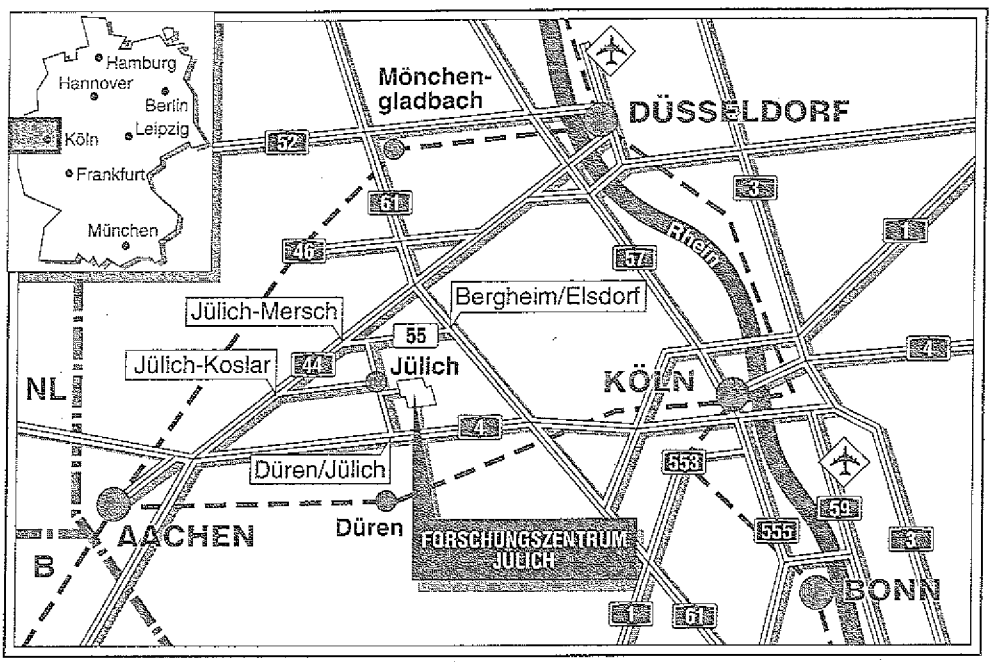
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

Kristallwachstum von GeSi-Legierungen beim Bridgman-Verfahren

Engelbert Karthaus



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2418
ISSN 0366-0885
Institut für Festkörperforschung Jül-2418
D 82 (Diss. T.H. Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Kristallwachstum von GeSi-Legierungen beim Bridgman-Verfahren

Engelbert Karthaus

Abstract

In this investigation a series of GeSi–crystals were grown using the Bridgman technique. The growth experiments were carried out in a specially designed Bridgman machine which allows growth speeds in the range of 10^{-2} to 10^{4} mm/h and a temperature stability of $\Delta T/T = 10^{-5}$ at 1400 K. The maximum operating temperature is higher than 2000 K.

In the growth experiments the Si–concentrations varied between 0 and 25 at.–% and the pulling rates between 0.4 and 1.8 mm/h. Evacuated and sealed quartz ampoules were found to be the best crucibles. In some experiments, the interface was marked by additional power pulses, which lead to a partial backmelting of the crystal. The grown crystals were analysed with SEM, EDX, metallography and X–ray analysis.

In the experiments, growth of single crystalline $Ge_{0.6}Si_{0.4}$ could be demonstrated. The growth rate of 0.2 mm/h was about 3 times slower than the pulling rate. This difference could be explained by investigating the heat transport in the melt, crystal and crucible. Due to the decreasing diameter of the crystal in the conical part of the crucible, the heat transport in the melt was blocked. The temperature gradient became flat and the growth speed had to decrease.

Another significant characteristic feature of the crystals was theire diffusive concentration profiles. This was caused by the density gradient in the melt in front of the phase boundary. As this was parallel to the gravity vector, it yielded to a solutal damping. In experiments with a fast growth rate ($v > 1$ mm/h) this damping was stronger than the driving forces for convective flow, so that mass transport was dominated by diffusion.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

In der technischen Entwicklungsgeschichte kam es häufiger vor, daß die Bedeutung eines Materials erst durch bahnbrechende Entwicklungen und Entdeckungen zur Geltung kam.

Genauso verhält es sich auch bei den Halbleitermaterialien. Obwohl schon 1876 Kristalle mit halbleitenden Eigenschaften von Braun vorgestellt wurden, dauerte es noch mehr als 70 Jahre bis zur ersten Entwicklung des Transistors durch Brattain, Bardeen und Shockley in den Bell–Laboren /1.1/. Seit dieser Erfindung hat kein anderes Material die zweite Hälfte des 20. Jahrhunderts so geprägt wie Halbleiter. Folgerichtig wäre es dementsprechend vom Zeitalter der Halbleiter– und Informationstechnik zu sprechen.

Vergleicht man die Menge des hergestellten Halbleitermaterials mit derjenigen anderer wichtiger Industrieprodukte, so wird die Bedeutung dieses Materials jedoch nicht erkennbar.

Weltproduktion 1985

Stahl	653 Mio.t	/1.2/
Aluminium	16 Mio.t	/1.3/
Halbleiterkristalle	0,01 Mio.t	

Obwohl Halbleiterbauelemente heute zu einem Massenprodukt geworden sind, liegt die Bedeutung der Halbleiter nicht in ihrer Masse, sondern in ihrer Qualität. Die Qualität der Halbleiterkristalle, d.h. ihre kristallographische Perfektion und ihre chemische Reinheit, waren und sind die Voraussetzungen, um elektronische Bauelemente zu fertigen. Das Streben nach immer höherer Integration führte, insbesondere beim Silizium, zu einer optimalen Kristallperfektion. Die Wünsche nach kürzerer Schaltzeit und optischer Ankopplung zeigen jedoch die Grenzen der Elementhalbleiter an.

Zur Überschreitung dieser Grenzen bieten sich Legierungshalbleiter wie GaAs und InP an. Diese haben eine größere Elektronenbeweglichkeit und einen direkten Bandübergang. Sie bieten damit die Voraussetzung sowohl für schnelle als auch für optisch ankoppelbare

Bauelemente. Der zweite Gesichtspunkt ist insbesondere durch die Signalübertragung mittels Glasfaser von großem Interesse. Die Herstellung der Substratmaterialien ist jedoch erheblich komplizierter als bei den Elementhalbleitern. Die Qualität der Wafer aus Legierungshalbleitern ist zum jetzigen Zeitpunkt noch weit von der des Siliziums entfernt, so daß die Fertigung von integrierten Schaltungen noch sehr teuer ist.

Alternativ zu den Legierungshalbleitern hat sich in den letzten Jahren eine neue Möglichkeit aufgetan, die Grenzen der Elementhalbleiter zu durchbrechen. Schichtsysteme aus einigen Monolagen dünnen Germanium– und Siliziumschichten erlauben es, Bauelemente herzustellen, deren Eigenschaften weit über das hinaus gehen, was mit konventioneller Technik erreicht werden kann. Durch eine bestimmte Schichtfolge konnten so bipolare Transistoren mit hoher Schaltfrequenz produziert werden /1.4/. Als weitere Eigenschaft können Bauelemente aus Ge– und Si–Schichten eine zusätzliche Absorptionsbande im Photoluminiszensspektrum (Abb. 1.1) zeigen. Dieser quasidirekte Übergang vom Valenz– zum Leitungsband konnte durch theoretische Berechnungen bestätigt werden /1.6/. Dieses Verhalten kann erklärt werden durch das Modell der Bandfaltung (Abb. 1.2).

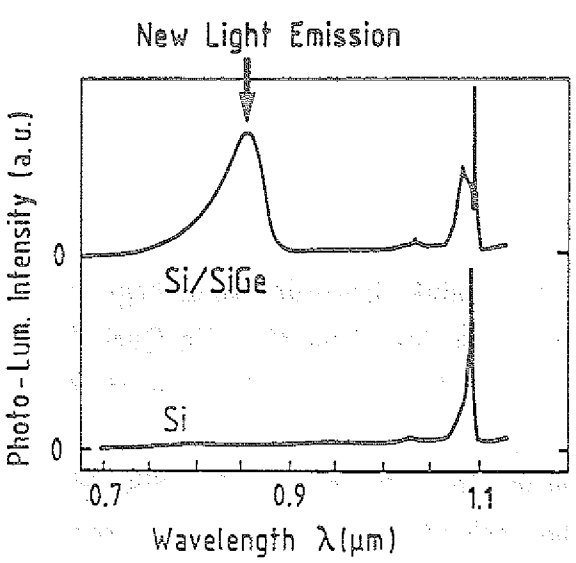


Abb. 1.1: Photolumineszens–Messung am Si/SiGe–Schichtsystem /1.5/

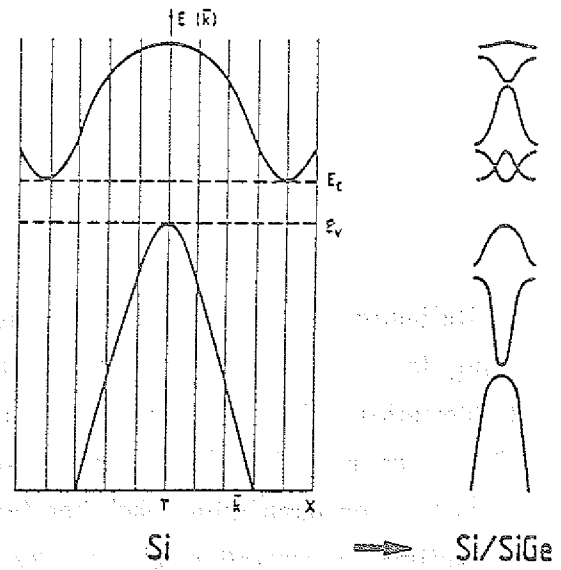


Abb. 1.2: Konstruktion des Bandverlaufs in einem Übergitter. Durch Falten der Energieverteilung von volumigem Si in eine Minizone entsteht ein direkter Bandübergang /1.7/

Aber auch Bulkmaterial zeigt einige interessante Anwendungsbereiche. So kann durch die Variation der Zusammensetzung die Größe der Bandlücke modeliert werden (Abb. 1.3). Diese Eigenschaft wird in der Photovoltaik ausgenutzt. Es lassen sich damit Solarzellen herstellen, die im Vergleich zum Silizium ein breiteres Absorptionsspektrum und damit einen größeren Wirkungsgrad besitzen /1.9/.

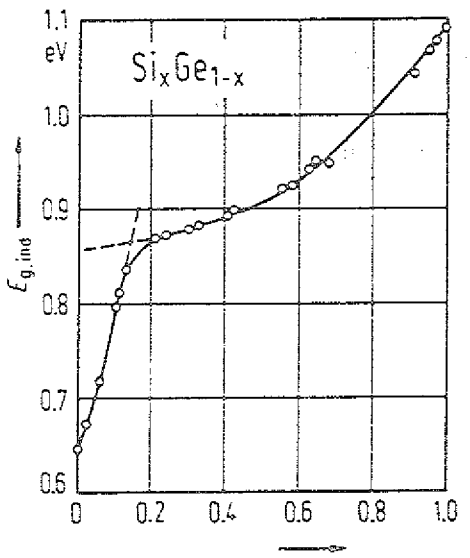


Abb. 1.3: Variation der Bandlücke im Ge–Si System /1.8/

In der Raumfahrt finden Stäbe aus kompaktiertem GeSi–Pulver für die Umwandlung von thermischer in elektrische Energie Verwendung /1.10/. Dabei macht man sich die schlechte Wärmeleitfähigkeit ($Ge_{0,5}Si_{0,5}$: $\lambda = 0{,}1$ W/K·cm) und die hohe Thermokraft (950 μV/K) /1.11/ von GeSi zu Nutzen. (Zum Vergleich: NiCr–Ni (500 ^{0}C) $\approx$ 40 μV/K). Diese Eigenschaften prädestinieren GeSi für den Bau von thermoelektrischen Generatoren mit hoher Effektivität.

Aus dem Bereich der Grundlagenforschung besteht fast immer der Wunsch nach einkristallinen Materialien. Für die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von GeSi sollte der Kristall möglichst eine feste chemische Zusammensetzung haben. Für Neutronenstreuexperimente besteht hingegen der Wunsch nach Einkristallen mit einem variablen Germanium–Silizium Verhältnis. Diese Kristalle möchte man dort wegen ihres großen Wirkungsquerschnitts und wegen des konzentrationsabhängigen Gitterparameters als durchstimmbare Monochromatoren verwenden /1.12/.

Bis zum jetzigen Zeitpunkt ist es aber noch nicht gelungen, Einkristalle über den gesamten Konzentrationsbereich herzustellen. Die wesentlichen Probleme bei der Kristallzucht resultieren aus dem großen Erstarrungsintervall von bis zu 200 ^{0}C zwischen Liquidus– und Soliduskurve und aus den langsam ablaufenden Diffusionsvorgängen in der Schmelze. Nur in den Randbereichen des Phasendiagramms sind diese Rahmenbedingungen so geschaffen, daß dort Einkristalle gezogen werden konnten /1.13, 1.14/.

Die Zielsetzung dieser Arbeit war geprägt durch zwei Abschnitte. Im ersten Abschnitt sollte eine Kristallzuchtanlage vom Bridgman–Typ aufgebaut werden. Sie sollte in der Lage sein, Kristalle aus Materialien mit hohem Schmelzpunkt ($T_m \geq 1700$ ^{0}C) zu ziehen. Der Durchmesser der Kristalle sollte bis zu 80mm betragen können.

Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit sollte mit dieser Anlage der Erstarrungsprozeß von GeSi–Legierungen untersucht werden.

Die aus beiden Teilen gewonnenen Erkenntnisse sollten in die apparative und verfahrenstechnische Entwicklung einer Bridgman–Kristallzuchtanlage für GaAs einfließen.

1.1 Eigenschaften von Ge, Si und Ge–Si

Obwohl die ersten Transistoren aus Germanium aufgebaut waren, spielt dieses Halbleiterelement für die Bauelementefertigung nur noch eine untergeordnete Rolle. Hochreine Ge–Einkristalle finden jedoch als Detektoren für γ–Strahlung Beachtung /1.15, 1.16/. Germanium hat im Vergleich zum Silizium die größere Dichte (ρ (Ge) = 5,32 g/cm^3, ρ (Si) = 2,33 g/cm^3) und ermöglicht dadurch eine größere Empfindlichkeit beim Nachweis von γ–Strahlung. Ebenso werden Ge–Einkristalle als Monochromatoren bei Neutronenstreuexperimenten eingesetzt. Silizium ist heute das dominierende Element in der Halbleitertechnik. Es weist gegenüber Germanium eine größere Bandlücke auf (Si: 1,107 eV, Ge: 0,67 eV /1.17/). Dieser größere Bandabstand erlaubt die Fertigung von Bauelementen mit einer größeren Stromdichte und mit höherer Wärmestabilität. Als weitere günstige Eigenschaften bei der Bauelementefertigung haben sich die Verbindungen des Siliziums mit Sauerstoff zu SiO_2 als Isolator und mit Metallen zu Siliziden (R_2Si, R = Refraktärmetall) für die Metallisierung erwiesen /1.18/.

Beide Elemente zeigen im Energiebandschema einen indirekten Übergang zwischen Valenz– und Leitungsband auf (Abb. 1.4). Ein durch Lichtabsorption hervorgerufener

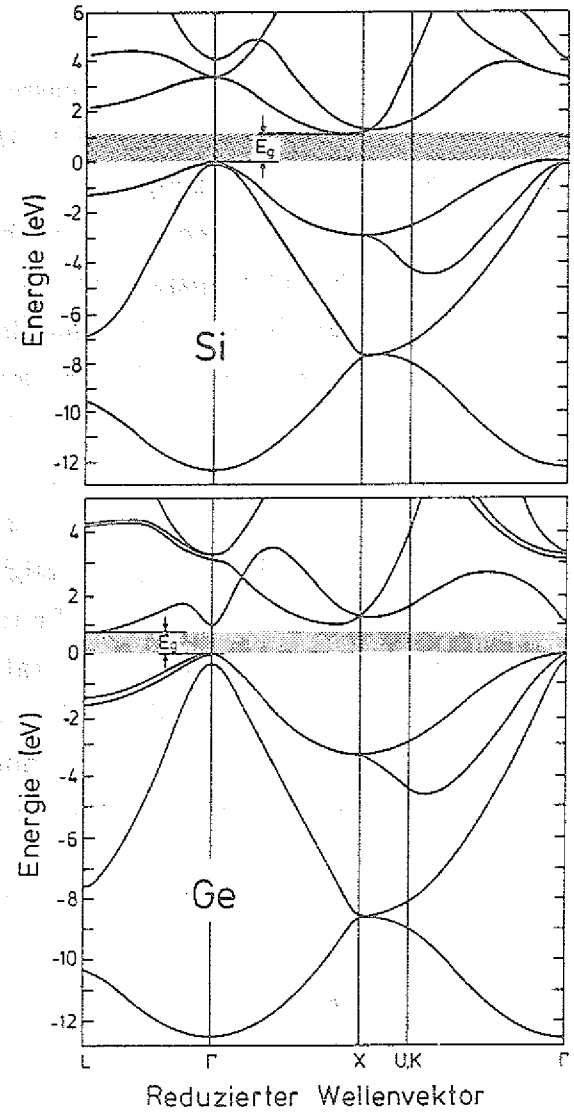
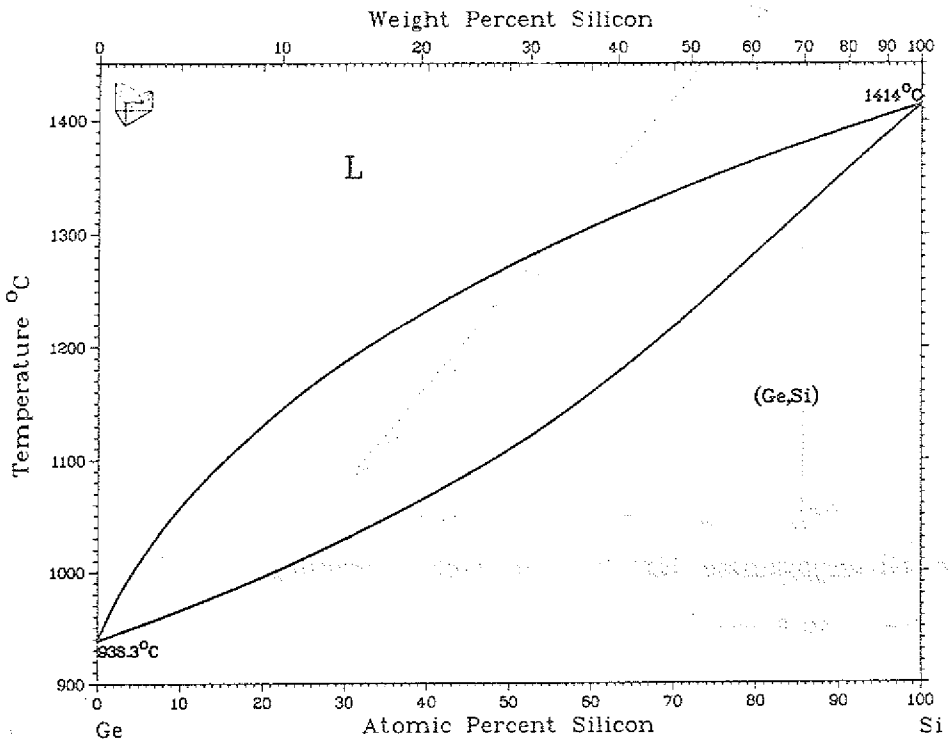


Abb. 1.4:
Die Energiebandschemata von Germanium und Silizium /1.19/

Abb. 1.5:
Das Phasendiagramm von Germanium–Silizium /1.20/



Sprung über diese Energielücke ist nur dann möglich, wenn zu dem Photon mit passender Energie ($E_{Ph} = E_c$) auch ein Phonon mit passendem Impuls vorhanden ist. Diese Doppelbedingung ist verantwortlich für die schlechte optische Ankopplung der Elementhalbleiter Germanium und Silizium. Eine weitere Gemeinsamkeit ist, daß beide Elemente in Form des Diamantgitters kristallisieren. Da ihre Gitterparameter (Si: a = 543,072 pm, Ge: a = 565,754 pm /1.17/) nur um 4 % voneinander abweichen und da die Elemente sich chemisch ähnlich verhalten, ist eine vollständige Mischbarkeit zu erwarten. Diese Annahme wird sowohl für den flüssigen als auch für den festen Zustand durch das Phasendiagramm bestätigt (Abb. 1.5).

