

**RAST MONOKRISTALA GERMANIJUMA
U UNIVERZALNOM MULTIZONSKOM
KRISTALIZATORU PRIMENOM ELEKTRONSKE
BRIDGMAN-STOCBARGER METODE**

**THE GROWTH OF GERMANIJUM SINGLE CRYSTAL
IN THE UNIVERSAL MULTIZONE CRYSTALLIZATION
FURNACE BY APPLICATION OF THE ELECTRONIC
BRIDGMAN- STOCBARGER METHOD**

MIRJANA FILIPOVIĆ, JOKA BUHA, SRĐAN MARKOVIĆ

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Primljeno: 22.12. 2001.

IZVOD

U ovom radu ispitivana je mogućnost primene multizonske peći, odnosno univerzalnog multizonskog kristalizatora za dobijanje monokristala germanijuma sa dodatkom galijuma, pri čemu je korišćena elektronska Bridgman-Stocbarger metoda. Kao rezultat dobre kontrole parametara peći, a time i osnovnih parametara procesa kristalizacije, dobijen je monokristal sa izuzetno visokim stepenom homogenosti u aksijalnom i radijalnom pravcu.

Ključne reči: monokristal, germanijum, multizonska peć

ABSTRACT

This paper examines the possibility of the application of multizone furnace, i.e. universal multizone crystallization furnace in obtaining germanium (Ga added) single crystal using electronic Bridgman-Stocbarger method. As a result of a proper control of furnace parameters and of the control of basic crystallization process parameters a single crystal with the extraordinary high homogeneity degree has been obtained, in both axial and radial direction.

Key words: single crystal, germanium, multizone furnace

1. UVOD

Proces dobijanja monokristala i izučavanja u vezi sa postupcima njihovog dobijanja, kao i način kontrolisanja njihovih osobina, doživeli su punu afirmaciju u drugoj polovini prošlog veka. Uporedo sa porastom njihove primene rasli su i zahtevi za poboljšanjem kontrole procesa očvršćavanja, kao i razvoj metoda za njihovo dobijanje.

Prve značajnije metode dobijanja monokristala, na čijim osnovama se zasnivaju i današnje moderne metode, razvijene su još početkom prošlog veka. Tako su prvi eksperimenti Bridgmana [1] vezani za rast monokristala metala niske tačke topljenja, pre svega Bi, Te, Zn, Sn, Sb, pri čemu je korišćena vertikalna električna peć kroz koju je spuštana ampula sa metalom.

Sličnu vertikalnu peć primenio je i Stocbarger [2] za rast monokristala litijum(I)-fluorida. Zatim, svakako treba pomenuti i metodu izvlačenja monokristala iz rastopa čije je osnovne principe publikovao Czochralski još 1917 [3]. Nakon toga usledio je razvoj metoda horizontalnog usmerenog očvršćavanja kao i metoda zonalnog stapanja. U drugoj polovini prošlog veka razvijen je niz metoda za dobijanje monokristala, kod kojih su osnovni principi isti kao kod prethodno pomenutih.

Izbor metode u velikoj meri je uslovljen vrstom materijala i dimenzijama monokristala.

Metoda izvlačenja kristala po Czochralskom (CZ) je dugo bila u prednosti u odnosu na druge metode za dobijanje kristala velikih prečnika u industrijskoj proizvodnji [4,5]. Sa pojavom velikih zahteva u pogledu primene poluprovodničkih materijala, savršenost kristala se mora kontrolisati na submikronskom nivou. CZ metoda ima unutrašnja ograničenja kao što su rotaciona nesimetričnost termičkog polja koja utiče na pojavu rotacionih struja, a visoki temperaturni gradijenti u kristalu mogu prouzrokovati termičke napone i pojavu dislokacija [6,7]. Bez obzira na poboljšanja u vidu primene magnetnog polja [8-10], enkapsulacije [11-13] i primene "toplog zida" [14], pojavila se potreba za razmatranjem drugih metoda, za prevazilaženje ovih problema [15]. Izvanredni rezultati postignuti u dobijanju kristala GaAs velikog prečnika Bridgman metodom uz korišćenje multizonskih peći, pokazali su velike potencijale ove tehnike [16,17].

