

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Petr Kratochvíl

Zonální tavba a získávání krystalů. II

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 4 (1959), No. 4, 430--438

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/137746>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1959

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

ZONÁLNÍ TAVBA A ZÍSKÁVÁNÍ KRYSTALŮ II. *)

(Dokončení)

P. KRATOCHVÍL, *Matematicko-fyzikální fakulta KU, Praha*

V. Některé metody přípravy krystalů z taveniny

V tomto odstavci budou popsány základní způsoby přípravy krystalů, při nichž se uplatňují děje popsané v předchozích odstavcích. Popisuje se metoda Czochralskiho a metoda Bridgmanova, jejíž úpravou je zonální tavba. Jsou to metody používané v největším rozsahu v poslední době pro přípravu krystalů kovů a polovodičů. Podrobnější údaje o technice přípravy krystalů a o mechanismu růstu krystalů z taveniny najde čtenář v pracích [33, 39–41].

1. Tažení krystalů z taveniny

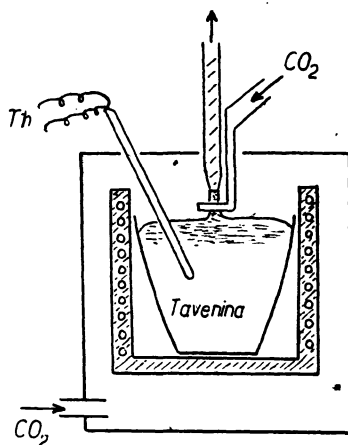
Aparatura Czochralskiho [42], původně určená k zjišťování rychlosti krystalisace různých kovů došla velmi širokého uplatnění při získávání monokrystalů kovů a polovodičů. Na obr. 27 je schéma aparatury v podobě, v jaké se dnes používá. Tavicí pec je uložena ve zvláštním obalu, v němž je udržována inertní atmosféra. Ta zaručuje čistý povrch taveniny po dobu tažení krystalu.

Do taveniny se ponoří očkovací krystal. Táhne-li se očkovací krystal opatrně pomalu vzhůru, zvětšuje se délka válcového krystalu nad taveninou. Krystal tedy roste ve směru dolů. Tažná zařízení dovolují posun očkovacího krystalu ve velmi širokém rozmezí ($10^{-1} - 10^2$ cm za hod.). Růst krystalu je nutno zajistit dostatečným odvodem tepla od rozhraní pevné a kapalné fáze. Krystal se proto chladí proudem inertního plynu z otvorů prstence nad hladinou taveniny. Teplota taveniny se kontroluje a měří termočlánky ponořenými do taveniny.

Rozměr krystalu je dán teplotou taveniny a rychlostí tažení krystalu. V některých případech rotuje očkovací krystal při tažení kolem své podélné osy. Tím se zlepší podmínky míchání v tavenině a odstraní se možná anisotropie v odvodu tepla. Výhodou metody je, že se rozhraní pevné a kapalné fáze nedotýká stěn nádoby. Je to vlastně normální tuhnutí. Odchytky od normálních segregančních křivek a použití při výrobě *p-n* a *n-p-n* přechodů byly probrány v předchozí kapitole.

2. Bridgmannova metoda a zonální tavba

Bridgmannovým způsobem se nazývá soubor metod, při nichž je tavenina umístěna ve skleněné trubičce, která se ochlazuje pomalým posuvem do pro-



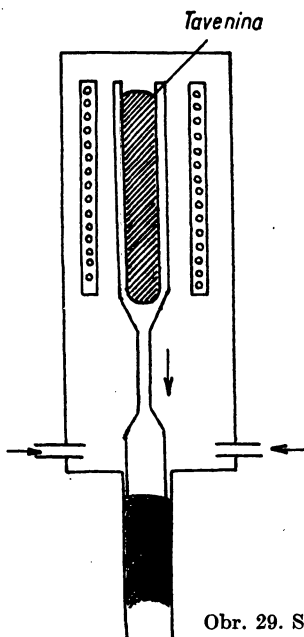
Obr. 27. Schéma aparatury pro získávání krystalů Czochralskiho metodou.