Bei den Untersuchungen zum Phasendiagramm durch Stöhr und Klemm /1.21/ zeigte es sich als extrem schwierig und langwierig, homogene Mischkristalle herzustellen. Erstarrte GeSi–Legierungen zeigten selbst nach langem Tempern (6 Monate) bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt (900 °C) immer noch ein zweiphasiges Verhalten. Erst nach Pulverisierung, Kompaktierung und anschließender Wärmebehandlung unter ähnlichen Bedingungen konnte durch Röntgenaufnahmen einphasiges Verhalten der Proben festgestellt werden. Die bei diesen Untersuchungen gemessenen Gitterparameter zeigen dabei mit steigender Ge–Konzentration einen annähernd linearen Anstieg (Abb. 1.6).

Daß bei der Erstarrung von GeSi–Legierungen eine Tendenz zur Entmischung besteht, wurde auch von anderen Autoren beobachtet /1.22/. Bei seinen Berechnungen der

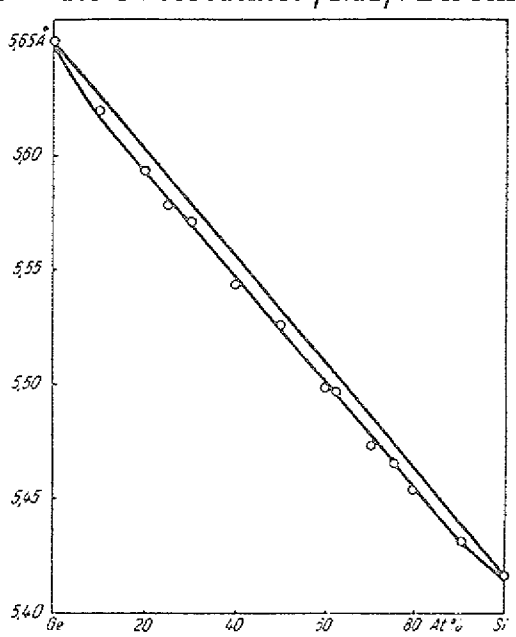


Abb. 1.6: Der Gitterparameter für einphasige GeSi–Legierungen /1.20/
(Kreise ≙ Meßpunkten, Gerade ≙ theoretischer linearer Verlauf)

Helmholtzschen Freien Energie für Germanium–Silizium kam Soma /1.23, 1.24/ zu einem tendenziell ähnlichen Ergebnis. Seine Resultate zeigen an, daß bei tiefen Temperaturen ein Gemisch aus 2 Phasen gegenüber einer einphasigen Legierung energetisch bevorzugt ist (Abb. 1.7). Das aus den Energieverläufen abgeleitete Phasendiagramm in der Nähe des Schmelzpunktes zeigt dabei eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Diagramm (Abb. 1.8). Diese Übereinstimmung bestätigt die Annahme, daß sich das System Germanium–Silizium über den gesamten Konzentrationsbereich wie eine ideale Mischung verhält.

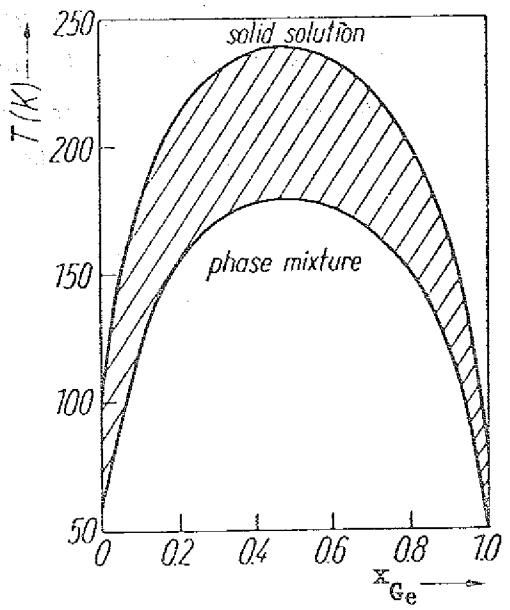


Abb. 1.7: Phasendiagramm für tiefe Temperaturen /1.24/

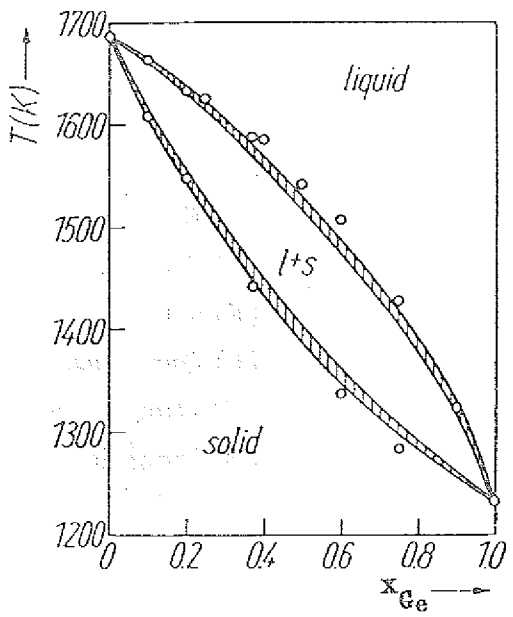


Abb. 1.8: Vergleich des berechneten Phasendiagramms mit dem experimentell gemessenen (Kreise) /1.24/

2. Aspekte zur Kristallzucht aus der Schmelze

2.1 Verfahren zur Einkristallzucht aus der Schmelze

2.1.1 Das Czochralski–Verfahren

Beim Czochralski–Verfahren /2.1/ wird der wachsende Kristall langsam (1 – 100 mm/h) unter Rotation (≈ 10 U_pM) aus einer Schmelze gezogen. Die Orientierung des Kristalls wird dabei durch einen Impfkristall vorgegeben. Zusätzlich zur Kristallrotation findet eine meist gegenläufige Tiegelrotation statt. Die Rotation soll eine Homogenisierung des Temperaturfeldes bewirken und gleichzeitig für eine gute Durchmischung der Schmelze sorgen. Beim Phasenübergang von der Schmelze zum Kristall besteht kein Tiegelkontakt. Bei Erhöhung der Schmelzentemperatur wandert die Phasengrenze nach oben und der Durchmesser verringert sich. Umgekehrt reagiert das System auf eine Temperaturerniedrigung. Die gesamte Anlage befindet sich in einem Rezipienten, so daß gewünschte Gasatmosphären eingestellt werden können. Abgeleitet vom Czochralski–Verfahren sind das Gremmelmaier– und das LEC–Verfahren /2.2, 2.3/. Sie finden bei Materialien mit hohem Dampfdruck (GaAs, InP) Verwendung.

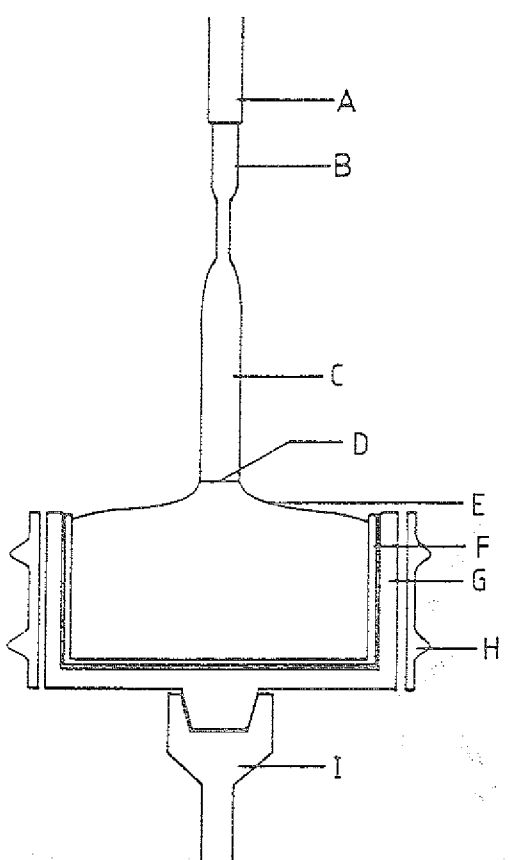


Abb. 2.1:
Das Czochralski–Verfahren

(A) Ziehspindel
(B) Impfkristall
(C) Kristall
(D) Phasengrenze
(E) Schmelze
(F) Quarztiegel
(G) Graphittiegel
(H) Induktionsspule
(I) Drehspindel

2.1.2 Das Bridgman–Verfahren

Beim Bridgman–Verfahren /2.4/ wird das kontrollierte Kristallwachstum dadurch eingeleitet, daß ein mit Schmelze gefüllter Tiegel von einer heißen in eine kalte Zone bewegt wird. Die Verfahrgeschwindigkeit des Tiegels ist dabei ähnlich wie die Ziehgeschwindigkeit beim Czochralski–Verfahren. Zum Ausgleich von radialen Temperaturunterschieden wird auch hier der Tiegel gedreht. Beim Phasenübergang steht das Material mit dem Tiegel in Kontakt, so daß der Durchmesser des Kristalls durch den Tiegel vorgegeben wird. Die Orientierung des wachsenden Kristalls kann durch einen Impfkristall oder durch Keimselektion erfolgen. Da während des gesamten Versuchs Schmelze und Kristall mit dem Tiegel in Kontakt stehen, ist es wichtig, daß es zu keiner Tiegelreaktion kommt. Modifizierte Verfahren wurden von Stockbarger /2.5/ und Stöber /2.6/ (Kristallwachstum durch Temperaturabsenkung) entwickelt.

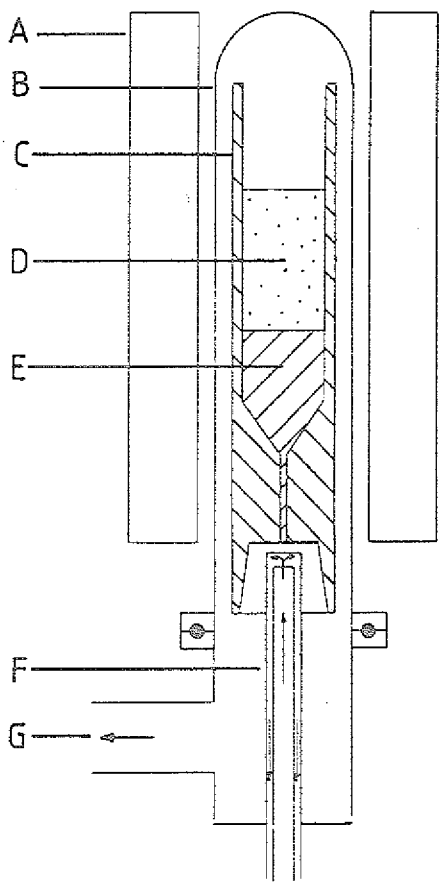


Abb. 2.2:
Bridgman–Kristallzucht

(A) Außenheizung
(B) Rezipient
(C) Tiegel
(D) Schmelze
(E) Kristall
(F) Ziehwelle
(G) Vakuumanschluß

Andere Kristallzuchtverfahren wie das Verneuil– und das Nacken–Kyropoulos–Verfahren sind nicht so weit verbreitet, da sie einen höheren apparativen Aufbau benötigen oder nur für wenige Materialien verwendet werden können. Weiterführende Beschreibungen dieser Techniken finden sich in /2.7, 2.8/.

2.2 Transportprozesse beim Kristallwachstum

Wärme– und Materietransport sind entscheidende Einflußgrößen bei der chemischen und strukturellen Beschaffenheit des wachsenden Kristalls. So werden durch sie Lage und Form der Phasengrenze sowie der Konzentrationsverlauf bestimmt.

2.2.1 Materietransport durch Diffusion

Diffusionsprozesse haben ihre Ursache in einer ungleichmäßigen räumlichen Verteilung des chemischen Potentials μ. Diese wirkt gemäß der Nernst–Einstein Relation als treibende Kraft für den Diffusionsstrom j.

$$j = B \cdot \nabla \mu$$

B: Beweglichkeit

Beim Kristallwachstum kommt es aufgrund der Segregation zum Aufstau der vermindert eingebauten Komponente vor der Phasengrenze. Bei fortschreitender Kristallisation vergrößert sich dieser Aufstau so lange, bis ein stationärer Zustand eintritt. In diesem Zustand ist die Zusammensetzung vor der Phasengrenze gerade so gestaltet, daß die daraus erstarrte Phase die Ausgangszusammensetzung hat. Der effektive Verteilungskoeffizient ist eins (Abb. 2.3).

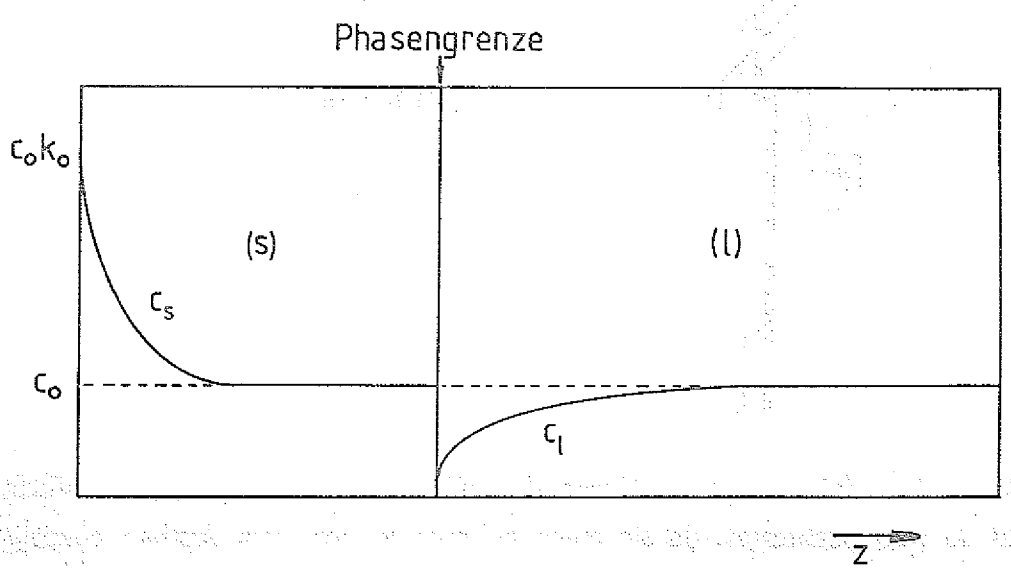


Abb. 2.3: Erstarrungsprozeß im stationären Zustand

Für diesen stationären Fall wird der Konzentrationsverlauf vor der Phasengrenze beschrieben durch:

$$D \frac{\partial^2 c_l}{\partial z^2} + v \cdot \frac{\partial c_l}{\partial z} = 0$$

Als Lösung für diese Differentialgleichung erhält man

$$c_l(z) = c_o \left[1 + \frac{1 - k_o}{k_o} \cdot 1^{-\frac{v \cdot z}{D}} \right] \quad (1) \qquad /2.9, 2.10/$$

unter Berücksichtigung der Randbedingungen.

$$c_l = \frac{c_o}{k_o} \qquad \text{für } z = 0$$
$$c_l = c_o \qquad \text{für } z \to \infty$$

Mit Hilfe von Gleichung (1) und unter folgenden Annahmen kann der Konzentrationsverlauf im erstarrten Material berechnet werden.

Annahmen:

1. Zu Beginn erstarrt der Kristall mit $c_s = c_l \cdot k_o$.

2. Die Konzentration im Kristall strebt kontinuierlich und asymptotisch auf den Wert c_o zu.

3. Die Annäherung von c_s und c_o ist proportional zur Differenz von c_o und c_s:

$$\frac{\partial c_s}{\partial z} = a\,(c_o - c_s)$$

4. Zu jedem Zeitpunkt gilt die Massenerhaltung:

$$\int_{\text{Erstarrungsbeginn}}^{\text{Phasengrenze}} c_s(z')\,dz' = -\int_{\text{Phasengrenze}}^{\text{Erstarrungsende}} c_l(z')\,dz'$$

Die Gleichung lautet:

$$c_s(z) = c_0 \left[\left(1 - k_0\right)\left(1 - e^{-\frac{k_0 \cdot v}{D} \cdot z}\right) + k_0\right] \quad (2) \qquad /2.9, 2.10/$$

Die Größe $\frac{D}{k_0 \cdot v}$ wird als charakteristische Länge δ interpretiert. Ist der Kristall um diese Länge weiter erstarrt, so ist die Differenz $c_0 - c_s$ um den Faktor e kleiner geworden. Mit Hilfe von Gleichung (2) ist es möglich, bei Kenntnis des Konzentrationsverlaufs, den Diffusionskoeffizienten in der Schmelze zu berechenen.