U ovom radu, nešto više pažnje posvećeno je metodi rasta monokristala usmerenim očvršćavanjem primenom multizonskih peći. Ovakve peći razvile su se na osnovama Bridgmanove i Stocbargerove metode, i u početku su to bile peći sa više zona sa nezavisnim napajanjem. Prednosti i mogućnosti ovakvih peći došle su do izražaja tek primenom tehničkih dostignuća koja su omogućila poboljšanje kontrole rada grejnih elemenata, čime se povećao broj zona peći koje je moguće nezavisno kontrolisati. Stalno povećanje kontrole rada peći pružilo je mogućnost direktne kontrole i samog procesa kristalizacije.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Aparatura

U ovom radu ispitivana je mogućnost primene multizonske peći, odnosno univerzalnog multizonskog kristalizatora, UMCF (Universal Multizone Crystallizator Furnace), za rast monokristala, pri čemu je korišćena elektronska Bridgman-Stocbarger metoda. Elektronska Bridgman-Stockbarger metoda je

metoda kod koje se postiže temperaturni profil sličan kao kod klasične Bridgman i Stockbarger peći, ali bez pomeranja peći ili ampule. U ovom slučaju temperaturni profil pomera se duž peći, tako da je umesto kontrole kretanja ampule ili peći kroz nepromenjivi uspostavljeni temperaturni profil, ostvareno kretanje i pre svega visok nivo kontrole samog temperaturnog profila u peći. Temperaturni profil u ovom slučaju je stalan, samo što se vrši njegovo pomeranje duž ampule, pa jednoj tački u peći u toku rada nikada ne odgovara ista temperatura. Sve tačke u peći, a tim i sama ampula, prolaze kroz određen temperaturni interval.

Radni deo peći se sastoji od velikog broja segmenata sastavljenih od grejnih tela i termospregova odvojenih izolacionim materijalom, i integrisanih sa sistemom za hlađenje. U središnjem delu peći nalazi se šupljina u koju se smešta ampula sa materijalom. Grejni elementi moraju pre procesa rasta monokristala da ostvare stapanje čitave polikristalne šarže i dela klice, pri čemu je temperatura u radnom delu peći svuda ista. Toplota se tada kreće radijalno od grejnih elemenata u pravcu ampule tj. materijala u njoj. Nakon stapanja materijala, neophodno je uspostaviti potrebni temperaturni profil u peći u zavisnosti od vrste materijala i metode koja se koristi, budući da je UMCF osposobljen za primenu nekoliko tehnika rasta monokristala. Temperaturni profil uspostavlja se prvo na dnu ampule na trenutnoj poziciji granice između klice i rastopa, pa se nakon toga pomera duž ampule. Za uspešno postizanje potrebnih uslova rasta monokristala, neophodna je potpuna kontrola rada grejnih elemenata.

Radni deo peći povezan je sa elektronskim delom peći preko koga se vrši kontrola rada grejnih elemenata, kontrola merenja temperature termospregovima i procesa hlađenja radnog prostora peći, korekcija stvarnih vrednosti tehnoloških parametara peći na osnovu unapred zadatih vrednosti. Preko ovog dela aparature, radni deo peći vezan je sa računarom, koji uz korišćenje odgovarajućih softvera omogućava postavljanje željenih parametara procesa, njihovu korekciju preko elektronskog dela aparature, stalan uvid u tok procesa, kompletnu obradu svih podataka vezanih za rad uređaja i tok procesa, kao i mogućnost izbora nivoa preciznosti kontrole rada grejnih elemenata.

UMCF korišćen u ovom eksperimentu ima 24 zone, integrisane sa 50 termospregova. Maksimalna dužina monokristala koja se može dobiti iznosi 360 mm. Zone peći vezane su u tri modula, u svakom po 8 zona, tako da peć može da radi sa kontrolom 24, 16, ili 8 zona, uz veoma jednostavan način izbora broja nezavisno kontrolisanih zona.