*) Číslování kapitol, obrázků a rovnic a citací navazuje na první část tohoto referátu Pokroky MFA, IV (1959), 195.

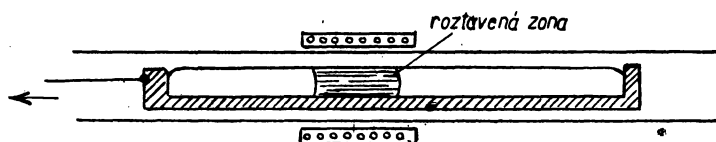
středí o nižší teplotě. Používá se většinou vertikálního nebo horizontálního uspořádání. Schéma takového zařízení je na obr. 28. Kelímek s taveninou, spojený s pístem, se pohybuje pomalu dolů a ochlazuje se na konci topné pece.

Celá aparatura je naplněna inertní atmosférou a dbá se o dodržování konstantních růstových podmínek (rychlost posuvu, teplota v peci) při růstu každého vzorku.

Zkrátíme-li délku pece, bude roztavena jen určitá vrstva v kelímku. Aparatura bude sloužit pro zonální tavbu. Schéma takové aparatury v běžně užívaném horizontálním uspořádání je na obr. 29. Některé praktické připomínky k zonální tavbě byly obsaženy v odstavci II., 6.



Obr. 29. Schéma aparatury pro zonální tavbu.



Obr. 28. Schéma jedné úpravy Bridgmannovy aparatury pro získávání krystalů z taveniny.

VI. Vznik dislokací v krystalech rostlých z taveniny

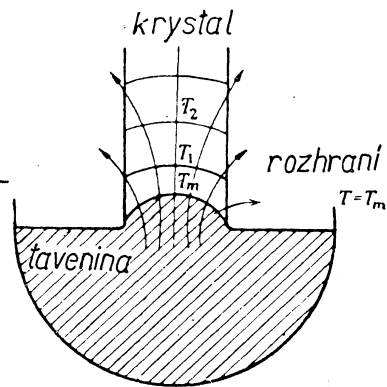
Dnes, kdy je známo, že ideální růst ideálního krystalu je dějem, který neexistuje ve skutečnosti, je možno říci, že skutečný růst krystalů vede na reálný krystal s určitou mosaikou. Jak vyplýne z dalšího, jsou skutečnému růstu krystalů inherentní některé děje a skutečnosti, které mají za následek vznik dislokací, vznik mosaiky. Otázka vzniku dislokací při růstu krystalů je otázka neobyčejně živá a je v neustálém vývoji. Zde bude podán přehled současného stavu názorů na vznik dislokací při růstu krystalů z taveniny. Jsou vysvětleny některé děje, při nichž mohou při růstu krystalů vznikat dislokace.

Základní seznámení s pojmem dislokace najde čtenář v článku F. Kroupy: *O poruchách v krystalech*, *Rozhledy matematicko-fyzikální*, 36 (1958), 180; 214. Pro podrobné studium se doporučuje kniha W. T. Read: *Dislocations in Crystals* (byla vydána také v ruském překladu).

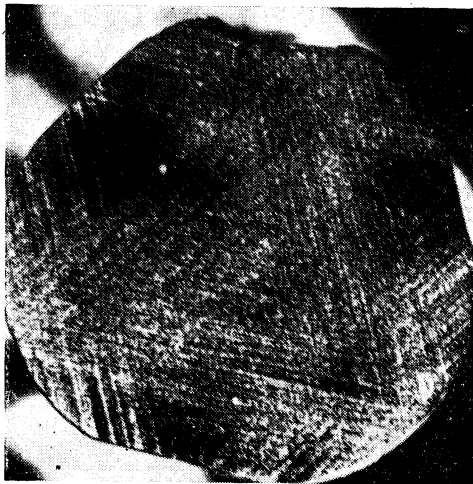
1. Vznik dislokací vlivem nehomogenního rozložení teploty

Základní myšlenka je tato: Krystal ztuhne jako dokonalý, ale změna mřížkové konstanty během chlazení způsobí objemové změny, které jsou vykompensovány vznikem dislokací; nebo jinak řečeno, v důsledku nehomogenního rozložení teploty vyvolávají tepelné tlaky při zvýšené teplotě plastickou deformaci, při níž vznikne určitý počet dislokací. Ukazuje se, že obojí pojetí vede na též výsledek [43, 44].