2.2.2 Materietransport durch Strömungen

Durch Strömungsvorgänge kommt es zu einem viel schnelleren Konzentrationsausgleich in der Schmelze als durch Diffusionsvorgänge, so daß diese dann vernachlässigbar sind. Unter der Annahme, daß die Strömung die Schmelze zu jedem Zeitpunkt vollständig durchmischt, wird der Konzentrationsverlauf im Kristall durch die Scheil–Gleichung /2.11/ wiedergegeben (Abb. 2.4).

$$c_s(z) = k_0 \cdot c_0 \left(1 - \frac{v \cdot t}{L}\right)^{k_0 - 1}$$

L: Kristallänge

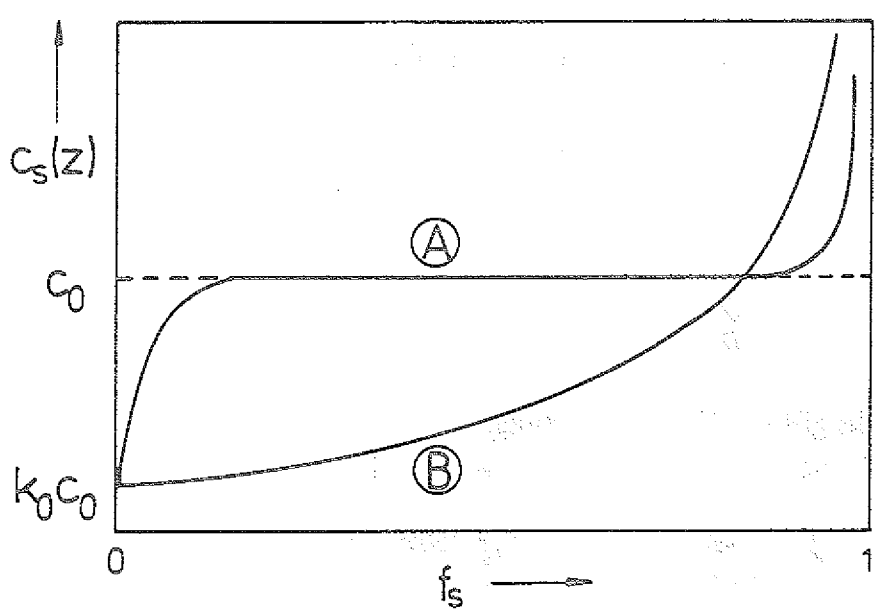


Abb. 2.4: Longitudinale Konzentrationsprofile für
A: Diffusionstransport B: Strömungstransport

Eine Charakterisierung der Strömungsverhältnisse wird durch folgende Kennzahlen erreicht:

Reynolds–Zahl: $$Re = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}} = \frac{u \cdot L}{\nu}$$

Grashof–Zahl: $$Gr = \frac{\text{Auftriebskraft}}{\text{Reibungskraft}} = \frac{g \cdot \beta \cdot L^3 \cdot \Delta T}{\nu^2}$$

Peclet–Zahl:

für Materie: $$Pe^M = \frac{\text{Impulsdiffusion}}{\text{Materiediffusion}} = \frac{u \cdot L}{D}$$

für Wärme: $$Pe^W = \frac{\text{Impulsdiffusion}}{\text{Wärmediffusion}} = \frac{u \cdot L}{\kappa}$$

mit:

u: Strömungsgeschwindigkeit
L: charakteristische Länge, z.B. Kristallradius
ν: kinematische Viskosität
g: Erdbeschleunigung
β: thermischer Ausdehnungskoeffizient
κ: Wärmediffusivität

Als Ursache für Strömungen kommen sowohl Konvektionsprozesse als auch erzwungene Strömungen in Betracht.

a) *Konvektionsströmungen*

Konvektionsprozesse werden hervorgerufen durch thermisch oder solutal bedingte Dichtunterschiede im Schwerefeld der Erde. Als weitere Ursache für Strömungen wirkt die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung bei der Marangoni–Konvektion.

Beim Czochralski–Verahren wird die Konvektionsströmung im wesentlichen dadurch verursacht, daß der Wärmefluß entgegengesetzt zum Graviationsfeld der Erde gerichtet ist.

Beim Bridgman–Verfahren ist dieses nicht der Fall. Jedoch treten aufgrund sich ändernder Wärmeleitungsbedingungen (Abschnitt 2.3) radiale Temperaturgradienten auf. Die dadurch hervorgerufenen Strömungen können den gesamten Bereich der Schmelze erfassen (Abb. 2.5).

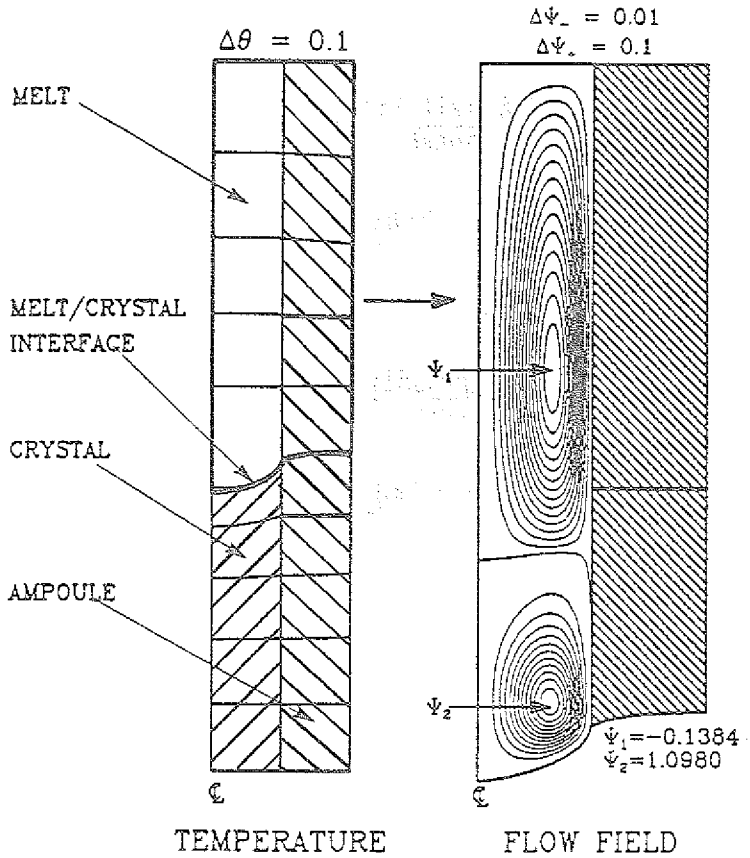


Abb. 2.5: Computersimulation des Temperaturfeldes und des Strömungsfeldes bei der Bridgman–Kristallzucht von HgCdTe /2.12/.

Bei den hier durchgeführten Versuchen wurden im konischen Teil des Tiegels radiale Temperaturgradienten von 9 K/cm in der Schmelze beobachtet. Die daraus resultierende Grashof–Zahl von $Gr = 6.3 \cdot 10^5$ (mit: $\beta = 1.2 \cdot 10^{-4}\ K^{-1}$, $\nu = 1.3 \cdot 10^{-3}\ cm^2/s$, $L = 1$ cm) zeigt an, daß hier die Auftriebskräfte klar gegenüber den Reibungskräften dominierten. Die Strömungsgeschwindigkeit $u = \sqrt{Gr} \cdot \nu/L$ betrug etwa 1 cm/s. Betrachtet man die Peclet–Zahlen für Wärme und Materie

$$Pe^W = 2.5 \qquad (\kappa = 0.4\ cm^2/s)$$
$$Pe^M = 10000 \qquad (D = 1 \cdot 10^{-4}\ cm^2/s)$$

so ist zu erkennen, daß die Strömung zwar einen erheblichen Einfluß auf den Materietransport hatte, jedoch nur einen geringen Einfluß auf den Wärmetransport.

Solutal bedingte Konvektionsströme sind nicht möglich, da der Dichtegradient in Richtung des Schwerkraftvektors verläuft. Es ist im Gegenteil sogar damit zu rechnen, daß der Germaniumaufstau vor der Phasengrenze dämpfend auf die Konvektionsströmung wirkt.

Marangoni–Konvektion kann nur an der Oberfläche auftreten. Sie hat nur eine geringe "Eindringtiefe", so daß ihr Einfluß auf das makroskopische Segregationsverhalten als vernachlässigbar angesehen werden kann.

b) Erzwungene Strömungen

Erzwungene Strömungen entstehen bei der Kristallzucht durch die Rotation von Tiegel und Kristall. Sie sind stark ausgeprägt beim Czochralski–Verfahren. Durch geeignete Wahl von Tiegel– und Kristallrotation kann erreicht werden, daß die aufgeprägte Strömung über die Konvektionsströmung dominiert. Dadurch kann die Form und Lage der Phasengrenze, sowie der Fremdstoffeinbau (z.B. Sauerstoff in Silizium) bewußt beeinflußt werden (Abb. 2.6) /2.13/.

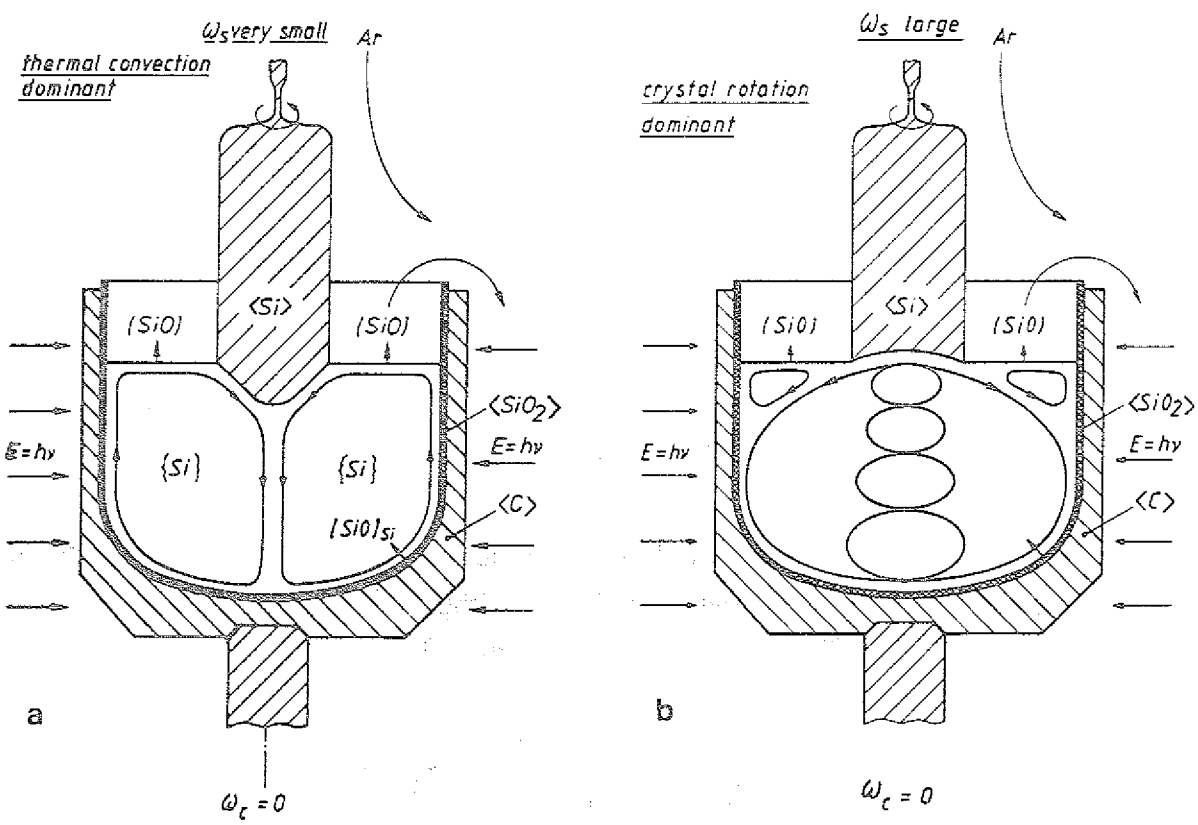


Abb. 2.6: Strömungsverlauf in einer Si–Schmelze bei (a) langsamer und (b) schneller Tiegelrotation

Da an der Phasengrenze die Strömungsgeschwindigkeit im Bezug zum Kristall verschwinden muß, kann sich die Strömung erst innerhalb einer Grenzschicht aufbauen. In dieser Grenzschicht sind dann Materie– und Wärmetransport durch Diffusion und Wärmeleitung geprägt (Abb. 2.7). Die Grenzschichtdicke wird gegeben durch:

$$\delta_u = \frac{L}{\sqrt{Re}} \qquad \text{für Strömung}$$

$$\delta_c = \sqrt{\frac{\kappa}{\omega_\kappa}} \qquad \text{für Materietransport}$$

$$\delta_T = \sqrt{\frac{\kappa}{\omega_\kappa}} \qquad \text{für Wärmetransport}$$

Typische Grenzschichtdicken für Halbleiterschmelzen liegen im Bereich von = 0.1 mm.

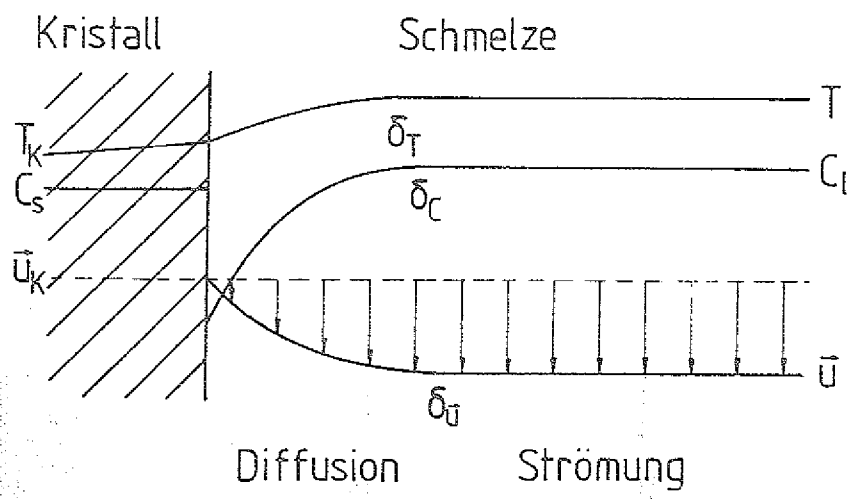


Abb. 2.7: Grenzschichtmodell für erzwungene Strömungen /2.14/

Für diese Art von Strömungen (Cochran–Strömungen) wurde von Burton, Prim und Slichter /2.15/ eine Beziehung zwischen dem Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten k_o und dem effektiven Verteilungskoeffizienten k_{eff} entwickelt.

$$k_{eff} = \frac{k_o}{\left(k_o + (1-k_o) \cdot e^{-\frac{v_{eff} \cdot \delta_c}{D}}\right)}$$

2.3 Wärmetransport innerhalb des Tiegels

Ausgehend von zwei Annahmen soll in diesem Abschnitt der Wärmetransport im Tiegel, in der Schmelze und im Kristall diskutiert werden.

1. Da die Strömungsvorgänge in der Schmelze nur einen geringen Einfluß auf den Wärmetransport haben, wird angenommen, daß der Wärmetransport in der Schmelze nur durch Wärmeleitung erfolgt.

2. Im Erstarrungsbereich wird der Tiegel durch einen Stahlring vor der Strahlung des Heizers abgeschirmt. Ein Wärmetransport durch Strahlung findet dort nicht statt.

Der Erstarrungsbereich lag bei den gemachten Kristallzuchtversuchen etwa zwischen der 1150 ^{0}C und der 850 ^{0}C Isotherme (Abb. 2.8). Oberhalb dieses Bereichs befand sich die Wärmequelle, die durch den seitlich angebrachten Heizer realisiert wurde. Als Wärmesenke dienten die Ziehwelle und ein Kühlelement unterhalb des Tiegels.

Der obere Teil des Tiegels war durch das Einbringen der Wärme in die Schmelze gekennzeichnet. Dazu wurde zunächst die vom Heizer ausgehende Strahlung vom Graphittiegel absorbiert. Ein kleiner Teil der absorbierten Wärme wurde über die Tiegelwand abgeleitet, so daß die Temperatur innerhalb des Tiegels um 10 – 15 ^{0}C geringer war als außerhalb. Die nun vom Graphittiegel ausgehende Strahlung wurde von der Quarzampulle und von der Schmelze absorbiert.

Im Erstarrungsbereich kommen im Tiegel und in der Schmelze nur noch Wärmeleitung zur Geltung. Die im oberen Bereich absorbierte Wärme wird hier in Richtung Wärmesenke geleitet. Ein Wärmeübergang von der Schmelze über die Quarzampulle zum Graphittiegel findet nicht statt, da Tiegel und Ampulle durch einen Spalt voneinander isoliert sind.

Zu einer drastischen Änderung des Wärmetransports kommt es an der Phasengrenze. Beim Phasenübergang wird Erstarrungswärme frei. Zusätzlich ändert sich die Wärmeleitfähigkeit durch den Phasenwechsel.

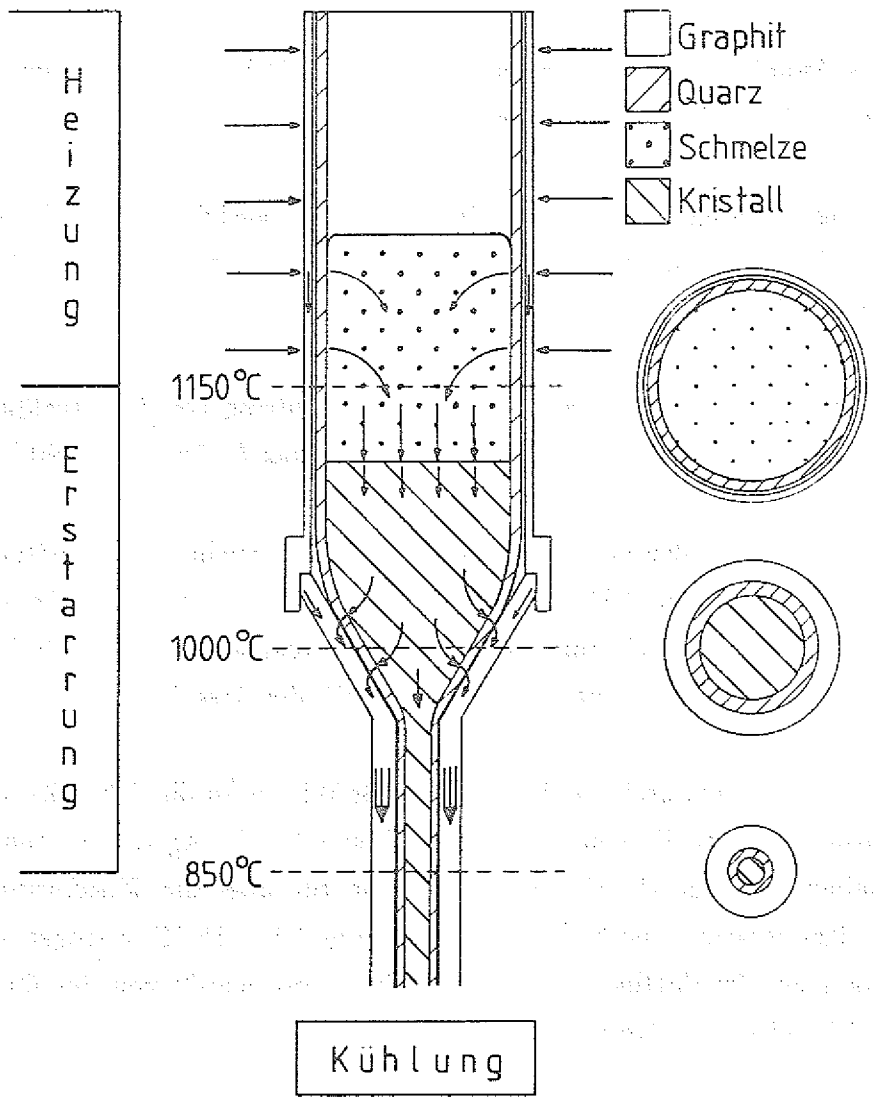


Abb. 2.8: Wärmetransport im Tiegel während der Kristallzucht

Die Wärmebilanzgleichung lautet hier:

$$\lambda_s \cdot \nabla T_{s/PG} - \lambda_l \cdot \nabla T_{l/PG} = \rho \cdot v \cdot L$$

L: latente Wärme

Der Erstarrungswärmeterm $\rho \cdot v \cdot L$ ist wegen der geringen Wachstumsgeschwindigkeit vernachlässigbar.

$$\lambda_l \cdot \nabla T_l \approx 21 \frac{W}{cm^2}$$

$$\rho \cdot v \cdot L \approx 0{,}065 \frac{W}{cm^2}$$

mit:

$\lambda_l(Ge) = 0{,}711\ W/cm \cdot K$, $\nabla T_l \approx 30\ K/cm$
$\rho(Ge) = 5{,}3\ g/cm^3$, $v = 1\ mm/h$, $L(Ge) \approx 440\ J/g$

Da die Wärmeleitfähigkeit im Kristall etwa um den Faktor 3 kleiner ist als in der Schmelze, muß zur Aufrechterhaltung der Wärmebilanz der Temperaturgradient im Kristall um den gleichen Betrag größer werden. Es kommt zu einem abknickenden Temperaturverlauf an der Phasengrenze.