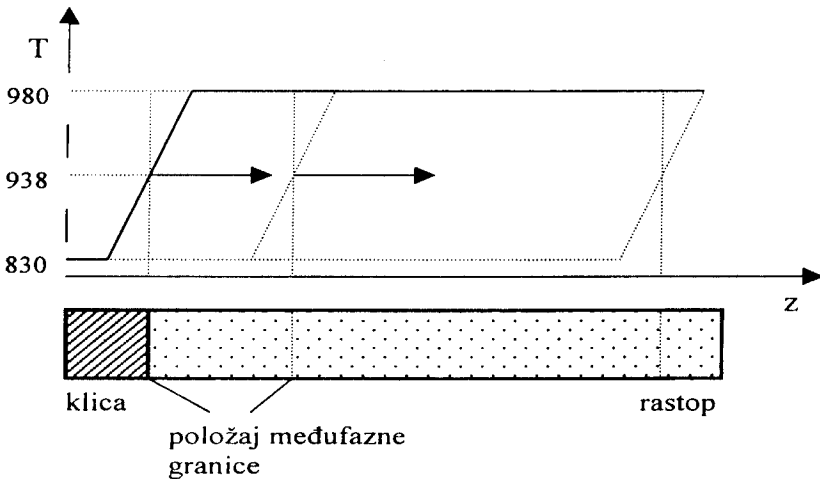
2.2. Tok eksperimenta

Polikristalni uzorak, Ge kome je dodato 3×10^{18} atoma cm^{-3} Ga, dobijen je livenjem u kokili rastopa koji sadrži odgovarajuće količine osnovnog i dodatog elementa. Zajedno sa polikristalom zatopljena je i Pt žica koja kasnije služi za propuštanje strujnih impulsa kroz rastući monokristal, kao i kroz rastop koji je

sa njim u kontaktu. Druga Pt žica nakon sklapanja čitave aparature, biće u kontaktu sa klicom na dnu ampule. Propuštanje strujnih impulsa koristi se kao mehanizam praćenja procesa kristalizacije uz korišćenje tehnike određivanja položaja međufazne granice ili tzv. ID tehnike (Interface Demarcation Technique).

Za ovaj eksperiment je korišćena vertikalna konfiguracija peći. Klica i polikristal su smešteni u ampulu, koja je potom stavljena u šupljinu radnog dala peći i odgovarajućim mehanizmom fiksirana. Nakon sklapanja aparature, sve zone uključene su na istu snagu da bi se obezbedilo potpuno stapanje polikristala, za šta je potrebno veoma kratko vreme. Pri tom se vodilo računa da se ne stopi čitava klica, nego samo njen vrh. Rast monokristala je bio usmeren u pravcu [111] ravni. Brzina rasta bila je $3 \mu\text{ms}^{-1}$, dok je temperaturni gradijent podešen na 2Kmm^{-1} . Rad zona je usmeren na postizanje željenog temperaturnog profila peći. U ovom eksperimentu interval promena temperatura u peći bio je između 830° i 980° C. Budući da se radi o maloj zapremini materijala, sa takođe veoma malom količinom dodatog elementa, temperatura očvršćavanja iznosi 938°C . Tu temperaturu na početku ima samo granica klica-rastop. Temperaturni profil se dalje pomera duž ampule kako je naznačeno na slici 1, dok čitav rastop potpuno ne očvršne. Visoka temperatura u peći zadržava se neko vreme, da ne bi došlo do toplotnih naprezanja u kristalu zbog naglog hlađenja, a potom se lagano smanjuje.

Nakon hlađenja ampule do sobne temperature i vađenja dobijenog materijala, kristal je pažljivo presečen na pola po dužini. Prečnik dobijenog kristala bio je 8 mm, a dužina 107 mm. Površina uzdužnog preseka je polirana 1 do 2 h uz upotrebu koloidnog rastvora SiC granulacije $0,03 \mu\text{m}$ sa destilovanom vodom i clorox-om u odnosu 40 : 60 : 6. Uzorak je nagrizan rastvorom sastava $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 1 : 1$ u trajanju od 4 s.