Na obr. 30 je znázorněn jednoduchý případ růstu krystalu z taveniny Czochralského metodou. Vlivem neaxiálního odvodu tepla je rozhraní pevné a kapalné fáze při růstu zakřivené (obr. 30). Přesné řešení z teorie elastického kontinua vede na diferenciální rovnici 4. řádu. Při tom je nutno uvážit plastické chování látek za zvýšených teplot (blízko bodu tání). Hrubý odhad velikosti teplotních pnutí lze však učinit jednoduchou úvahou:



Obr. 30. Vliv odvodu tepla na tvar rozhraní při tažení krystalu z taveniny.



Obr. 31. Hvězdicový vzor na germaniu (podle [45]).

Uvažujme desku o délce l , která je nejprve udržována na stálé teplotě T , její tloušťka je δr . Teplotní gradient $\partial T/\delta r$ způsobí prohnutí desky vlivem různé dilatace vrstev na sebe přiléhajících. Teplejší plocha se prodlouží o $\delta l = \alpha \delta T$ kde α je koeficient teplotní roztažnosti. Poloměr křivosti je z jednoduché úvahy $R = \frac{\delta r}{\delta l} \cdot l$. Odtud $\frac{1}{R} = \alpha \frac{\partial T}{\delta r}$. Deska je držena v původní poloze pnutí opačného směru. Při vhodné teplotě nastane plastický skluz. Hustota dislokací, vznikajících při takové plastické deformaci, je dána podle [45] výrazem $n = \frac{1}{Rb}$, kde b je Burgersův vektor ve skluzové rovině. Pro náš případ je tedy

$$n = \frac{\alpha}{b} \frac{\delta T}{\delta r} \quad (11)$$

Na obr. 30 je cylindrický ingot vystaven radiálnímu odvodu tepla. V důsledku toho nastává plastický skluz vrstev v různé vzdálenosti od povrchu vůči sobě. V průřezu se pak pozoruje tzv. „hvězdicový vzor“, na němž jsou patrné stopy po naleptaných dislokacích ve skluzových rovinách, např. stopy rovin (111) v germaniu na obr. 31.

Není ovšem důvodu se domnívat, že by se při tomto mechanismu vzniku dislokací neuplatnil axiální odvod tepla. Budou při něm také vznikat teplotní

gradienty a to bude mít za následek změnu mřížkové konstanty. Více se uplatní axiální resp. radiální odvod tepla, půjde-li o látku velké resp. malé teplotní vodivosti.

Souhlas výrazu (11) s experimentálními údaji zjistil Billig [43]. Vliv teplotního gradientu při tuhnutí germania a křemíku na hustotu dislokací studovali Bennett a Sawyer [45]. Podle [45] lze při malých teplotních gradientech snížit hustotu takto vzniklých dislokací na $10^8/\text{cm}^2$.

2. Vznik dislokací při kondensaci vakancí

Každé teplotě látky lze přiřadit určitou koncentraci vakancí, přibližně

$$n = e^{-U/kT} \quad (12)$$

kde U je aktivační energie vakancí. Pro další úvahu je možno [46] položit $U/kT_0 \sim 10$, kde T_0 je teplota tání příslušné látky. Část míst, která jsou při teplotě tání vakantní, je tedy asi $5 \cdot 10^{-5}$ (v některých materiálech až 10^{-3}). Ve srovnání s tím je koncentrace vakancí při pokojové teplotě nepatrná. Přebytek vakancí může z krystalu vymizet principiálně třemi způsoby:

(a) Difusí vyjít na povrch krystalu. To je z hlediska úvahy o difusních koeficientech vakancí možné jen ve zcela nepatrné míře [46].