Im Bereich der Kristallschulter kommt es zu einer Änderung der Tiegelgeometrie. Dort verjüngt sich die Querschnittsfläche und führt damit zu einer Vergrößerung des Wärmewiderstandes. Gleichzeitig ändert sich das Flächenverhältnis der wärmeleitenden Medien. Da hier ein direkter Kontakt zwischen ihnen besteht, ist ein Wärmestrom von der Schmelze zum Graphittiegel wahrscheinlich, um entstandenen Temperaturdifferenzen auszugleichen.

Der Wärmetransport im Bereich des Tiegelschafts ist gekennzeichnet durch den großflächigen Kontakt zwischen Quarzampulle und Graphittiegel. Da sich die Wärmeleitfähigkeit des Graphits mit abnehmender Temperatur verbessert, wird der größte Teil der Wärme hier über den Tiegelschaft abgeleitet (Tabelle 2.1).

Germanium	0,711 (l)	0,234 (s)	$T = T_M = 938^0C$	/2.16/
Silizium	0,669 (l)	0,314 (s)	$T = T_M = 1415\ ^0C$	/2.16/

	$T = 1150\ ^0C$,	$T = 1000\ ^0C$,	$T = 850\ ^0C$	
Graphit	0,36	0,4	0,43	/2.17/
Quarz	0,05	0,033	0,03	/2.18/

Tabelle 2.1: Wärmeleitfähigkeit λ [W/cm·K] der verwendeten Materialien

2.4 Streifung

Aus der BPS–Beziehung ist unmittelbar erkennbar, daß eine Änderung der effektiven Wachstumsgeschwindigkeit unmittelbar zu einer Konzentrationsänderung bei der Erstarrung führt. Diese Konzentrationsschwankungen werden als Wachstumsstreifen bezeichnet. Als Ursache für Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit kommen mehrere Quellen in Betracht:

a) Rotationsstreifen

Rotationsstreifen entstehen dann, wenn bei der Kristallzucht die thermische und die mechanische Achse gegeneinander verkippt bzw. versetzt sind. Durch die Rotation des Tiegels kommt es zu periodischen Schmelz– und Erstarrungsvorgängen an der Phasengrenze. Diese mikroskopischen Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit sind dann dem makroskopisch kontinuierlichen Wachstum des Ziehprozesses überlagert. Aus dem Abstand der Streifen kann leicht die effektive Wachstumsgeschwindigkeit berechnet werden.

$$v_{eff} = \frac{\lambda}{T}$$

λ: Streifenabstand
T: Umdrehungszeit

Rotationsstreifen treten häufig bei Czochralski–Verfahren auf. Beim Bridgman Prozeß sind sie wegen der stabileren thermischen Verhältnisse selten zu beobachten.

b) fundamentale Wachstumsstreifen

Auch ohne Rotation kann es zu Streifenbildung kommen. Diese werden verursacht durch Temperaturschwankungen, die von der Temperaturregelung nicht erfaßt oder nicht ausgeregelt werden können. Folgt die Phasengrenze diesen Temperaturschwankungen, so führt das zu einem verzögerten oder beschleunigten Kristallwachstum. Da diese Temperaturschwankungen im allgemeinen nicht zyklisch auftreten, kann aus dem Streifenabstand nicht auf die Wachstumsgeschwindigkeit geschlossen werden.

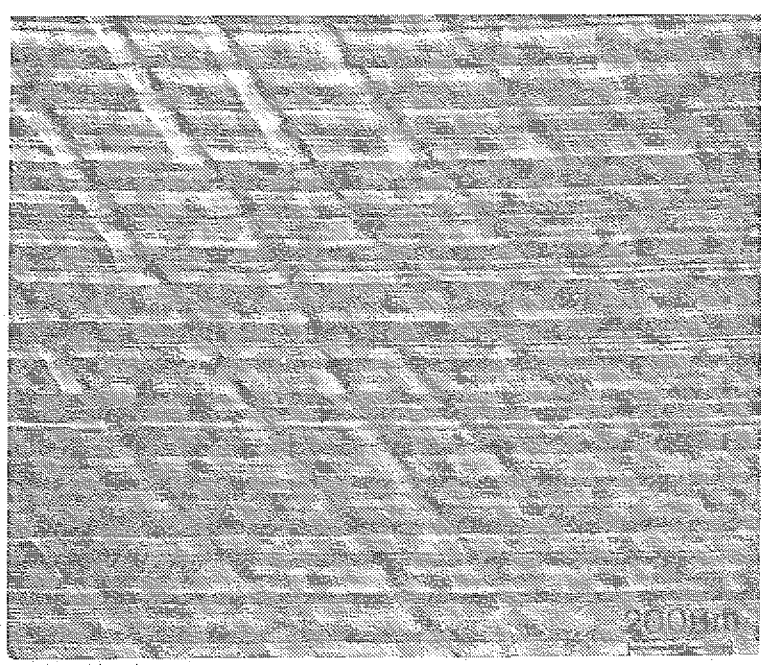
c) Konvektionsstreifen

Wird bei der Kristallzüchtung der Materie– und Wärmetransport durch Strömungen bestimmt, können auch diese Streifenbildung verursachen. Dieses ist be-

sonders dann der Fall, wenn die Strömung nicht mehr laminar sondern turbulent ist. Dann kommt es zu starken Schwankungen im Wärme– und Materietransport. Diese Schwankungen bewirken, daß der Kristall nicht mehr gleichmäßig wächst. Es kommt zur Streifenbildung.

Neben den aufgeführten Ursachen gibt es noch weitere Gründe (z.B. Vibrationen) für Streifenbildung. Diese thermisch bedingten Streifen vom Typ I unterscheiden sich stark von denen des Typs II. Diese Streifen vom Typ II werden hervorgerufen durch die Wachstumskinetik bei atomar glatten Flächen.

Für ein Wachstum auf atomar glatter Fläche ist eine viel größere Unterkühlung der Grenzfläche gegenüber der Gleichgewichtstemperatur notwendig als für atomar rauhe Flächen. So unterkühlt z.B. Germanium bei einer Wachstumsgeschwindigkeit von 100 mm/h um nur 0,1 °C bei Wachstum in {100}–Richtung (rauhe Grenzfläche), hingegen um etwa 1,8 °C bei Wachstum in {111}–Richtung (glatte Grenzfläche) /2.19/. Bei glatten Oberflächen findet nach der Keimbildung ein schnelles laterales Wachstum statt. Es kommt hierbei gemäß Bauser /2.20/ zu einem verstärkt orientierungsabhängigen Fremdstoffeinbau an den Terassenstufen der mikroskopischen Wachstumsflächen. Die dadurch hervorgerufenen Streifen verlaufen nicht mehr parallel zur makroskopischen Wachstumsfläche (Abb. 2.9).



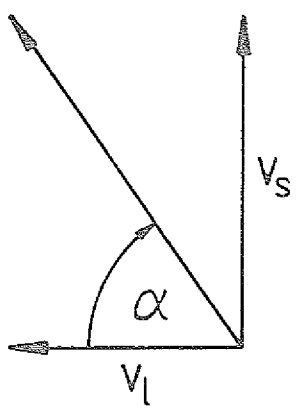


Abb. 2.9: Streifung von Typ I (horizontal) und Typ II (schräg) bei Sb–dotiertem Silizium /2.20/

Der Winkel α zwischen den Streifen und vom Typ II der Wachstumsfläche resultiert aus der geometrischen Überlagerung von mikroskopisch lateralen (v_l) und makroskopisch senkrechtem (v_s) Wachstum.

Obwohl die Entstehungsmechanismen für Streifenbildung weitgehend bekannt sind, ist es doch fast unmöglich, ihr Auftreten vollständig zu verhindern. Es ist hingegen möglich, die Konzentrationsschwankungen durch nachträgliche Temperprozesse auszugleichen.

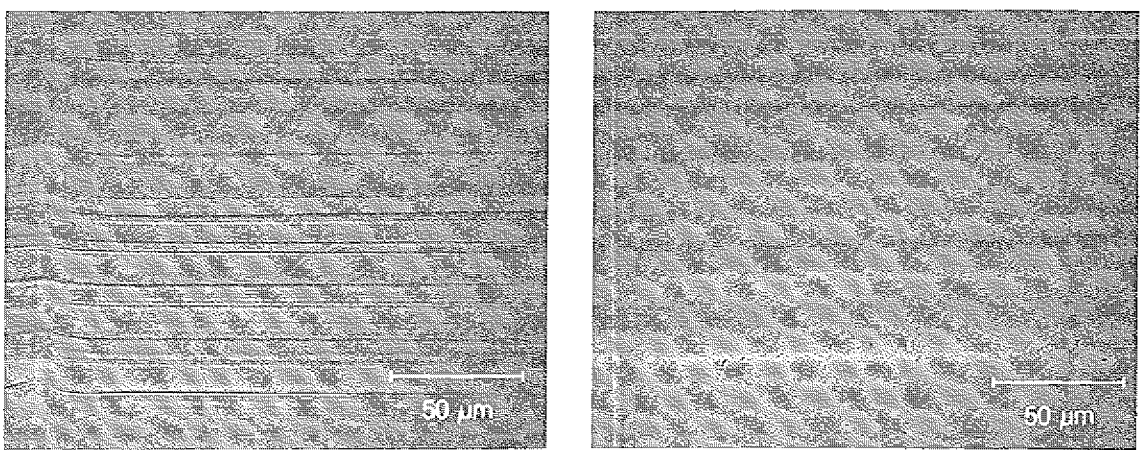


Abb. 2.10: Homogenisierung durch Temperprozeß /1.14/
(links: vor, rechts: nach Temperung)

Für die Analyse des Kristallwachstums sind Wachstumsstreifen ein gutes Hilfsmittel. Durch sie kann man Informationen über die Form der Phasengrenze, die Wachstumsgeschwindigkeit und über die Transportvorgänge erhalten, die während des Wachstumsprozesses herrschten. Aus diesem Grund haben sich verschiedene Techniken etabliert, um künstliche Streifungen als Phasengrenzenmarkierung zu induzieren (siehe Abschnitt 4.4). Für eine korrekte Interpretation dieser Markierung ist es aber erforderlich, eine Überlagerung von künstlichen und natürlichen Streifen zu vermeiden.

2.5 Konstitutionelle Unterkühlung

Durch den Segregationsprozeß beim Kristallwachstum von Legierungen kommt es während des Züchtungsprozesses vor der Phasengrenze zu einem Aufstau der Atome, für

die $k_0 < 1$ ist. Die Transportprozesse in der Schmelze bewirken einen Abbau dieses Aufstaus, der zu einem charakteristischen Konzentrationsprofil in der Schmelze führt (Abb. 2.3). Zu diesem Konzentrationsprofil kann mittels Phasendiagramm der Verlauf der dazugehörigen Erstarrungstemperatur $T_l(z)$ ermittelt werden. Der reale Temperaturverlauf vor der Phasengrenze $T_q(z)$ wird aber weitgehend durch apparative Parameter bestimmt. Ist die Temperatur an einer Stelle kleiner als die vorgegebene Erstarrungstemperatur, spricht man von konstitutioneller Unterkühlung.

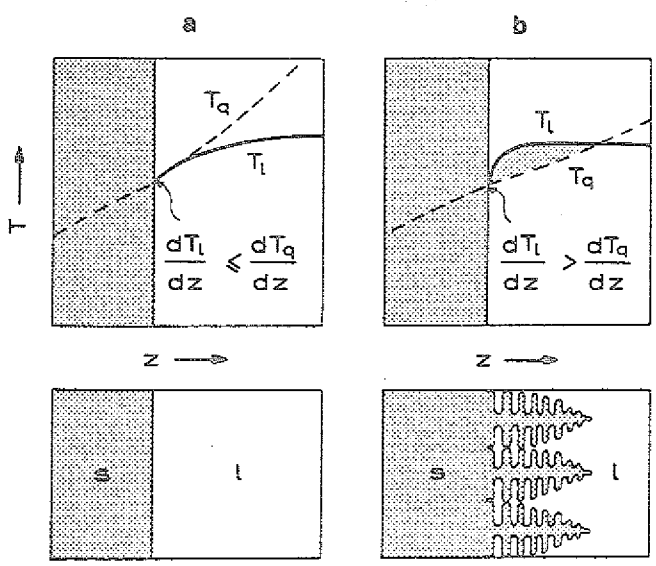


Abb. 2.11: Vermeidung (a) und Entstehung (b) von konstitutioneller Unterkühlung /2.21/

Die Auswirkungen einer konstitutioneller unterkühlten Schmelze sollen im folgenden kurz dargestellt werden:

a) Atomar rauhe Grenzfläche

Bei einer atomar rauhen Grenzfläche wird jedem Atom der Schmelze eine Vielzahl von Bindungspartnern auf der Kristallfäche angeboten. Für den Phasenübergang ist nur eine kleine Aktivierungsenergie nötig, die durch eine geringe Unterkühlung der Phasengrenze erreicht wird. Die Form der Phasengrenze ist mit der der Erstarrungsisotherme identisch (Abb. 2.12).

Im Falle von konstitutioneller Unterkühlung bewirkt diese, daß der Kristall sofort in den unterkühlten Bereich weiter wächst. Dabei werden die überschüssigen Komponenten und die Erstarrungswärme an die direkte Umgebung abgegeben. Dieses führt

dazu, daß die Phasengrenze eine wellige Form annimmt. Falls benachbarte "Wellen" zusammenwachsen, können sie flüssige Schmelze einschließen.

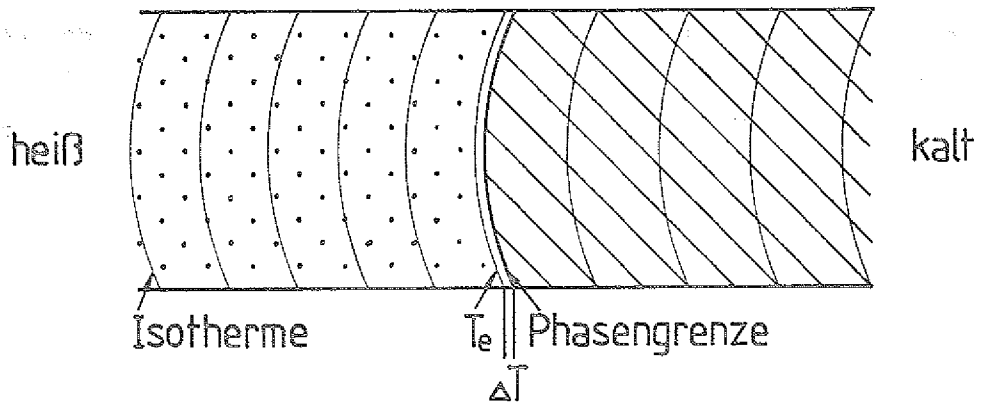


Abb. 2.12: Phasengrenzenverlauf bei atomar rauher Grenzfläche

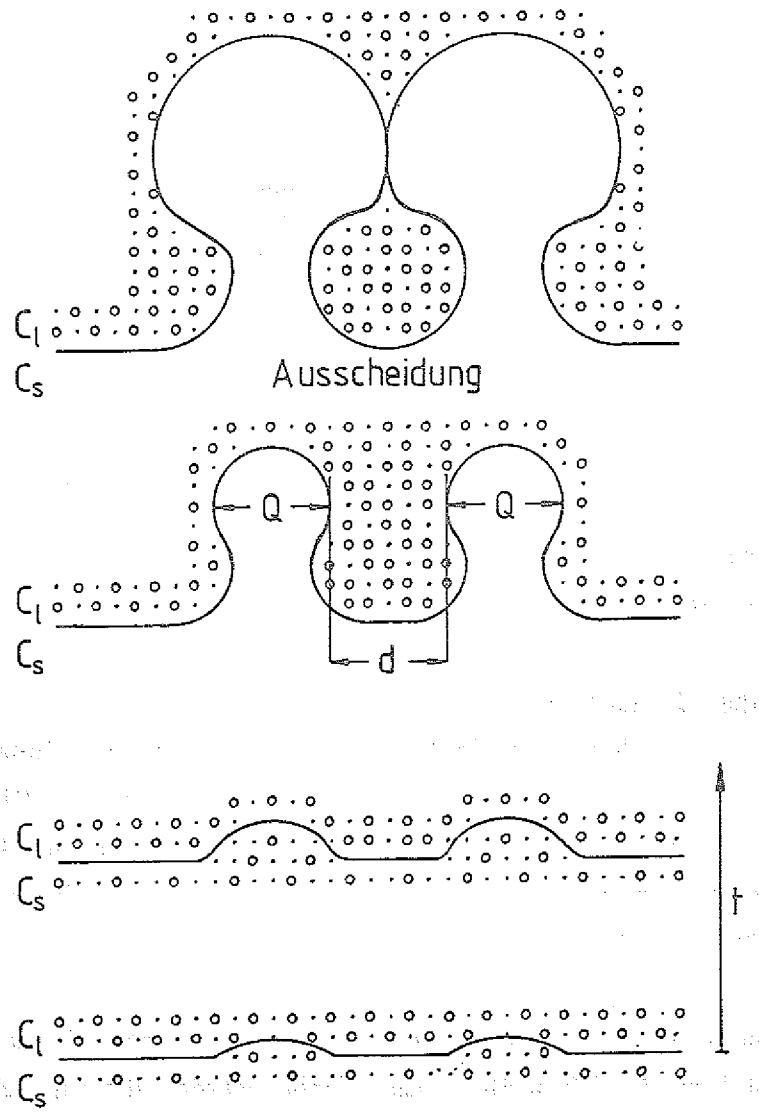


Abb. 2.13: Entstehung von welligen Phasengrenzen und Ausscheidungen durch konstitutionelle Unterkühlung

Diese kann eine andere Zusammensetzung als das umgebende Material haben und ist dann als Ausscheidung im Kristall wiederzufinden (Abb. 2.13).

Ist die Unterkühlung groß, so können Sekundärkeime vor der Phasengrenze gebildet werden. Da diese wahllos orientiert sind, kommt es zu polykristallinem Wachstum.

b) Atomar ebene Grenzfläche

Bei einer atomar ebenen Grenzfläche wird einem Atom der Schmelze nur eine geringe Anzahl von Bindungspartnern auf der Grenzfläche angeboten. Die Aktivierungsenergie für den Phasenübergang ist groß, so daß die Phasengrenze stark unter ihre Gleichgewichtstemperatur unterkühlt ist.