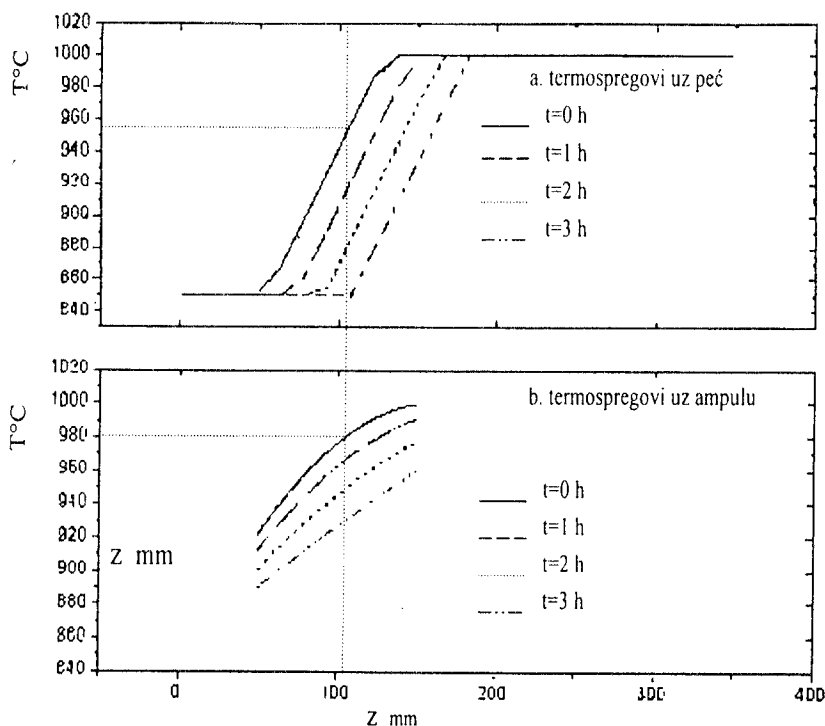


Slika 1 - Pomeranje temperaturnog profila u peći
Figure 1 - Movement of the furnace temperature profile

3. REZULTATI I DISKUSIJA

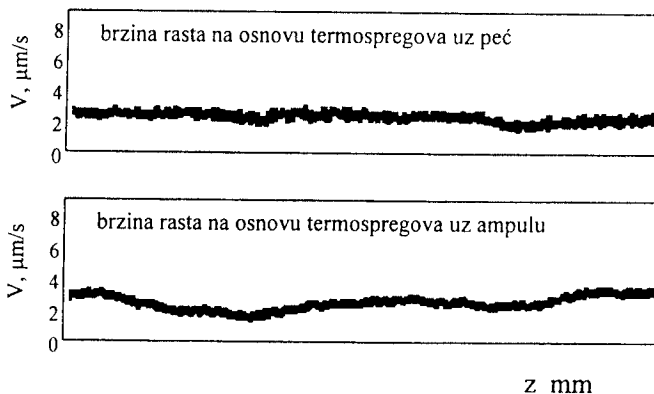
Pomeranje temperaturnog profila u peći u toku rasta monokristala, određeno na osnovu merenja temperature pomoću termospregova postavljenih uz peć, odnosno uz ampulu grafički je prikazano na slici 2. Merenja temperature ostvarena termospregovima uz ampulu, pokazuju nešto drugačiji oblik temperaturnog profila u samoj ampuli tj. u materijalu u odnosu na peć. Brzina rasta određena je na osnovu merenja temperature termospregovima uz peć i ampulu, tj. na osnovu brzine promene temperature nakon svakog novog merenja ovim termospregovima. Grafički prikaz ovih rezultata dat je na slici 3.

Sa slike 2 vidimo da postoji određena razlika između uspostavljenog temperaturnog profila i njegovog manifestovanja na materijal u ampuli, pod pretpostavkom da rezultate merenja temperature uz ampulu možemo smatrati stvarnim stanjem unutar ampule, odn. materijala.



Slika 2 - Temperaturni profil peći (a) i ampule (b)
 Figure 2 - Furnace (a) and crucible (b) temperature profile