(b) Hranově se přichytit na existující dislokace. To by nejdříve už musely v krystale nějaké vzniknout.

(c) Kondensací v určitých mřížových rovinách tvořit destičky nebo disky [46, 47, 48].

Je známo, že obecná dislokační smyčka může vzniknout vyříznutím jednoatomární destičky z krystalu a „slepením“ dvou povrchů takto vzniklých uvnitř krystalu. Stejně mohou vakance kondensovat do destiček a spojením obou tváří disků vznikne obecná dislokace. Kolaps vakančního disku nastane, dostoupí-li jeho energie hodnoty energie dislokační smyčky.

Vzniklé dislokační smyčky mohou růst hranovým přidáváním vakancí a mohou obecně ležet v různých rovinách. V úvaze o tom, které z rovin budou výhodnější, je možno se držet dvou hledisek:

a) Je nutno uvážit energetickou bilanci různých typů dislokačních smyček v různých rovinách [47]. Tak v kubické plošně centrované mříži je možných několik typů dislokačních smyček, jak je to znázorněno na obr. 32.¹⁾ Každé z nich přísluší jiná energie. Nejvýhodnější je typ *B*. Také v ostatních mřížích, v kubicky prostorově centrované a hexagonální s nejtěsnějším uspořádáním, lze analogickou úvahou zjistit energeticky výhodné smyčky, jejichž interakcí mohou vzniknout dislokační sítě [47].

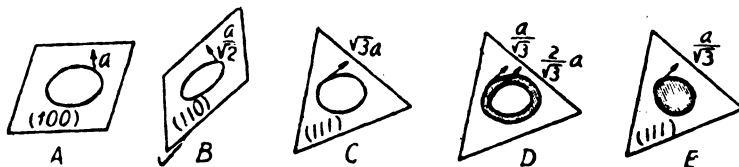
b) Při tom je nutno mít na zřeteli tu skutečnost, že porostou jen ty dislokační smyčky, které jsou rovnoběžné nebo skoro rovnoběžné se směrem růstu (z důvodu přísunu dalších vakancí) [46].

V důsledku elastické interakce dislokačních smyček se utvoří uspořádání s rovnoběžnými smyčkami, jako na obr. 33a. Každý systém těchto smyček vyčerpá z krystalu plochý kosoúhelníkový hranol vakantních míst. Energeticky nejvýhodnější uspořádání systémů smyček je na obr. 33b. Vyjmutí kosoúhelníkových hranolů materiálů má za následek rotaci jednotlivých „zrn“ substrukturní vůči sobě podél růstové osy.

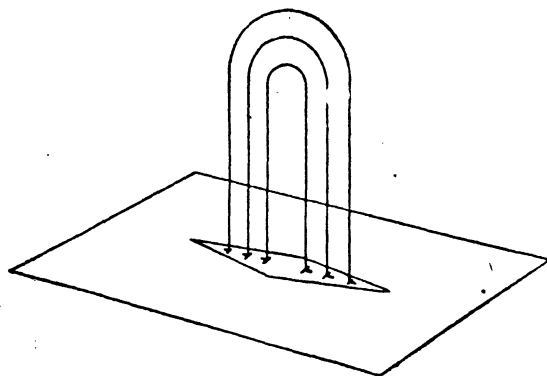
¹⁾ U každého typu je znázorněna rovina, v níž nastala kondensace vakancí a Burgersův vektor takto vzniklé dislokace.

Spojení těchto dvou hledisek rozvinutých a) Fujitou [47], b) Frankem [46] vybere při uvážení speciálních růstových podmínek systém dislokačních čar, který ve skutečnosti vznikne.