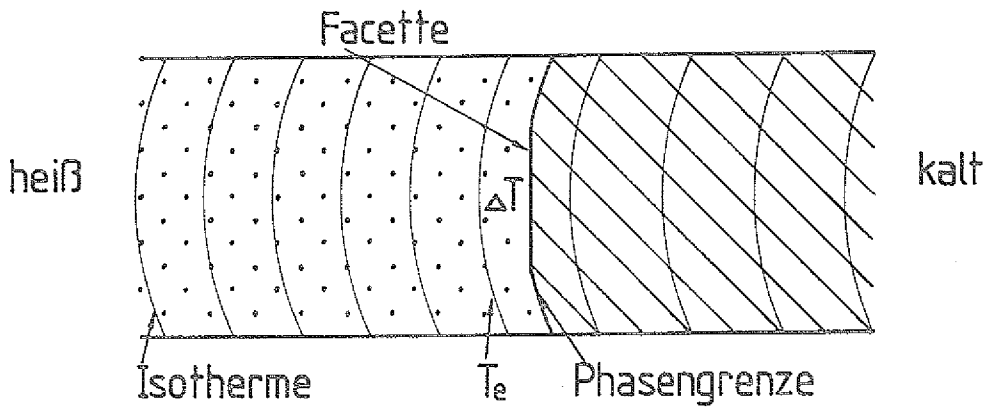


Abb. 2.14: Phasengrenzenverlauf und Facettenbildung bei atomar ebener Grenzfläche

Eine charakteristische Erscheinung bei dieser Art von Grenzfläche ist die Ausbildung von Facetten. Sie entstehen dann, wenn die Wachstumsgeschwindigkeit stark von der Orientierung der Grenzfläche abhängt. Bei zunächst kleiner Unterkühlung lagern sich die Atome zunächst an den energetisch günstigen Ebenen mit hoher Indizierung {hkl} an. Es kommt zu lateralem Wachstum /2.22/. Erst bei großer Unterkühlung der ebenen Grenzfläche reicht die Aktivierungsenergie aus, um Atome anzulagern. Nach dieser Initialzündung wächst diese Fläche, dank der Unterkühlung, schnell bis zur Gleichgewichtsisotherme. Durch dieses sprunghafte Wachstum unterscheidet sich der Segregationsprozeß stark von dem bei kontinuierlichem Wachstum (Tabelle 2.2).

Wirts-kristall	gelöste Komponente	k_0	k_{fac}/k_0
Ge	P	8×10^{-2}	2.5
	As	2×10^{-2}	1.8
	Sb	3×10^{-3}	1.45
	Bi	4.5×10^{-4}	1.65
	Ga	9×10^{-2}	0.85
	In	1×10^{-3}	1.4
	Tl	4×10^{-5}	1.2
Si	P	3.5×10^{-1}	1.07—1.12
	As	3×10^{-1}	1.13—1.35
	Sb	2×10^{-2}	1.3—1.45
	Ga	8×10^{-3}	1.26
	In	4×10^{-4}	1.44

Tabelle 2.2: Verteilungskoeffizienten bei Facettenwachstum /2.19/

Um das Auftreten einer konstitutionell unterkühlten Schmelze zu vermeiden muß an der Phasengrenze gelten (Abb. 2.11)

$$\nabla T_q > \nabla T_l$$

Dieses kann dadurch erreicht werden, daß die Wachstumsgeschwindigkeit v reduziert wird. Dadurch flacht sich der Konzentrationsaufstau und damit auch der Temperaturverlauf $T_l(z)$ ab. Im Falle von rein diffusiven Transport gibt das Tiller–Kriterium /2.9, 2.10/ eine kritische Wachstumsgeschwindigkeit an. Wird diese überschritten, so tritt konstitutionellen Unterkühlung auf.

$$v_{kr} = D \cdot \nabla T_q \cdot \frac{k_0}{m \cdot c_0 \cdot (1-k_0)}$$

Die Größe m entspricht dabei der Steigerung der Liquiduskurve für die Konzentration c_0.

Die Abbildung 2.15 zeigt den Verlauf der kristischen Wachstumsgeschwindigkeit gemäß Tiller Kriterium für GeSi–Legierungen.

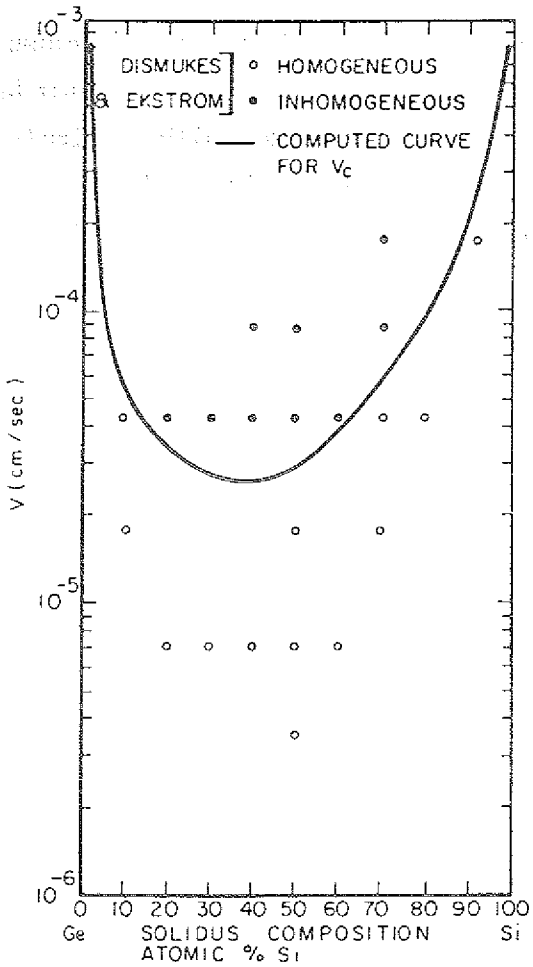


Abb. 2.15: Kritische Wachstumsgeschwindigkeit für GeSi–Legierungen ($D = (6 + 0{,}24 \cdot x_{Si}) \cdot 10^{-5}$ cm²/s, $\nabla T_q = 50$ K/cm) /2.23/

An diesem Stabilitätskriterium ist zu erkennen, daß dem Kristallzüchter für ein gewähltes System (⇒ D, k_o und m sind vorgegeben) nur ein freier Parameter (Ziehgeschindigkeit oder Temperaturgradient) übrig bleibt, um konstitutionelle Unterkühlung zu vermeiden.

Zu einem ähnlichen Kriterium kommen Mullins und Sekerka /2.24, 2.25/ bei ihren Überlegungen zur Stabilität der Phasengrenze.

$$v_{kr} = D \cdot \nabla T_q \cdot \frac{k_o}{m \cdot c_o \cdot (1-k_o)} \cdot B \cdot E$$

Die Größen B und E stellen dabei Korrekturfaktoren dar, in die die Grenzflächenenergie der Phasengrenze, die latente Wärme und die Wärmeleitfähigkeit von flüssiger und fester Phase und weitere thermophysikalischen Parameter eingehen. Da die numerischen Werte

für diese Parameter aber meist nur ungenau bekannt sind, kommen Dismukes und Yim /2.23/ bei ihrer Betrachtung zur kritischen Wachstumsgeschwindigkeit von Ge–Si zu dem Ergebnis, daß das Tiller–Kriterium für die praktische Kristallzüchtung dem von Mullins und Sekerka vorzuziehen ist. Auch die thermische Diffusion des Soret–Effekts ist in ihrer Wirkung so gering, daß ein diesbezüglicher Korrekturfaktor ihrer Meinung nach wenig sinnvoll ist.

3. Konzeption und Aufbau einer Bridgman–Anlage

3.1 Aufbau der Bridgman–Anlage

Der wesentliche Teil der experimentellen Arbeit (ca. 2 Jahre) bestand in dem Entwurf, dem Aufbau und der Inbetriebnahme einer Kristallzuchtanlage nach dem Bridgman–Verfahren. Bei der Konzeption der Anlage standen drei Gesichtspunkte im Vordergrund:

I. Es sollte möglich sein, Kristalle herzustellen aus Materialien mit einer Schmelztemperatur von bis zu 1800 ^{0}C.

II. Für die Kristallzucht der verschiedenen Materialklassen (Metalle, Legierungen, Halbleiter) sollte ein weites Spektrum von Ziehgeschwindigkeiten zur Verfügung stehen.

III. Die Temperaturstabilität $\left(\frac{\Delta T}{T}\right)$ sollte im gewählten Temperaturbereich $\leq$ 0,1 % sein.

zu I:
Für die Kristallzucht von Materialien mit Schmelzpunkten von mehr als 1600 ^{0}C sind konventionelle Bridgman–Anlagen mit Außenheizung nicht geeignet (siehe Abb. 2.2). Der wesentliche Grund liegt darin, daß es für diesen Temperaturbereich keine konventionellen Materialien gibt, die den geforderten thermischen und mechanischen Anforderungen für den Bau von Rezipienten genügen. Für die hier gebaute Anlage wurde deshalb das Konzept der Innenheizung gewählt. Bei diesem Aufbau befindet sich der Heizer innerhalb eines gekühlten Rezipienten. Durch die Wärmeaufnahme des Kühlmittels bestehen dann keine thermisch begründeten Forderungen mehr an das Rezipientenmaterial. Als Wärmequelle diente ein Widerstandsheizer aus Graphit. Dieser wurde von einem Wechselspannungsnetzgerät gespeist, das maximal 36 kW an elektrischer Leistung bereit stellen konnte.

zu II:
Der elektrische Antrieb für die Hub– und Dreheinrichtung der Ziehwelle erfolgt im allgemeinen über regelbare Gleichstrommotoren. Der Variationsbereich für die Umdrehungsgeschwindigkeit ist für einen gleichmäßigen Rundlauf auf den Faktor 100 be-

schränkt. Ein erheblich größerer Geschwindigkeitsbereich läßt sich mit Schrittmotoren erreichen. Dieses geschieht durch die Vergrößerung der Zeitabstände zwischen den Einzelschritten. Bei der hier installierten Hub– und Dreheinrichtung CRT 4000 der Firma Crystalox ließen sich damit Ziehgeschwindigkeiten von 10^{-2} bis 10^{4} mm/h erzielen. Durch die hohe Auflösung der Einzelschritte (10000 Schritte pro Umdrehung) und durch die mechanische Untersetzung ergab jeder Einzelschritt einen Vorschub von 0,26 μm /3.1/.

zu III:
Zur Temperaturregelung wurde eine im Zentrallabor für Elektronik des Forschungszentrums Jülich entwickelte Meß– und Regeleinheit verwendet /3.2, 3.3/. Diese war aufgebaut aus einem 8–Bit Mikrocomputer (Z80) /3.4/ mit speziellen Erweiterungen für die Temperaturmessung und die Regelspannung. Um die gewünschte Temperaturstabilität zu erreichen, wurden hochauflösende Analog–Digital Konverter und thermospannungsarme Anschlußelemente ($\leq 1\ \mu$V/K) verwendet. Das Regelprogramm für die Temperaturregelung wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt (siehe Anhang).

Die wesentlichen Komponenten der aufgebauten Anlagen werden in Abbildung 3.1 dargestellt.

Der Rezipient wurde gebildet aus der Grundplatte (1) und dem Vakuumkessel (2). Beide Komponenten waren für die Wasserkühlung doppelwandig ausgelegt. Zur Beobachtung der Schmelze und zur Positionskontrolle der Thermoelemente (3) befand sich an der Oberseite des Vakuumkessels ein Schauglas (4). Die Thermoelemente konnten durch Manipulatoren (5) positioniert werden. Diese wurden durch Schrittmotoren bewegt, um reproduzierbare Positionseinstellungen zu erreichen.

Eine Isolation aus Graphitfilz (6) verhinderte im großen Maße Wärmeverluste /3.5/, die durch Strahlung des Heizers (7) an die gekühlte Kesselwand auftreten würden. Der Graphitheizer bestand aus drei Einzelsegmenten zu je 120 ^{0}. Durch Mäandrierung und durch die Wandstärke wurde der Widerstand des Heizers an die Strom–Spannungs-Charakteristik des Netzgerätes angepaßt. Die Verbindung von Netzgerät zum Heizer erfolgte über Graphitbeine (8) und über wassergekühlte Kupferelektroden (9). Zur genauen Justierung des Heizers wurden alle Graphitbeine auf einen wassergekühlten Ring (10) fixiert.

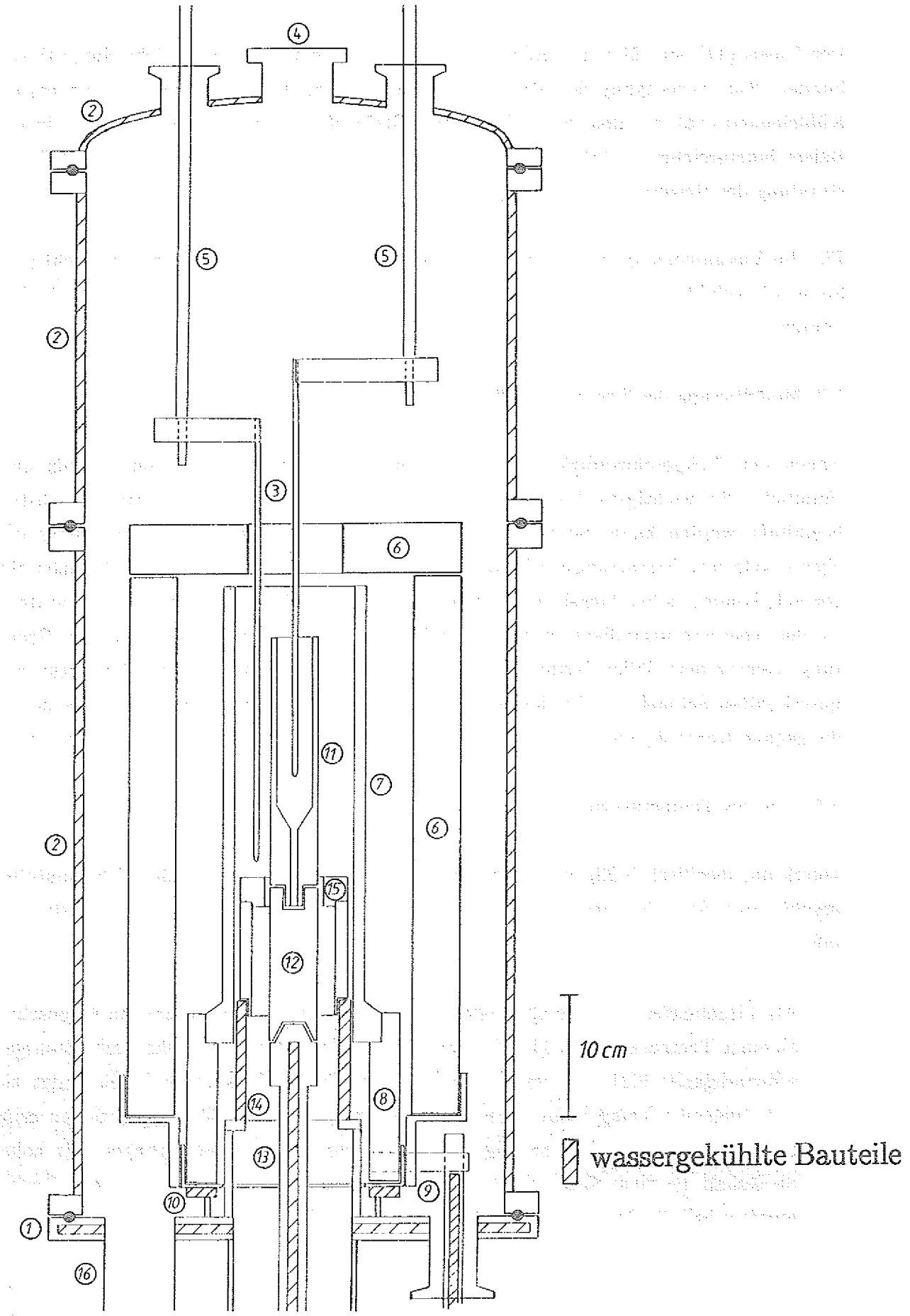


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der Bridgman–Anlage

Der Tiegel (11) war über ein Adapterstück (12) mit der gekühlten Ziehwelle (13) verbunden. Zur Ausprägung des Temperaturprofils befand sich unterhalb des Heizers ein Kühlelement (14), auf dem ein dickwandiges Stahlrohr (15) plaziert war. Dieses, in den Heizer hineinreichende Rohr, fungierte als Abschirmung für den Tiegel vor der Wärmestrahlung des Heizers.

Für die Vakuumerzeugung war an der Bodenplatte eine Pumpeinheit angeflanscht (16). Sie wurde gebildet aus einer Turbomolekularpumpe und einer zweistufigen Drehschieberpumpe.

3.2 Modellierung des Temperaturfeldes

Neben der Ziehgeschwindigkeit ist der Temperaturverlauf, sowohl zeitlich als auch räumlich, die wichtigste Variable, mit der beim Experiment das Kristallwachstum beeinflußt werden kann. So ist zum Beispiel für eine horizontale Phasengrenze eine ebenso geformte Erstarrungsisotherme erforderlich. Ist diese Isotherme zur Horizontalen geneigt, kommt es bei Tiegelrotationen zur Bildung von Rotationsstreifen. Des weiteren ist der Temperaturgradient in der Schmelze vor der Phasengrenze von großer Bedeutung. Gemäß dem Tiller–Kriterium kann durch ihn das Auftreten einer konstitutionell unterkühlten Schmelze verhindert werden. Aus diesen und aus apparativen Gründen ist die genaue Kenntnis des Temperaturprofils der Anlage von entscheidender Bedeutung.

3.2.1 Ideales Temperaturprofil

Durch die spezifischen Eigenschaften von Germanium–Silizium und des Tiegelmaterials ergeben sich Anforderungen, aus denen sich ein idealer Temperaturverlauf konstruieren läßt.

1. Als Tiegelmaterial wurde Quarzglas verwendet. Dieses Material hat die Eigenschaft, ab einer Temperatur von 1150 ^{0}C langsam zu rekristallisieren (Rekristallisationsgeschwindigkeit: 0.01 – 1 μm/h /3.6/). Dieser Entglasungsprozeß beschleunigt sich mit steigender Temperatur. Es ist also notwendig, daß die Ofentemperatur an keiner Stelle über diesen Wert ansteigt. Da sich dieses aber bei Legierungen mit hohem Si–Gehalt (> 20 at.% Si) nicht umgehen läßt, sollte dann die Dauer des Experiments möglichst kurz sein (⇒ schnelles Kristallwachstum).

2. Eine große Wachstumsgeschwindigkeit führt aber leicht zu einer konstitutionell unterkühlten Schmelze. Abhilfe kann nur durch einen möglichst großen Temperaturgradienten im Bereich der Erstarrungstemperatur geleistet werden.

3. Im erstarrten Kristall führen Temperaturunterschiede zu mechanischen Spannungen, die durch thermische Ausdehnung hervorgerufen werden. Beim System Germanium–Silizium kommt als zusätzliches Erschwernis der konzentrationsabhängige Ausdehnungskoeffizient hinzu.

Ein aus diesen Anforderungen konstruiertes Temperaturprofil zeigt die Abbildung 3.2. Im oberen Teil des Temperaturverlaufes sorgt der kleine Temperaturgradient dafür, daß die "kritische Temperatur" nicht überschritten wird. Im Mittelteil reduziert der hohe Temperaturgradient die Gefahr einer konstitutionellen Unterkühlung. Im schon erstarrten Kristall kommt es durch den flachen Temperaturverlauf zu keinen signifikanten thermomechanischen Spannungen.