Jednoj istoj tački kristala, prema merenju temperature uz ampulu odgovaraće jedna, a prema merenju temperature uz peć odgovaraće druga nešto niža temperatura. Znači da pomeranje stvarnog temperaturnog profila kasni za pomeranjem uspostavljenog temperaturnog profila peći. Budući da se sam eksperiment izvodi na visokim temperaturama, razlika u temperaturi koja postoji između dve tačke na istom nivou, jedne na ampuli a druge na peći, ipak nije toliko izražena. Prethodna pojava je razumljiva i očekivana jer bi trenutani prenos toplote bio nemoguć, naročito ako uzmemo u obzir da između ampule i zida peći postoji određeno rastojanje, kao i da se materijal nalazi u kvarcnoj ampuli. Ova pojava neminovna je kod svih metoda rasta monokristala iz rastopa uz upotrebu suda i zagrevanja na račun spoljašnjeg izvora toplote. Kod UMCF ovo odstupanje u nivou temperatura svedeno je na nizak nivo zahvaljujući upravo činjenici da svaka od 24 nezavisno kontrolisane zone je "odgovorna" za mali element zapremine rastopa. Jedini upadljiv uzrok prethodne pojave, koji je vidljiv i sa slike 2, jeste to što je temperaturni gradijent u materijalu, meren u odnosu na male elemente dužine, manji od uspostavljenog gradijenta kontrolom rada peći, mada je ukupna promena temperature po čitavoj dužini uzorka na kraju ipak bila jednaka promeni temperature po čitavoj dužini peći. Vidljivo je takođe da se ne radi o velikoj razlici, kao i to da se temperaturni gradijent u materijalu, takav kakav je, ipak održava konstantnim u toku vremena. Znači da se, bez obzira na realno malu razliku u temperaturnim gradijentima u materijalu i u peći, prvi gradijent ponaša shodno promeni drugog, i da je njegovo kretanje potpuno kontrolisano kretanjem temperaturnog gradijenta u peći. Odnosno, moglo bi se reći da je kontrolom temperaturnog gradijenta u peći ostvarena i potpuna kontrola stvarnog temperaturnog gradijenta u materijalu.

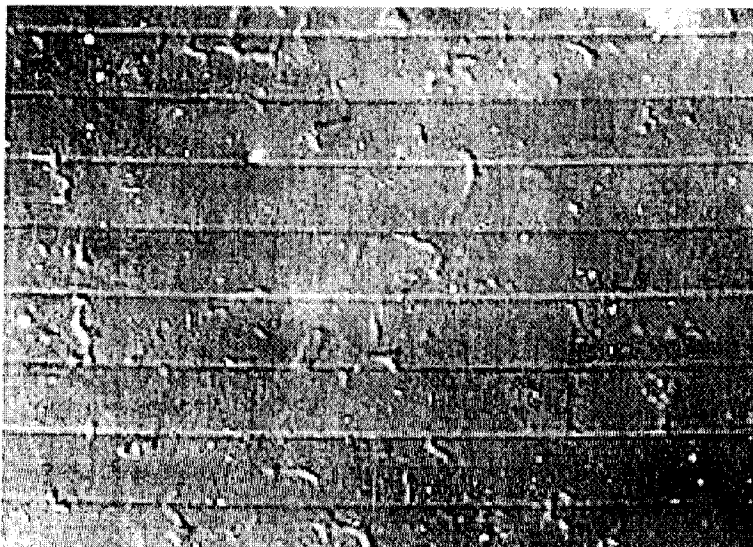


Slika 3 - Brzina rasta određena merenjem temperature uz peć (a)
i uz ampulu (b)

Figure 3 - Growth rate defined by temperature measured alongside furnace (a)
and crucible (b)

Ako posmatramo sliku 3, vidimo da ne postoji izraženija promena brzine rasta tokom eksperimenta, kao ni bitnija razlika u brzini rasta utvrđenoj na osnovu merenja temperature termospregovima uz ampulu i uz peć. Obe krive pokazuju da se brzina rasta kretala uglavnom u okviru zadate vrednosti i da nije došlo do odstupanja koje bi moglo uzrokovati razvoj nestabilnosti na granici kristal-rastop. Prethodno grafički prikazani podaci o toku procesa daju osnovne informacije o mogućnostima peći, ali potpun uvid u proces rasta kristala pruža pre svega ID tehnika. Kako se kroz materijal u toku rasta, stalno propuštaju strujni impulsi, očekivano je trenutno povećanje brzine rasta, kao i povećanje koncentracije nagomilanog Ga ispred granice kristal-rastop, budući da mu je $k < 1$. Na mikrofotografiji, sl.4, jasno se vide demarkacione linije ili veoma uski pojasevi sa koncentracijom Ga nešto većom od prosečne u kristalu, nastale prolaskom strujnog impulsa kroz materijal.