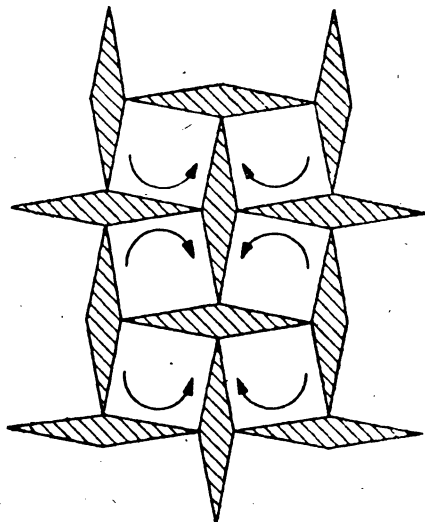
Závěrem odstavce opět přehled experimentálních dat, vztahujících se k tomuto mechanismu:



Obr. 32. Typy dislokačních smyček v kubicky plošně centrované mřížci (podle [47]).



Obr. 33a.



Obr. 33b.

Teghtsoonian a Chalmers [48] upozornili na mosaikovou strukturu speciálního typu tzv. *striations*. Tato substruktura je tvořena z rovnoběžně probíhajících elementů přibližně čtvercového průřezu. Průměr bloků je ~ 1 mm. *striations* jsou uloženy v různém sklonu ke směru růstu (podle růstových podmínek), při čemž směr růstu se projevuje jako význačný. Disorientace elementů substruktury se mění v mezích od 0° do $2-4^\circ$. Tvorbu a chování této substruktury lze vyložit na základě výše uvedených představ. Tato měření byla provedena na krystalech kovů. Také studium struktury NaCl rostlých z taveniny [49] potvrdilo předcházející představy.

3. Dislokace vzniklé při mikrosegregaci nečistot

Zde se přihlíží k této skutečnosti: V krystalu se objeví z důvodů, které jsou popsány dále, oblast, třeba ve tvaru vrstvy, s jiným obsahem nečistot než okolní krystal. Je známo, že mřížková konstanta je podle Vegardova zákona

funkcí koncentrace nečistot v krystalu. Existuje-li např. v této vrstvě přebytek nečistot, snižujících mřížkovou konstantu, je nedostatek rovin na rozhraní mezi segregační oblastí a okolním krystalem nahrazen vsunutím určitého počtu rovin do této vrstvy. Tyto roviny vytvoří dislokační síť a jejich počet závisí na velikosti rozdílu koncentrací na rozhraní mezi segregací a okolním krystalem.

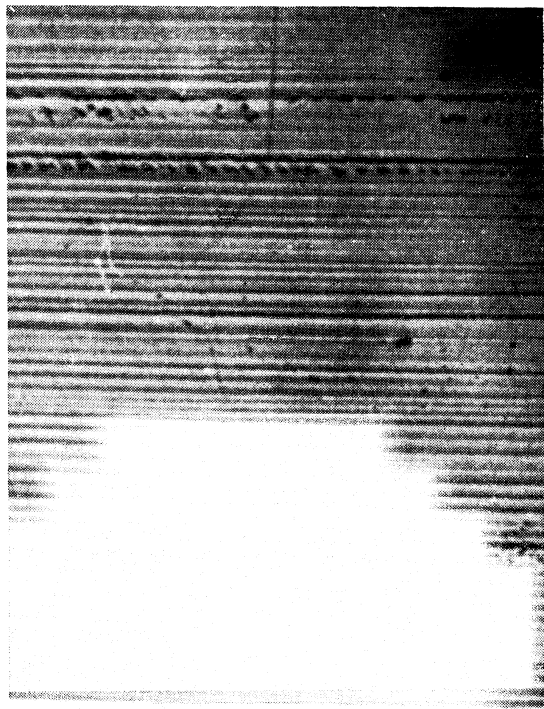
Fluktuace v obsahu nečistot v krystale mohou být způsobeny fluktuacemi růstové rychlosti. Vytvoří se vrstvy stejných obsahů nečistot kolmo ke směru růstu. Goss, Benson, Pfann [50] pozorovali na slitině Ge-6% Si po naleptání vrstvy stejných koncentrací (obr. 34). Když rozdíl koncentrací ΔC dostoupí kritické hodnoty, objeví se leptové jamky po dislokacích. Dislokace se vytvoří ke snížení energie elastických pnutí mezi vrstvami v krystale s různou mřížkovou konstantou. Počet dislokací je úměrný ΔC , dále velikosti změny mřížkové konstanty s koncentrací a nepřímo úměrný Burgersovu vektoru. Pozorují se při tom hustoty dislokací řádově $10^3/\text{cm}^2$.