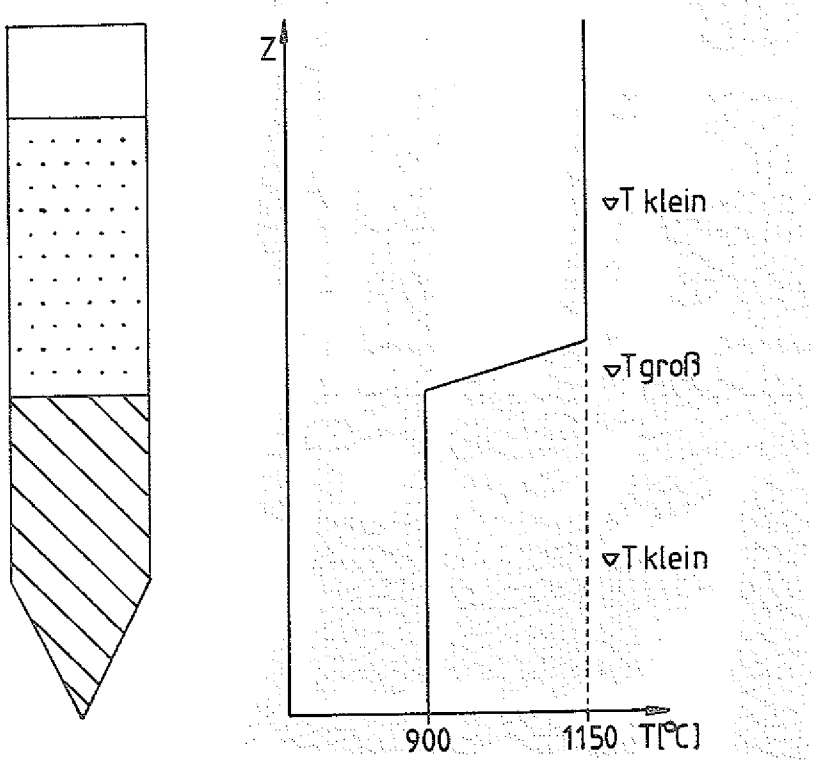


Abb. 3.2: Konstruiertes Temperaturwunschprofil für Ge–Si

3.2.2 Realisierte Temperaturprofile

Durch verschiedene Modifikationen der Wärmequelle, der Wärmesenken und der Abschirmungen wurde versucht, das reale Temperaturprofil dem idealen Wunschprofil anzugleichen. Gleichzeitig wurden in der Zentralabteilung für Allgemeine Technologie des Forschungszentrums Jülich Berechnungen für Temperaturprofile entlang des Graphitheizers durchgeführt (siehe Anhang).

Um das Temperaturfeld im Heizer auszumessen, konnten durch eine Öffnung im Graphitfilz 2 Thermoelemente in den Ofenraum eingelassen werden. Jedes der Thermoelemente wurde durch einen Manipulator geführt. Diese befanden sich außerhalb des Vakuumkessels und ermöglichten den Thermoelementen eine Positionsänderung in z– und φ–Richtung.

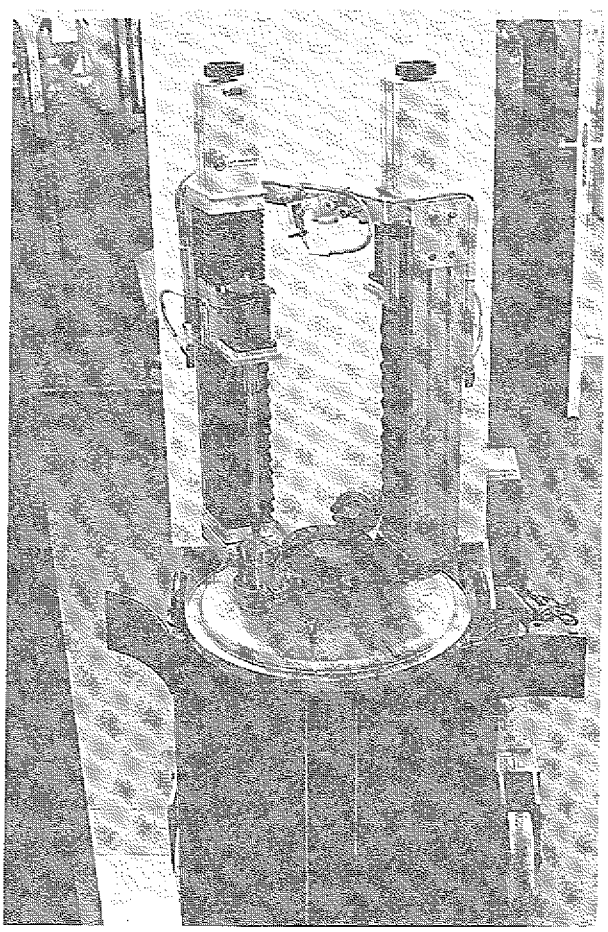


Abb. 3.3: Thermoelemente und Manipulatoren für die Temperaturfeldmessungen

Der Meßvorgang für die Temperaturprofile erfolgte automatisch. Das dafür entwickelte Computerprogramm (siehe Anhang) beinhaltete die Thermoelementbewegung, die Meßwertaufnahme und die Meßwertdarstellung. Zur Überprüfung der Genauigkeit der Thermoelemente wurden diese in regelmäßigen Abständen in direkten Kontakt zueinander gebracht. Die angezeigte Temperaturabweichung betrug hierbei 1 – 2 °C bei einer Temperatur von 1100 °C. Diese Abweichung ist erstaunlich gering. Besonders wenn man berücksichtigt, daß sie mit unterschiedlichen Meßsystemen (Keithley DMM 196, Siemens Multireg 1732) gemessen wurde.

Die nun dargestellten Temperaturprofile zeigen den Temperaturverlauf im Zentrum der Heizzone. Der Tiegel und die gekühlte Ziehwelle befanden sich bei diesen Messungen an ihrer tiefsten Position außerhalb des Heizers.

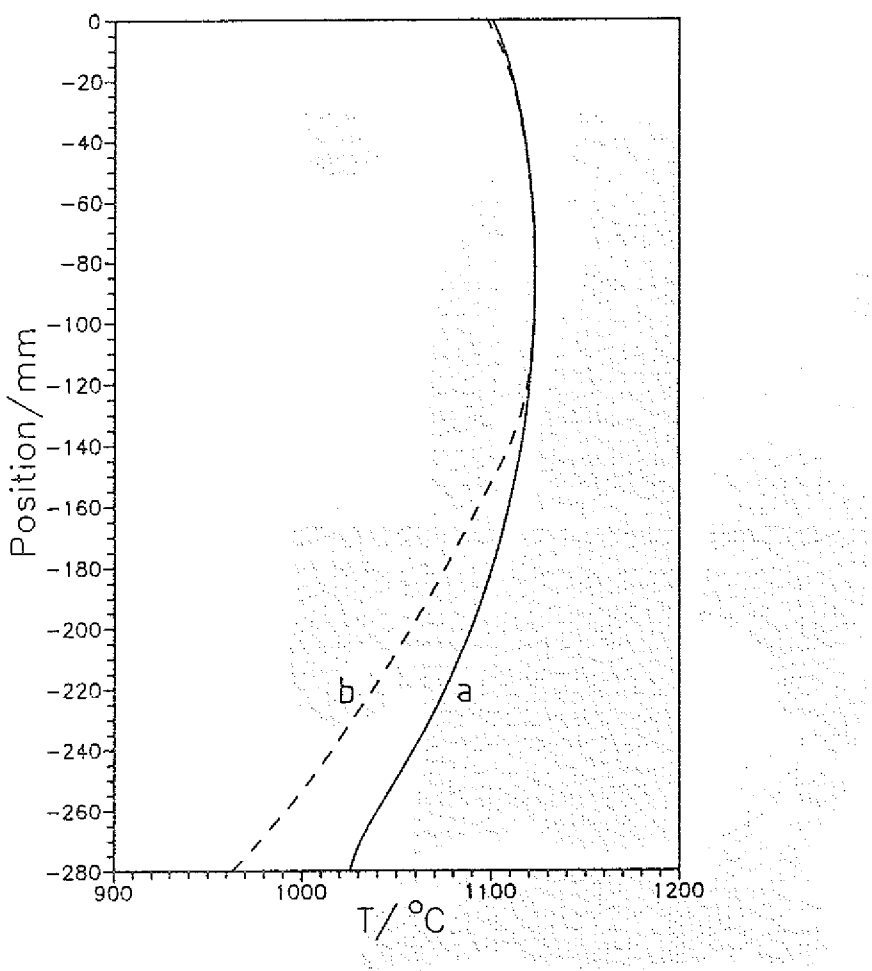


Abb. 3.4: Axiale Temperaturprofile: (a) Grundprofil, (b) profilierter Heizer

a) Grundprofil des Heizers

Das Grundprofil (Abb. 3.4) stellt den Temperaturverlauf in der Heizzone ohne jegliche Kühlung durch ein Kühlelement dar. Es ist gekennzeichnet durch einen gleichmäßigen Temperaturverlauf ($|\nabla T| \leq 10$ K/cm). An der Ober– und Unterseite der Heizzone nimmt die Temperatur ab. Diese Abnahme wurde verursacht durch die Öffnung in der Isolation an der Oberseite und durch die Wärmeleitung der Graphitbeine an der Unterseite. Da das Temperaturprofil an keiner Stelle einen akzeptablen Gradienten aufwies, war es für die Kristallzucht von GeSi–Legierungen nicht brauchbar.

b) Temperaturverlauf eines profilierten Heizers

Durch Profilierung, d.h. durch gezielte Widerstandsveränderung des Heizers, kann bewußt eine ungleichmäßige Wärmeerzeugung erreicht werden. Die Abbildung 3.5 zeigt den experimentellen Aufbau für diesen Versuch.

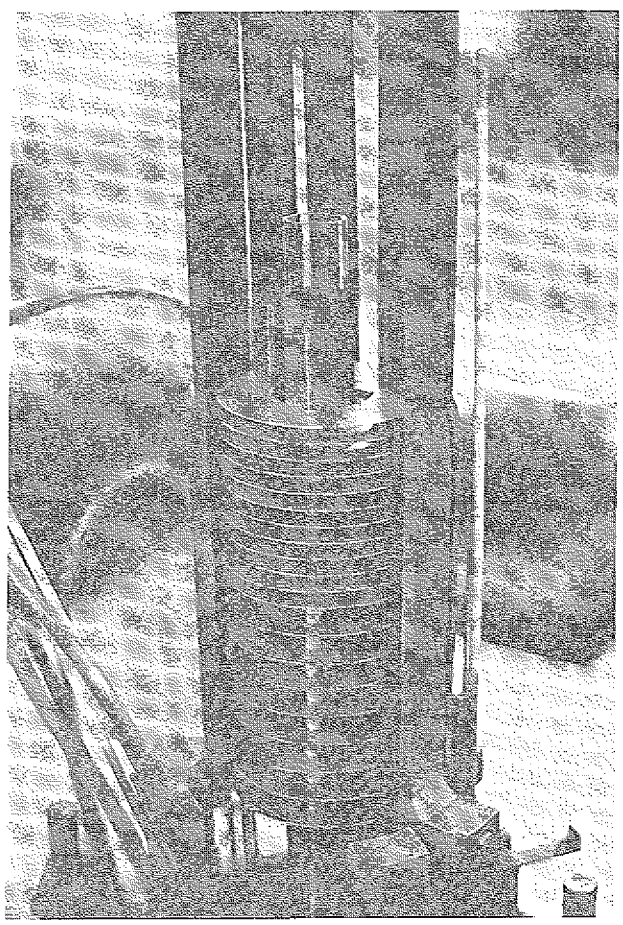


Abb. 3.5: Profilierter Heizer mit Strahlungsschilden

Deutlich ist der geringere Leitungsquerschnitt in der oberen Hälfte des Heizers zu erkennen. Das Widerstandsverhältnis war so ausgelegt, daß die Wärmeproduktion der oberen Hälfte einer Temperatur von 1100 °C, die der unteren Hälfte jedoch nur von 900 °C entsprach. Zur strahlungsmäßigen Entkopplung von heißer und kalter Zone war im unteren Teil des Heizers eine Kaskade von Strahlungsschilden angebracht.

Wie der Temperaturverlauf in Abbildung 3.4 zeigt, wurde zwar eine deutliche Reduzierung der Temperatur erreicht. Jedoch war der Temperaturgradient immer noch zu gering. Der Grund für diese "Verschmierung" des Temperaturprofils liegt in der hohen Wärmeleitfähigkeit von Kohlenstoff. Eine weitere Profilierung hätte wegen der geringen mechanischen Belastbarkeit zur Zerstörung des Heizers führen können.

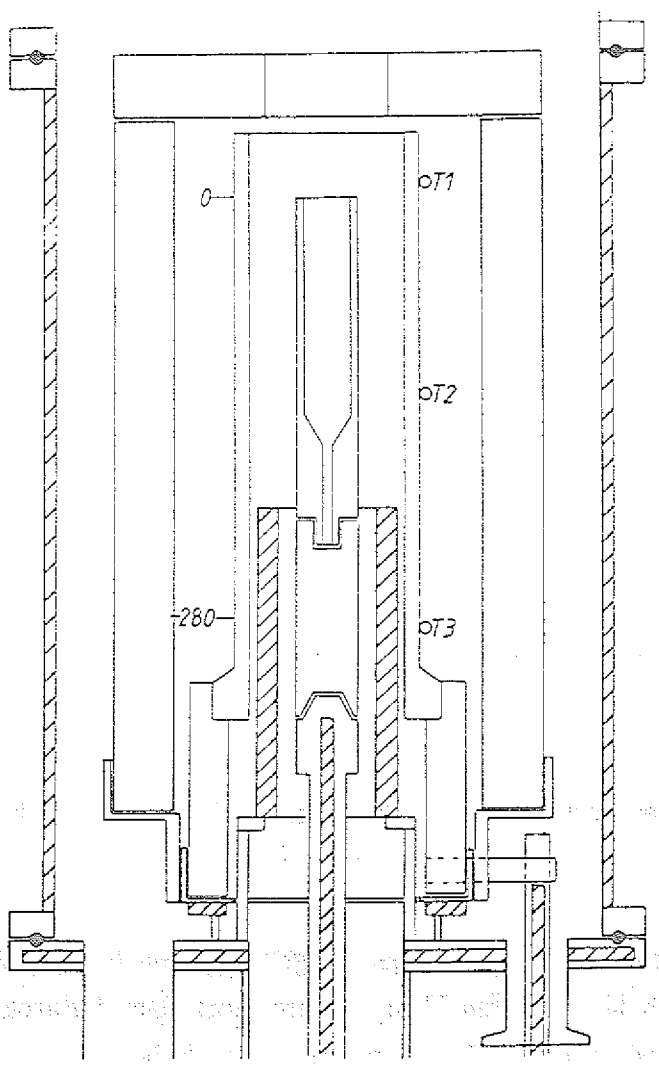


Abb. 3.6: Schematischer Ofenaufbau mit einem Kühlelement in der Heizzone

c) Temperaturprofil mit starker Kühlung

Durch den Einbau eines Kühlelementes wird der Wärmequelle des Heizers eine Wärmesenke gegenübergestellt, die den Temperaturverlauf stark beeinflußt. Wird die Wärmesenke direkt in die Nähe des Heizers gebracht (Abb. 3.6), kommt es zu einer starken Verbiegung des Temperaturverlaufs (Abb. 3.7).

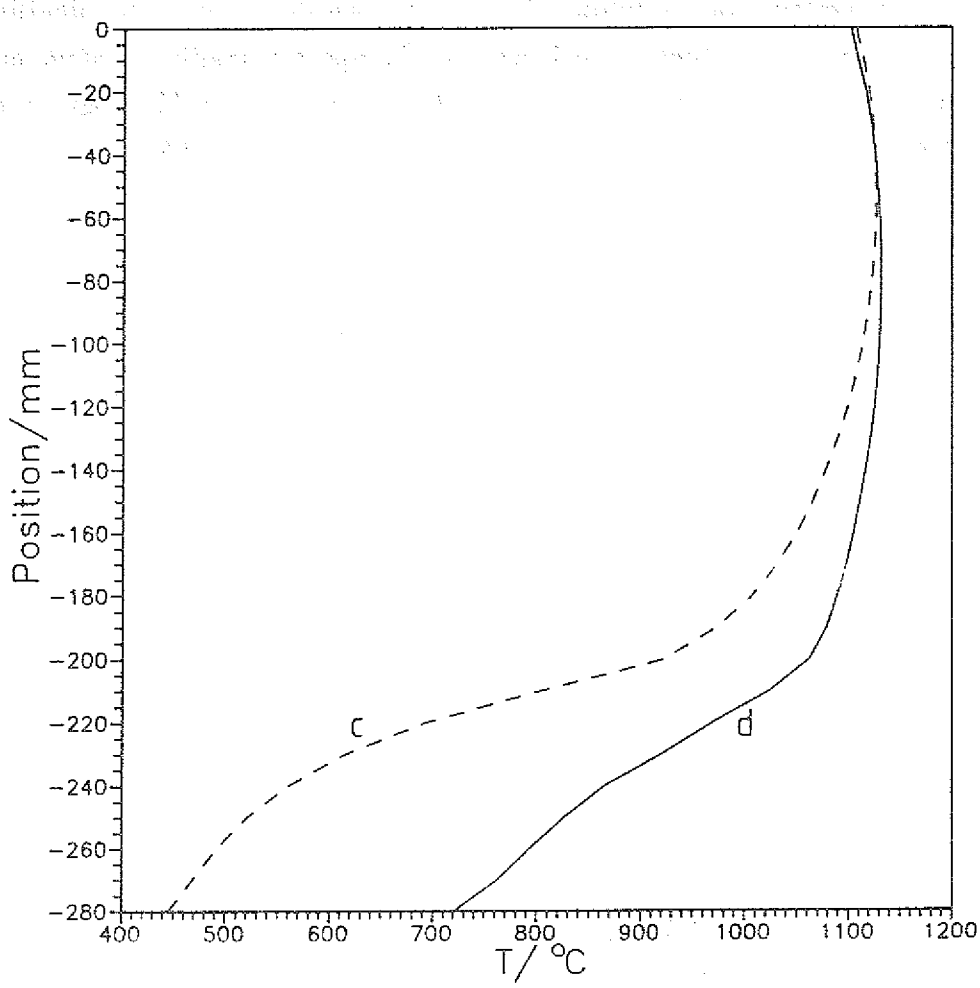


Abb. 3.7: Axialer Temperaturverlauf bei starker Kühlung (c) und bei gemäßigter Kühlung und Abschirmung (d)

Mit diesem Aufbau wurde ein hoher Temperaturgradient von bis zu 120 K/cm erreicht. Dieser setzte sich jedoch bis zu tiefen Temperaturen fort. Die dadurch hervorgerufenen thermomechanischen Spannungen führten im erstarrten Kristall zu großen Rissen. Des weiteren waren die mechanischen Belastungen für das Kühlelement so groß, daß die Lebensdauer nur ca. 100 Stunden betrug.

d) Temperaturprofil mit Kühlung und Abschirmung

Für die meisten Versuche wurde ein Aufbau verwendet, bei dem sich das Kühlelement unterhalb des Ofens, außerhalb des eigentlichen Heizbereiches, befand (Abb. 3.1). Über diesem befanden sich ein Stahlrohr und ein Stahlring. Sie dienten zur Abschirmung des Tiegels vor der Wärmestrahlung des Tiegels. Durch diesen Aufbau wurde ein Temperaturverlauf erreicht (Abb. 3.7), der durch zwei Bereiche charakterisiert ist. Im oberen Bereich (0 bis –200 mm) ändert sich die Temperatur nur wenig. Die Temperaturgradienten sind hier kleiner als 15 K/cm. Im unteren Bereich (–200 bis –280 mm) nimmt die Temperatur annähernd linear ab. Hier ist der mittlere Temperaturgradient etwa 45 K/cm. Dieser Temperaturverlauf stellt gewissermaßen einen Kompromiß dar zwischen dem Wunsch nach einem möglichst großen Temperturgradienten in der Schmelze und dem Wunsch nach konstanter Temperatur im erstarrten Material.