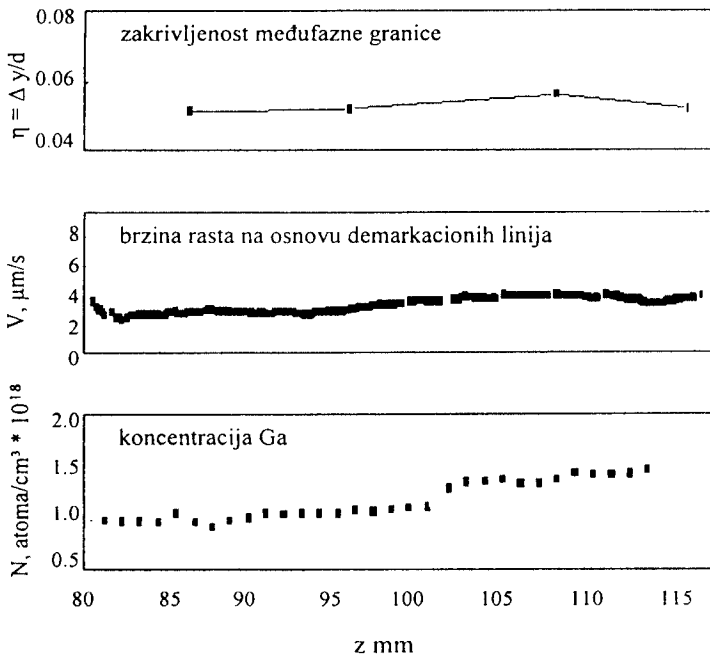
Kada strujni impuls prođe kroz međufaznu graničnu površinu, zbog termoelektričnih efekata koji se pri tome javljaju, kao što su Thomson-ov efekat i Peltier-ov efekat, dolazi do malog povećanja pothlađenja koje je nedovoljno da izazove bilo kakve promene ili nestabilnost granice koja je planarna, ali je sasvim dovoljno da izazove blago povećanje brzine pomeranja granice, a time i povećanje koncentracije Ga ispred granice. Ovo će usloviti i blag porast koncentracije Ga u čvrstoj fazi. Na ovaj način izazvano povećanje koncentracije Ga u monokristalu u momentu nakon prolaska strujnog impulsa, svakako ne dovodi do veštački izazvane segregacije, ali je dovoljno da bi taj deo materijala drugačije reagovao na sredstvo za nagrizanje. Ako granica nije planarna, strujni impulsi će svojim toplotnim efektom samo povećati izraženost nestabilnosti.



Slika 4 - Demarkacione linije na uzdužnom preseku monokristala
 Figure 4 - Demarcation lines on the longitudinal single crystal section

Kako prolazak strujnog impulsa kroz graničnu površinu kristal-rastop izaziva napred objašnjene promene, on na neki način sačuva položaj i oblik granice u momentu njegovog prolaska. Svaka demarkaciona linija daje sliku o položaju i obliku granice u momentu prolaska jednog strujnog impulsa. Sa slike 4 se vidi, prvo da je došlo do očekivane promene u distribuciji Ga, i drugo da su demarkacione linije ravne u najvećem delu dužine kristala, što znači da je međufazna granica u momentu prolaska strujnog impulsa bila takođe ravna, odnosno planarna. Osim toga, utvrđeno je da se na granici tokom rasta nisu javili i razvili poremećaji. Znači, kristal je najvećim delom svoje dužine rastao sa planarnom međufaznom granicom.

Na osnovu razmaka između demarkacionih linija, najpreciznije se određuje stvarna brzina rasta monokristala. Sa slike 4 se vidi da je rastojanje između demarkacionih linija ravnomerno, što znači da je brzina pomeranja granice bila ravnomerna. Utvrđeno je da je brzina rasta kristala bila jednaka ili veoma bliska vrednosti od $3 \mu\text{ms}^{-1}$.



Slika 5 - Analiza osnovnih parametara procesa
Figure 5 - Analysis of the basic process parameters

Ako uporedimo promenu brzine rasta određenu na osnovu demarkacionih linija, sl. 5, sa rezultatima prikazanim na slici 3, vidimo da nema bitnijeg

odstupanja. Promene brzine, merene na različitim mestima, tj. na peći, na ampuli i unutar materijala, pokazuju zadovoljavajuću podudarnost.

ID tehnika, tačnije izgled demarkacionih linija, daje podatke o efektima kapilarnosti u toku rasta. Izražena zakrivljenost granične površine, koja predstavlja odnos visine meniskusa čvrste faze i prečnika kristala, dovodi do promene u temperaturi očvršćavanja. Sa slike 5 vidimo da nije došlo do bitnije promena oblika granične površine, što znači da uslovi rasta uslovljeni radom peći, nisu doveli do promene zakrivljenosti granice kao ni do neželjenih efekata ove pojave, pre svega pojave segregacija Ga u radijalnom pravcu.