Další dva mechanismy, při nichž nastává mikrosegregace nečistot, studoval z hlediska možnosti vzniku dislokačních sítí Tiller [51].

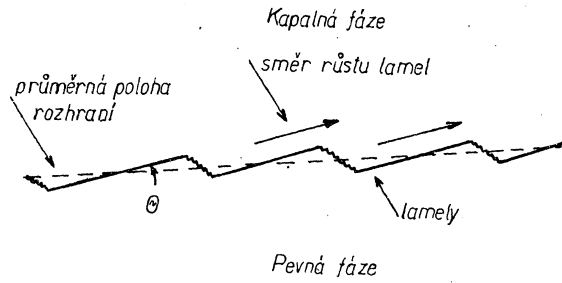
Rozhraní mezi pevnou a kapalnou fází při tuhnutí není hladké, ale skládá se ze stupňů, tzv. lamel, vymezených určitými krystalografickými rovinami (obr. 35).

Je-li při tuhnutí distribuční koeficient $k < 1$, pak příměs je vytlačována od rozhraní a difunduje do taveniny. Situace u jedné lamely na rozhraní pevné a kapalně fáze je znázorněna na obr. 36. K zajištění dostatečného odvodu nečistot od rozhraní musí být koncentrace C_B v bodě B větší než koncentrace příměsí v bodě A , C_A . Situace se opakuje periodicky podél celého rozhraní a je tedy $C_A = C_C$. Koncentrace pevné fáze u A musí být stejná jako všude podél spojnice AD . Táž koncentrace je na spojnici CE . Připadá tedy též koncentrační rozdíl $C_B - C_A$ jednak na tloušťku lamely d , jednak na velmi krátkou vzdálenost atomárních rozměrů δ mezi spojnici FB a EC .

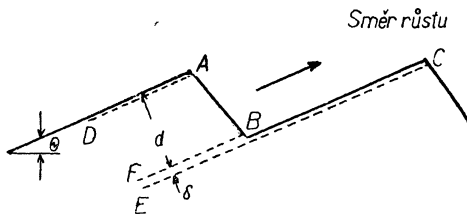
Mezi dvěma lamelami je velmi ostrý koncentrační spád. Mřížková konstanta na jedné straně rozhraní mezi lamelami bude jiná než na druhé straně. Snižuje-li příměs mřížkovou konstantu, musíme podél čáry FB přidat určitý počet



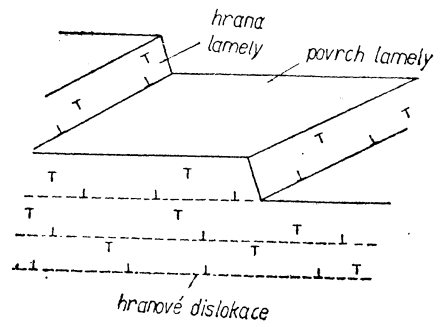
Obr. 34. Dislokace na Ge-6% Si krystalu (podle [50]).



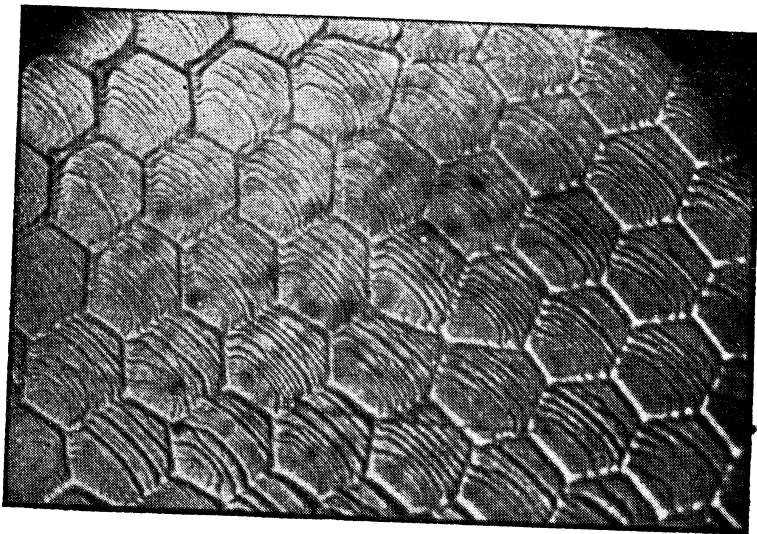
Obr. 35. Schéma rozhraní pevné a kapalně fáze s lamelami.