Mit diesem Temperaturprofil wurden die meisten Kristallzuchtversuche durchgeführt. Deshalb wurde hierfür der Temperaturverlauf an verschiedenen Positionen entlang der Ofendiagonalen gemessen (Abb. 3.8). Die Temperaturabweichung $\Delta T = T(r) - T(0)$ gibt ein gutes Bild über die Homogenität des Temperaturfeldes wieder. Wie aus Abb. 3.9 zu erkennen ist, sind die radialen Temperaturgradienten für $z > -180$ mm sehr gering ($\nabla T_r \approx 1$ K/cm). Im unteren Teil des Ofens macht sich der Einfluß der Abschirmung und der Kühlung bemerkbar ($z < -180$ mm). Durch diese wird sowohl die Form als auch der Abstand der Isothermen beeinflußt.

3.3 Regelungstechnische Komponenten

Bei der Auslegung von Regelungsanlagen muß nach zwei unterschiedlichen Anforderungen unterschieden werden /3.7/.

1. *Führungsverhalten*
   Beim Führungsverhalten ist die Regelung so zu optimieren, daß der Istwert möglichst nahe an einem sich ändernden Sollwert bleibt.

2. *Störungsverhalten*
   Beim Störverhalten ändert sich der Sollwert nicht. Die Regelung ist so zu optimieren, daß Störungen den Istwert möglichst wenig verändern.

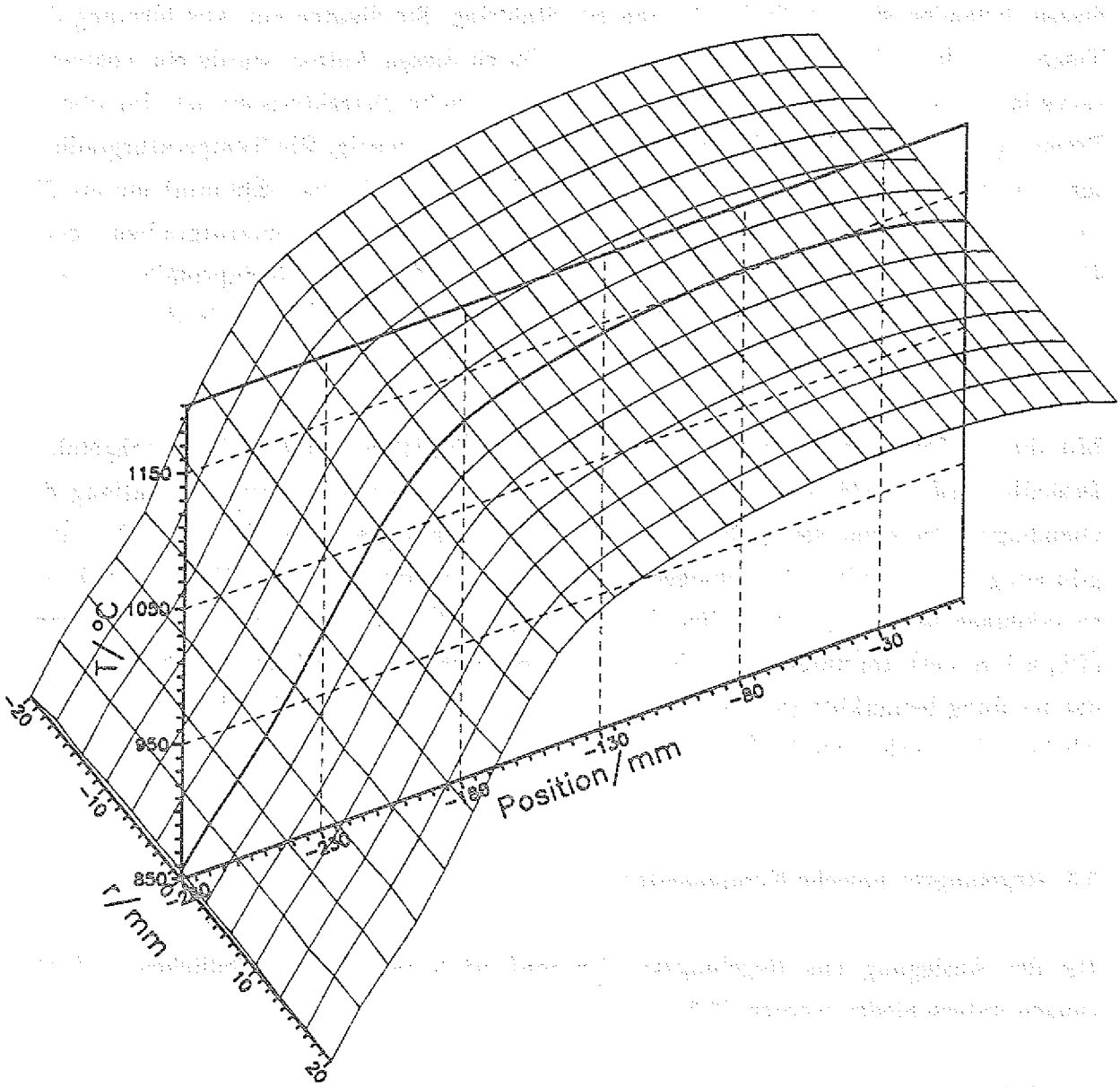


Abb. 3.8: Charakteristisches Temperaturfeld der Bridgman–Anlage

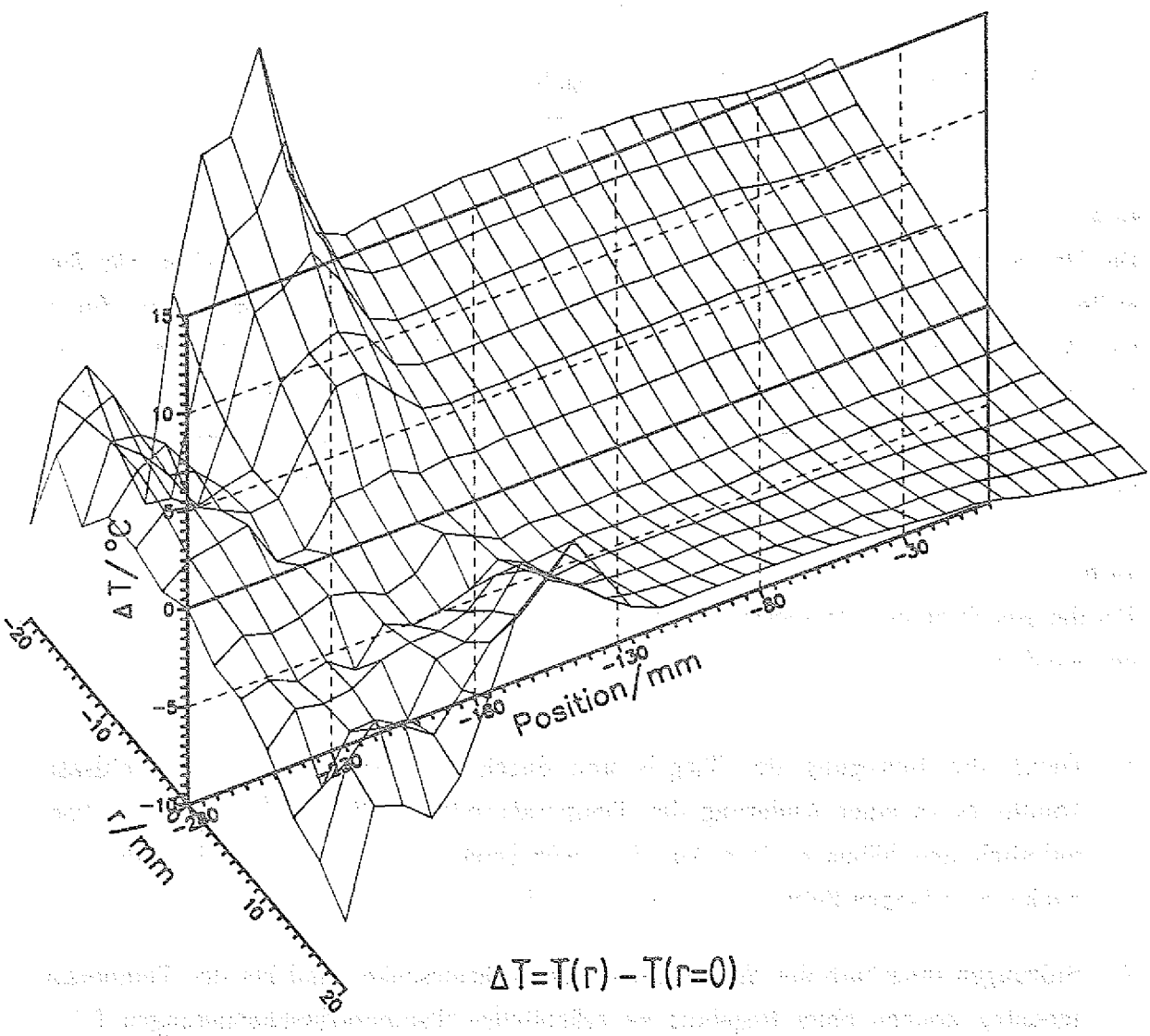


Abb. 3.9: Radiale Temperturabweichung des Temperaturfeldes

Beim Bridgman–Prozeß ist die zu regelnde Größe die Wachstumsgeschwindigkeit. Da die Position der Phasengrenze während des Wachstums nicht beobachtet werden konnte, war eine Regelungsoptimierung hinsichtlich des Führungsverhaltens unmöglich. In Bezug auf das Störungsverhalten wurde die Regelungsoptimierung zusätzlich dadurch erschwert, daß die Wachstumsgeschwindigkeit zusammengesetzt wurde aus:

a) der Verfahrgeschwindigkeit des Tiegels
b) der Bewegung der Phasengrenze im Temperaturfeld.

zu a:
Die Bewegung des Tiegels durch das Temperaturfeld des Ofens erfolgte über eine Ziehwelle, die durch Schrittmotoren bewegt wurde. Dabei sorgte ein Schwingquarz für die korrekte Einhaltung der Zeitintervalle zwischen den Einzelschritten des Motors. Die Frequenzstabilität von Schwingquarzen ist im allgemeinen so gut, daß auf eine Regelung verzichtet werden konnte. Dieses konnte auch durch die Experimente bestätigt werden, bei denen keine Abweichungen vom realen zum berechneten Verfahrweg auftraten.

zu b:
Bei der Regelung des Temperaturfeldes muß nach zwei Arten von Störungen unterschieden werden:

1. Durch die Bewegung des Tiegels und durch die fortschreitende Kristallisation kommt es zu einer Änderung des Temperaturprofils. Diese Störungen sind kontinuierlich und haben geringe Auswirkungen (hier: $|\dot{T}| = 10^{-5}$ K/s), so daß sie nur nach einem langen Zeitraum bemerkbar sind.

2. Störungen innerhalb der Wärmequelle, den Wärmesenken und bei der Temperaturmessung können ohne Regelung zu erheblichen Temperaturschwankungen führen. Die Maßnahmen zur Behebung dieser Störquellen werden im folgenden dargelegt.

Störungen in den Wärmequellen
Die Versorgungsspannung des Netzgerätes (230 V) war nicht konstant. Durch Laständerung des Stromnetzes kam es zu Spannungsschwankungen von über 5 V. Die daraus resultierenden Leistungsänderungen von 70 W pro Heizsegment könnten im Bereich der Arbeitstemperatur (1100 ^{0}C) zu Temperaturschwankungen von über 20 ^{0}C führen. Um

diesen Störungen möglichst frühzeitig entgegenzuwirken, wurden die Versorgungsspannungen der Heizer U_{Ist} mit den berechneten U_{Soll} verglichen (Abb. 3.10).

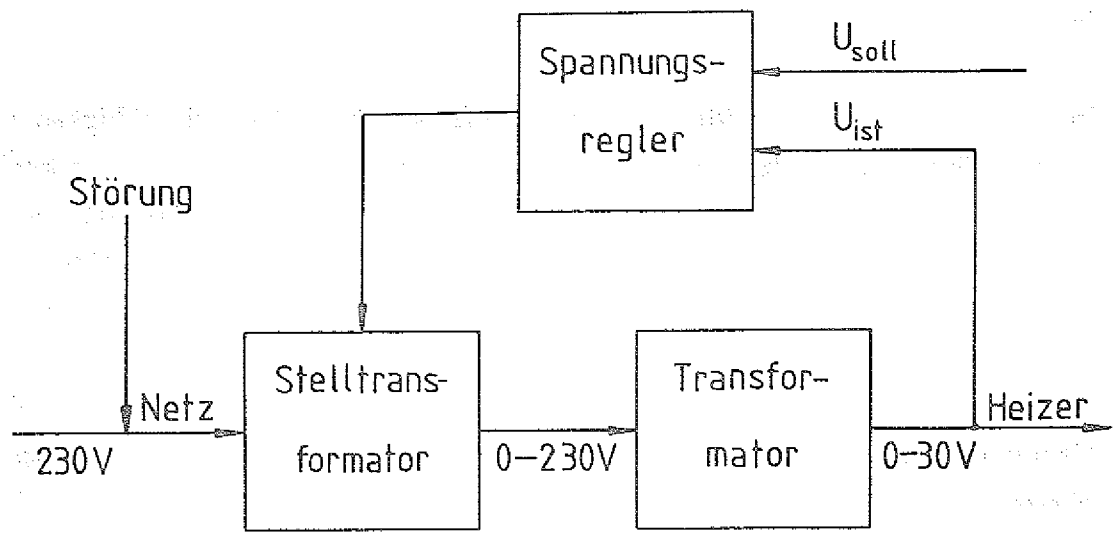


Abb. 3.10: Regelkreisschema für die Versorgungsspannung der Heizer

Eine Abweichung zwischen diesen beiden Werten konnte dann durch eine Änderung des Spannungsabgriffs am Stelltrafo behoben werden /3.8/.

Störungen in den Wärmesenken

Ebenso wie es zu Spannungsschwankungen im Stromnetz kam, traten auch Druckschwankungen in der Kühlwasserversorgung auf. Eine Druckregelung zur Aufrechterhaltung eines konstanten Kühlmittelflusses konnte nicht installiert werden. Jedoch wurden die Wärmesenken, die den größten Einfluß auf das Temperaturfeld hatten (Kühlelement, Grundring und Ziehwelle) durch einen Wasserkreislauf gespeist, der mit untersetztem Druck arbeitete.

Störungen und Fehler bei der Temperaturmessung

Die meisten Ursachen, die zu einer Temperaturschwankung führen, liegen im Bereich der Temperaturmessung. In der verwendeten Anlage geschah diese durch Platin–Rhodium Thermoelemente vom Typ EL 18. Diese wurden ausgewählt, da sie bis 1800 °C benutzt werden können. Des weiteren haben sie den Vorteil, daß sie im Temperaturbereich

von 0 – 50 °C praktisch keine Thermospannung liefern /3.9/. Dadurch konnte auf eine Fixpunktzelle und auf spezielle Ausgleichsleitungen verzichtet werden.

Will man mit Thermoelementen Temperaturen mit großer Genauigkeit messen, so sind einige Punkte zu beachten.

I. In den Thermoelementdrähten kommt es aufgrund ihrer Wärmeleitfähigkeit zu einem Wärmestrom entgegengesetzt zum Temperaturgradienten. Dadurch kühlt die Meßstelle gegenüber dem zu messenden Objekt ab. Dieser Fehler ist um so größer, je größer der Temperaturgradient in den Thermoelementdrähten ist /3.10/.

   Im experimentellen Aufbau wurde dieser Fehler dadurch minimiert, daß die Thermoelemente an der Heizeraußenseite entlang geführt wurden. Bei dieser Konstellation lag die beste thermische Ankopplung bei gleichzeitig minimalen Temperaturgradienten vor.

II. Schwankungen der Zusammensetzung und des Leitungsquerschnitts der Thermodrähte führen zu einem abweichenden Verhalten des realen Thermoelements vom idealen. Diese Abweichung macht sich dadurch bemerkbar, daß die gemessene Temperatur der Meßstelle vom Temperaturfeld abhängig ist, durch das die Thermodrähte verlaufen /3.11/. Für eine reproduzierbar genaue Temperaturmessung ist deshalb ein reproduzierbarer Temperaturverlauf erforderlich.

   Dieser Forderung wurde dadurch entsprochen, daß die Position der Regelthermoelemente während der gesamten Versuchsreihe nicht verändert wurde.

III. Durch Einstrahlung von elektromagnetischen Wechselfeldern in die Thermoelementdrähte und in die Signalleitungen können die Thermospannungen verfälscht werden. Als Störquellen kamen hier besonders die Stromversorgung für den Heizer (NF) und die Induktionsöfen (HF) der benachbarten Labore in Betracht. Eine weitere Störquelle kann durch Phasenanschnittssteuerung auftreten, da bei dieser Art der Leistungssteuerung ein breites Spektrum von elektromagnetischen Oberwellen erzeugt wird /3.12/.

Aus diesem Grund erfolgte die Leistungssteuerung über motorisch bewegte Stelltransformatoren. Zusätzlich wurden die Thermoelementsignale nur durch abgeschirmte Leitungen weitergeleitet.

Als weitere Störquellen bei der Temperaturmessung können Schwankungen der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit wirken. Sie führen zu falschen Ergebnissen in den Meßgeräten. Dieser Effekt ist aber vergleichsweise gering (Temperaturkoeffizient $\approx 10^{-5}\ K^{-1}$ /3.11/) und wurde deshalb nicht weiter korrigiert.

Durch die beschriebenen Maßnahmen und durch die auf Stabilität am Arbeitspunkt optimierte Regelung konnten die Temperaturschwankungen während einer Zeitdauer von 24 Stunden unter 0,1 °C gehalten werden bei einer Temperatur von 1100 °C. Bei den Kristallzuchtversuchen, die bis zu drei Wochen dauerten, lag die Temperaturstabilität bei ≈ 0,5 °C im gleichen Temperaturbereich. Wie man aus Abbildung 3.11 entnehmen kann, waren die Schwankungen in der Schmelze genauso groß wie außerhalb des Tiegels. Daraus muß geschlosssen werden, daß eine Dampfung durch die Schmelze nicht stattfand. Der synchrone Temperaturverlauf der beiden Thermoelemente beweist gleichzeitig, daß die Temperaturschwankungen real vorhanden und nicht durch Fehler in der Meßtechnik bedingt waren. Der stufige Temperaturverlauf im oberen Diagramm resultierte aus der geringeren Auflösung des Meßgerätes.