Vidimo da ID tehnika omogućava dobijanje velikog broja podataka o stvarnom toku procesa. Moglo bi se reći da ID tehnika u materijalu ostavlja zapis o njegovom nastanku.

Kako Ga izaziva znatno smanjenje specifične toplotne otpornosti Ge, njegova raspodela u aksijalnom pravcu unutar monokristala određuje se merenjem specifične toplotne otpornosti materijala metodom "četiri tačke". Rezultati ovog merenja, grafički predstavljeni na slici 5, pokazuju da nije došlo do pojave segregacije Ga u aksijalnom pravcu. Obzirom na mali koeficijent raspodele Ga, dobijena je vaoma ravnomerna raspodela ovog elementa po dužini uzorka, što se i očekivalo.

Pomoću Laueove analize orijentacije kristala utvrđeno je da je kristal najvećim delom dužine rastao kao monokristal u onom delu ampule koji je bio pod neposrednim dejstvom kontrolisanog temperaturnog polja u peći. Na kraju kristalizacije je jedino u delu koji je očvrsnuo u grafitnom poklopcu došlo do morfološke promene.

4. ZAKLJUČAK

Dobijeni rezultati ukazuju da je kontrola odvijanja procesa rasta monokristala Ge sa dodatkom Ga, primenom elektronske Bridgman-Stockbarger metode, u UMCF bila izuzetno visoka i ostvarena je zahvaljujući stalnom merenju temperature velikim brojem termospregova. Stvarna brzina rasta, kao i temperaturni gradijent u toku rasta, održavani su u okviru zadatih vrednosti. Kao rezultat dobre kontrole parametara peći, a time i osnovnih parametara procesa kristalizacije, dobijen je monokristal sa izuzetno visokim stepenom homogenosti u aksijalnom i radijalnom pravcu.

Svojom fleksibilnošću po pitanju broja metoda za koje može jednako uspešno da se koristi, kao i u pogledu broja nezavisno kontrolisanih zona, uz mogućnost korišćenja ID tehnike kojom je otvoren pogled na stvarna zbivanja na međufaznoj granici u toku procesa rasta, UMCF predstavlja jedan od najsavremenijih uređaja za izučavanje poluprovodničkih materijala. UMCF može da se koristi i za druge materijale i svakako pruža širok opseg mogućnosti istraživanja procesa kristalizacije uopšte.

LITERATURA

- [1] P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Sci. 60 (1925) 305
- [2] D. C. Stockbarger, Rev.Sci.Instr. 7 (1936) 133
- [3] J. Czochralski, Z. Phys. Chemie 92 (1917) 219
- [4] D. J. Hurle, Proceed. of the Third International Summer School on Crystal Growth 1977, North-Holand Publ. Comp., (1979) 3
- [5] D. J. Hurle, Crystal Pulling from the Melt, Springer, Berlin (1993)
- [6] G. Muller, Crystal Growth from the Melt, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998
- [7] V. Radojević, Ispitivanje uticaja uslova kristalizacije na oblik granice faza tečno-čvrsto i raspodelu primesa, Doktorska disertacija, TMF, Beograd, 1999
- [8] H. P. Utech and M.C.Flemings, J.Appl. Phys., 37 (1966) 2021
- [9] D. J. Hurle, J. Crystal Growth, 147 (1995) 239
- [10] F. U. Bruckner and K. Schwerdtfeger, J. Crystal Growth, 139 (1994) 351
- [11] E. A. Metz, R. C. Miller and R. Mazelsky, J. Appl. Phys., 33 (1962) 2016
- [12] G. Müller, J. Volkl and E. Tomzig, J.Crystal Growth, 64 (1983) 40
- [13] P. Rudolph, M. Neubert, S. Arulkumaran and M. Seifert, Cryst. Res. Technology, 32 (1997) 35
- [14] G. Müller, Mater. Sci. Forum, 276-277 (1998) 87
- [15] J. J. Favier, J. Crystal Growth, 99 (1990) 18
- [16] W. A. Gault, E. M. Mornberg and J. E. Clmans, J. Crystal Growth, 74 (1986) 491
- [17] E. Monberg, Bridgman and Related Growth Techniques, Handbook of Crystal Growth, Elsevier Science, Amsterdam, vol.2, (1996)