Obr. 36.



Obr. 37. Předpokládané uspořádání dislokací vzniklé segregací na rozhraní mezi růstovými lamelami (podle [51]).

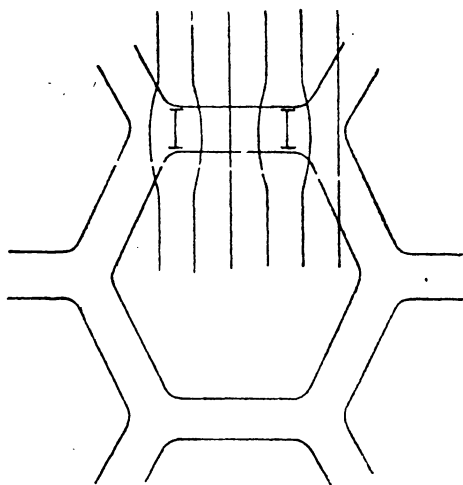


Obr. 38. Podle [51].

polorovin. Vznikne dislokační síť (obr. 37), která sníží energii elastických pnutí na rozhraní mezi lamelami. Z důvodů zachování stejných mřížkových konstant podél *AD* a *CE* musí vzniknout zároveň síť hranových dislokací s opačným znaméním.

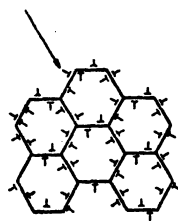
Teoretický odhad vede na hustotu dislokačních čar $10^6 - 10^8/\text{cm}^2$. Tato hodnota je v dobré experimentální shodě s hustotami dislokací pozorovaných na hliníkových krystalech pomocí paprsků *X* [52] a pomocí leptové techniky [53].

Jiný typ substrukтуры spojený s mikrosegregací nečistot je tzv. vláknová substrukтура [5] (viz odst. I., 4). Na obr. 38 je mikrofotografie rozhraní pevné a kapalné fáze krystalu olova. Schematicky je znázorněn průřez substrukтурой na obr. 39. Snižuje-li příměs v rozhraní mezi elementy substrukтуры mřížkovou konstantu, objeví se další vsunuté roviny k vyrovnání deficitu mřížkových vzdáleností. V rozhraní mezi elementy substrukтуры se vytvoří síť dislokací

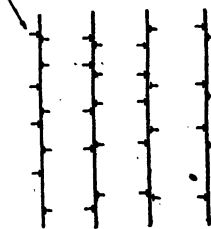


Obr. 39. Dislokace na rozhraní vláknové substrukтуры.

dislokace rovnoběžné s osou vláken



dislokace kolmé k ose vláken



Obr. 40. Předpokládané uspořádání dislokací vzniklé segregací na rozhraní mezi vlákny (podle [51]).

znázorněná schematicky ve dvou pohledech na obr. 40. Hustotu dislokací takto vzniklých je možno teoreticky odhadnout na 10^7 dislokačních čar na cm^2 . Tato hodnota má experimentální potvrzení v práci Suzukiho a Imury [53] a Bočka a Kratochvíla [54].

Z obrázku 38 je patrná koexistence lamel s prismatickou substrukтурой. Celková hustota dislokací v takovém krystalu je součet hustot dislokací vytvořených na rozhraní lamel a dislokací vzniklých na rozhraní mezi elementy vláknové substrukтуры.

