotnie /tzn. z ok. 30% do ok. 10% rozrzutu/.

Zjawisko mikroniejednorodności może być również znacznie ograniczone, a co ważniejsze uzyskano monokryształy, w których pasma wzrostu mają bardzo niewielką /poniżej 10 μm / i regularną podziałkę, nie ulegającą skokowym zmianom na długości krystalizowanego materiału. Nie obserwuje się tego w monokryształach przy niepłaskim froncie krystalizacji.

Wykonane badania będą wykorzystywane dla podwyższenia jakości obecnie produkowanych monokryształów krzemu różnych gatunków, zarówno w metodzie Czochralskiego jak i w beztyglowej krystalizacji.

Przewiduje się prowadzenie badań nad dalszą grupą czynników mogących mieć wpływ na jednorodność materiału. Istnieje także możliwość wykorzystania omówionych w niniejszej pracy badań do procesów monokryształizacji z fazy ciekłej związków półprzewodnikowych.

Autorzy wyrażają podziękowanie dr K. Nowyszowi oraz mgr B. Surmie za współpracę, szczególnie w zakresie wykonania i interpretacji wykresów makro- i mikroniejednorodności badanych monokryształów.

Literatura

1. Milvidskij M. G., Berkova A. B.: Fizika tverdogo tela 5/709/, 1963
2. Dihoff J. A. M.: Phil. Technical Review Vd 25, 8, 1963/64
3. Alereda W. P., Bate R. T.: J. Electrochem. Soc. 108, 3, 1961
4. Holmes P. S.: J. Phys. Solids 24, 1239, 1963
5. Ueda H.: J. Phys. Soc. Japan 16, 61, 1961
6. Morizane K., Witt A. F., Gatos H. C.: J. Electrochem. Soc. 113, 51, 1966
7. Hurlle D. T.: Phil. Mag. 13, 305, 1966
8. Utech H. P., Flemings M. C.: Appl. Phys. 37, 2021, 1966
9. Morizane K., Witt A. F., Gatos H. C.: J. Electrochem. Soc. 114, 738, 1967
10. Witt A. F., Gatos H. C.: J. Electrochem. Soc. 113, 808, 1966
11. Vsesojuznoje sovesčanie po rostu kristallov. Izd. AN Armenskoj SSR, Erewań 1972
12. Šaškov J. M., Sušlebina N. J.: Fizika i chimia obrabotki materialov 4, 1971
13. Hurlle D. T., Gillman J., Harp E. S.: Phil. Mag. 14, 205, 1966