4. Vznik dislokací při dendritickém růstu

Ochladí-li se tavenina nějaké látky velmi prudce, podchladí se a pak krystalisuje dendriticky. Dendritová kostra poroste rychle taveninou. Tuhnutí se ukončí šifkovým růstem větví dendritů. V místech setkání sousedních větví se vytvoří dendritové rozhraní. Jsou-li větve poněkud disorientovány (což je možno předpokládat), vznikne „rozhraní“, skládající se z dislokační sítě [55].

Přesný charakter rozhraní je těžko určit. Není jasné, půjde-li o rozhraní s hranovými nebo šroubovými dislokacemi. To bude zřejmě záležet na krystalografické orientaci disorientace obou větví.

5. Diskuse

Základní principy mechanismů vzniku dislokací byly zde pro přehlednost nastíněny zcela odděleně. Jak bylo už naznačeno v průběhu předchozího, existuje však mezi nimi souvislost v tom smyslu, že působení jednoho z nich při růstu nevylučuje činnost druhého. Při určitých růstových podmínkách a při určitém typu růstu se uplatní přednostně vždy některý z diskutovaných dějů.

Je možno zlepšovat kvalitu krystalů rostlých z taveniny. Vyloučit jednak dendrický růst, jednak podmínky ke vzniku vláknové substruktury. Pečlivou přípravou ve velmi malém teplotním gradientu s temperovacím zařízením lze snížit počet dislokací vzniklých z teplotních tlaků. U polovodičů vysokých čistot, rostlých za velmi malých růstových rychlostí, lze zanedbat zcela vznik dislokací v důsledku transversální mikrosegregace. Nelze však při krystalisaci z taveniny vyloučit tvorbu vakantních disků. Dislokace z nich vzniklé budou představovat nejnižší možnou hranici hustoty dislokací krystalů rostlých z taveniny.

VII. Závěr

Byly ukázány možnosti užití některých fyzikálních dějů při tuhnutí, jako je rozdělování příměsí, při přípravě vzorku s požadovaným rozdělením a množstvím příměsí. V druhé části článku byly probrány děje, při nichž mohou v průběhu tuhnutí vznikat dislokace. Byla diskutována otázka přípravy krystalů pokud možno největší dokonalosti.

Zvláštní pozornosti by si přirozeně vyžadovala otázka identifikace všech typů defektů. Při měření vlivu defektů na fyzikální vlastnosti pevných látek je totiž také nutno zjistit obsah příměsí, jejich uspořádání a počet a rozložení dislokací v krystalech. Takových metod existuje celá řada, ale to se již vymyká rámci tohoto stručného referátu.

Literatura:

- [39] Holden A., *Trans.*, A. S. M. 42 (1950), 319.
- [40] *The Solidification of Metals and Alloys*, A. I. M. E., New York 1951.
- [41] Chalmers B., *Trans. A. I. M. E.*, 200 (1954), 519.
- [42] Czochochalski J., *Z. phys. Chem.*, 92 (1918), 219.
- [43] Billig E., *Proc. Roy. Soc.*, A 235 (1956), 37.
- [44] Indenbom V. L., *Krystallografija*, 2 (1957), 594.
- [45] Bennett D. C., Sawyer B., *Bell System Techn. J.*, 35 (1956), 637.
- [46] Frank F. C., *Deformation and Flow in Solids*, Springer-Verlag 1956, str. 60.
- [47] Fujita F. E., *RITU A7* (1955), 50.
- [48] Teghtsoonian E., Chalmers B., *Canad. J. Phys.*, 29 (1951), 370.
- [49] Jones D. A., Smith T., *Proc. Phys. Soc.*, B 69 (1956), 878.
- [50] Goss A. J., Benson K. E., Pfann W. G., *Acta met.*, 4 (1956), 332.
- [51] Tiller W. A., *J. Appl. Phys.*, 29 (1958), 611.
- [52] Noggle T. S., Koehler J. S., *Acta met.*, 3 (1955), 260.
- [53] Suzuki T., Imura T., *Defects in Crystalline Solids*, The phys. Soc., London 1954.
- [54] Boček M., Kratochvíl P., *Čs. čas. fys.*, 9 (1959), 214.
- [55] Forty A. J., Gibson J., *Acta met.*, 6 (1958), 137.