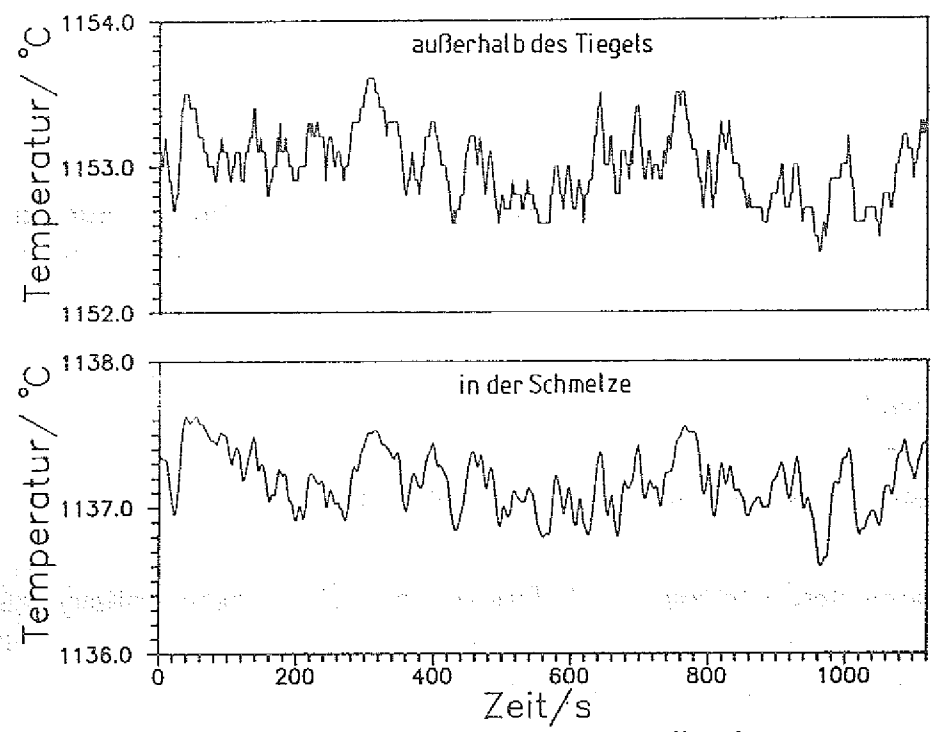


Abb. 3.11: Temperaturschwankungen bei der Kristallzucht

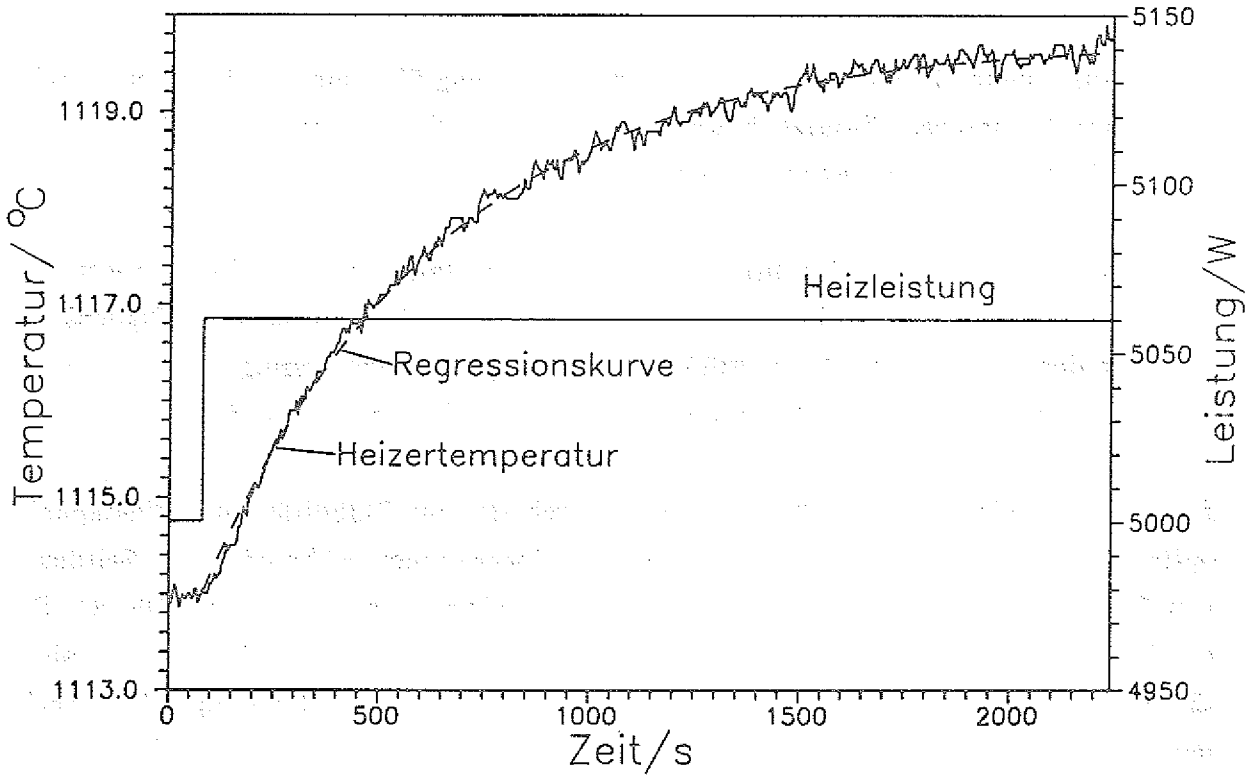


Abb. 3.12: Temperatur–Zeit Charakteristik der Bridgman–Anlage bei 1115 °C

Für die Optimierung der Regelung, die als PI–Regler arbeitete, wurde die zeitliche Änderung der Ofentemperatur aufgezeichnet. Der Temperaturverlauf wurde dann durch ein Programm /3.14/ an die Regressionskurve

$$T(t) = T_0 + \Delta T \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$

angepaßt (Abb. 3.12). Der daraus erhaltene Wert für die Zeitkonstante τ ging in die Regelung als Nachstellzeit T_N ein. Die besten Reglereinstellungen wurden mit folgenden Werten erzielt:

Temperatur T:	1130 °C
Nachstellzeit T_N:	700 s
Proportionalverstärkung K_P:	30 W/K

Eine adaptive Parametereinstellung für Sollwertrampen (Führungsverhalten) wurde nicht in das Regelprogramm installiert. Die erreichte Regelgenauigkeit genügte auch unter diesen Betriebsbedingungen vollkommen den Erfordernissen.

3.4 Wärmetransport in der Bridgman–Anlage

Zur Überprüfung der Einflüsse der verschiedenen Wärmesenken auf das Temperaturfeld des Heizers wurden während eines Versuchs die Kühlwasserein– und auslauftemperaturen gemessen. Untersucht wurden folgende Wärmesenken:

1. der Grundring des Heizers
2. das Kühlelement
3. die Ziehwelle
4. der Vakuumkessel

Nach dem Versuch wurde die Durchflußmenge der einzelnen Kühlkreisläufe gemessen. Aus apparativen Gründen waren die Kreisläufe 1 und 2 in Serie geschaltet. Die Durchflußmengen betrugen für Kreislauf

1 u. 2:	3,15 l/min,
3:	6,7 l/min,
4:	3,7 l/min.

Die Leistungsaufnahmen der verschiedenen Kühlkreisläufe sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Sie wurden berechnet nach

$$P_W = j \cdot \Delta T \cdot c_W$$

j: Durchflußmenge [g/s]
ΔT:Temperaturdifferenz [K]
c_W: Wärmekapazität des Wassers $= 4{,}18 \frac{J}{g \cdot K}$

Die elektrischen Leistungen P_{EL} wurden berechnet aus den primärseitigen Strom– und Spannungswerten des Netzgerätes. Darin liegt auch schon eine Ursache für die Differenz $\Delta P = P_{EL} - P_W$, da die Verlustleistung in den Transformatoren nicht berückichtigt werden konnte. Weitere nicht erfaßten Leistungsaufnahmen resultieren aus der Kühlung der Kupferelektroden und der Bodenplatte.

Temp. [°C]	$P_W(1+2)$ [W]	$P_W(3)$ [W]	$P_W(4)$ [W]	ΣP_W [W]	P_{EL} [W]	ΔP [W]
1242	3555	280	2294	6129	6585	456
1176	3028	233	1959	4220	5820	600
1114	2589	186	1649	4424	5073	649
1026	2019	140	1443	3602	4155	553
941	1558	94	1185	2837	3336	499
820	1053	47	799	1899	2505	606

Tabelle 3.1 Leistungsaufnahme (P_W) und Leistungsproduktion (P_{EL}) der Bridgman–Anlage

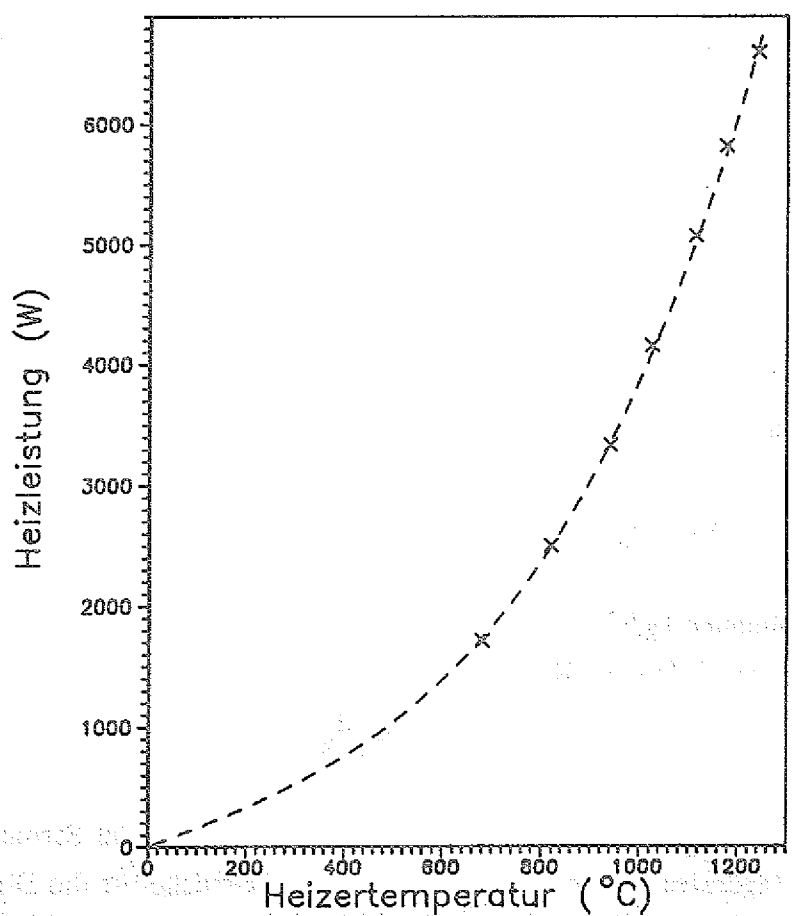


Abb. 3.13: Leistungs–Temperatur Charakteristik der Bridgman–Anlage

Eine weitere Information über die Wärmebilanz erhält man, wenn man die Heizleistung P_{EL} über die Gleichgewichtstemperatur T aufträgt (Abb. 3.13). Die Meßpunkte lassen sich dabei gut durch eine Parabel 4. Ordnung anpassen.

$$P_{EL} = 1{,}425 \frac{W}{^0C} \cdot T + 9{,}15 \cdot 10^{-10} \frac{W}{^0C^4} \cdot (T + 273)^4$$

Der lineare Term der Gleichung beschreibt dabei den Wärmetransport durch Wärmeleitung, der T^4–Term den durch Wärmestrahlung. In die Koeffizienten gehen sowohl die physikalischen Größen (Wärmeleitfähigkeit, Absorptions– und Emissionskoeffizienten) als auch die apparative Geometrie ein. Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich auch die maximale Arbeitstemperatur der Anlage berechnen. Sie beträgt:

$$T_{max} \geq 2150\ ^0C$$

Da die leitungsbedingten Wärmeverluste des Heizers nur auf die Kühlung des Grundringes und der Elektroden zurückzuführen waren, kann jetzt eine detaillierte Wärmebilanz erstellt werden. Für die Gleichgewichtstemperatur von 1176 ^{0}C erhält man:

elektrische Leistung:	5820 W	
Transformationsverluste:	–200 W	
Heizleistung:	5620 W	
Leistungsaufnahme durch:		
– den Vakuumkessel:	1960 W	≙ 35 %
– den Kühlring:	1552 W	≙ 28 %
– den Grundring:	1476 W	≙ 26 %
– die Ziehwelle:	233 W	≙ 4 %
– die Elektrodenkühlung:	200 W	≙ 3,5 %
– die Bodenplatte:	200 W	≙ 3,5 %

Als Ergebnis dieser Untersuchung bleibt festzuhalten:

1. Der größte Anteil der produzierten Wärme wurde über die Kühlung des Vakuumkessels abgeleitet.

2. Den weitaus größten Einfluß auf das Temperaturfeld des Heizers hatten das Kühlelement und der Grundring, da sie sich am nächsten zum Heizer befanden und da ihre gesamte Leistungsaufnahme mehr als 50 % der produzierten Wärme entsprach.

3. Der Wärmestrom vom Tiegel in die Ziehwelle ist vergleichsweise gering. Dieses liegt einerseits an der spezifischen Tiegelform. Andererseits wird ein Großteil der durch den Tiegel transportierten Wärme bereits über Strahlung an das Kühlelement abgegeben.

4. Präparations– und Verfahrenstechnik bei der Kristallzucht

4.1 Herstellung von Vorlegierungen

Für die Experimente wurden zunächst GeSi–Vorlegierungen hergestellt. Sie sollten eine gleichmäßige Vorverteilung der Komponenten für die eigentlichen Kristallzuchtversuche bewirken.

Als Ausgangsmaterial für alle Proben dienten Germaniumbarren (Otawi–Minen) mit der Reinheitsangabe 50 $\Omega \cdot$cm. Diese für Halbleitermaterialien übliche Bezeichnung entsprach einer Reinheit der Qualität 5 N /4.1/. Als Ausgangsmaterial für Silizium wurden polykristalline Stücke (Wacker–Chemitronic) mit der Reinheit 6 N verwendet.

Nach dem Portionieren und Chargieren wurden die Materialien zunächst durch Ätzen gereinigt. Germanium wurde in einer Lösung bestehend aus 90 ml HNO_3 (65 %) und 10 ml HF (40 %) geätzt. Die Siliziumstücke wurden mittels CP4 (50 ml HNO_3 (65 %), 30 ml HF (40 %), 30 ml CH_3COOH (100 %) /4.2/) gereinigt. Nach 3 – 4 Spülvorgängen in destilliertem und tridestilliertem Wasser wurde das Material in einem Ofen bei 80 – 120 ^{0}C getrocknet.

Für den Schmelzvorgang wurde das so präparierte Material in einen gereinigten Quarzbecher eingefüllt. Da das Halbleitermaterial schlecht an die induktive Heizung des Ofens (15 kHz) ankoppelte, wurde der Becher in einen Graphitsuszeptor eingebettet. Die dort induzierte Wärme wurde über Wärmeleitung an das Material weitergegeben. Nach ca. 2 Stunden im aufgeschmolzenen Zustand wurde dann durch abrupte Leistungsreduzierung der Erstarrungsprozeß eingeleitet.

Die Abbildung 4.1 zeigt den Querschliff einer so hergestellten Vorlegierung.

Deutlich sind nadelförmige Ausscheidungen zu erkennen. EDX–Analysen und metallographische Untersuchungen zeigten an, daß diese Bereiche eine erheblich höhere Si–Konzentration hatten als die sie umgebenden hellen Bereiche.

Beispiel: Zusammensetzung: $Ge_{0,9}Si_{0,1}$
dunkle Ausscheidungen: 30 – 40 % Si in Ge
heller Bereich: 0 – 5 % Si in Ge

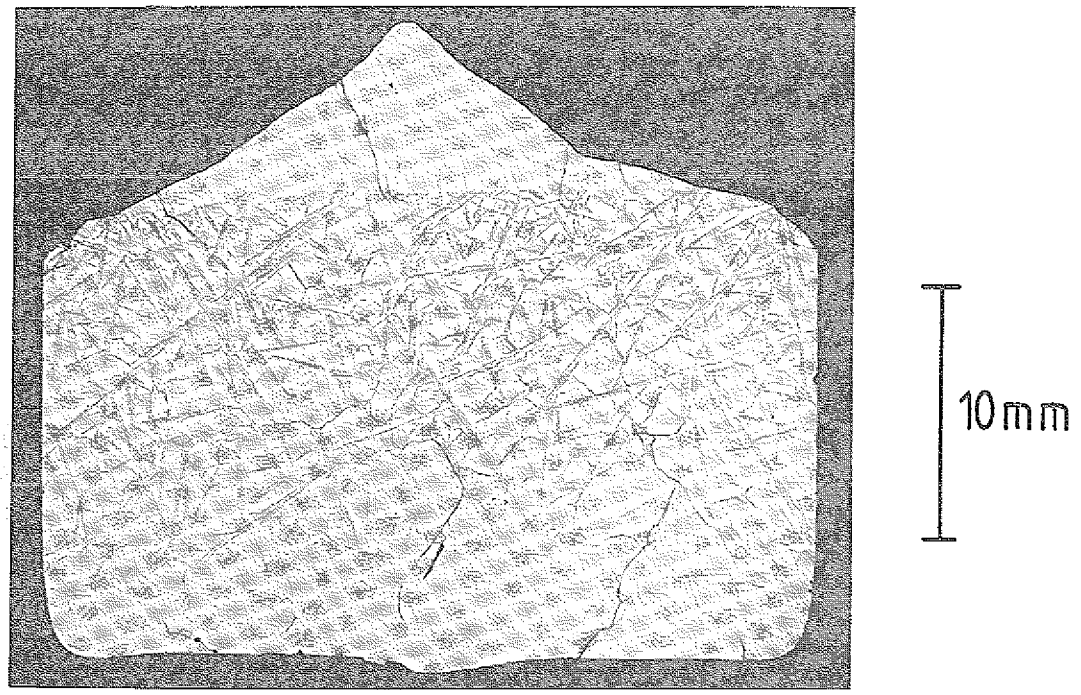


Abb. 4.1: Vorlegierung für Kristallzuchtversuche

Ein weiteres Charakteristikum aller Vorlegierungen waren auch die kegelförmigen Spitzen der Proben. Da sie am Ende des Erstarrungsprozesses entstanden, bestanden sie fast ausschließlich aus Germanium.

Die so hergestellten Vorlegierungen wurden dann in 4, etwa gleichgroße, Stücke zersägt. Anschließend wurden sie nochmals in CP4 gereinigt. Nach Spülung und Trocknung konnten die Stücke in die vorbereiteten Tiegel eingefüllt werden.

4.2 Die Tiegelpräparation

Die Auswahl des richtigen Tiegelmaterials ist eines der größten Probleme beim Bridgman–Verfahren. Das Material muß den geforderten Temperaturen standhalten, wobei es nicht mit der Schmelze und dem Kristall reagieren sollte. Außerdem sollte es zu keiner Verunreinigung des Kristalls führen. Häufig verwendete Tiegelmaterialien sind:

- hochschmelzende Metalle, z.B. W, Mo, Ta
- Oxidkeramiken, z. B. Al_2O_3, ZrO, BeO
- Graphit
- Quarzglas
- Bornitrid

Für die hier durchgeführten Versuche wurde Quarzglas (Typ: HSQ, Fa. Heraeus) verwendet, weil es

1. nicht mit Germanium und nur schwach mit Silizium reagiert,
2. gut bearbeitbar ist, so daß spezielle Tiegelformen gebaut werden konnten,
3. relativ preiswert ist.

Aber auch die unangenehmen Seiten von Quarzglas wie Sprödigkeit und Rekristallisation sollen hier erwähnt werden.

Für die Kristallzucht wurden die Tiegel nach dem gleichen Verfahren präpariert, das auch bei der GaAs–Kristallzucht verwendet wird /4.3/.

Zunächst wurde die Innenseite des Tiegels durch Sandstrahlen aufgerauht. Nach Spülvorgängen wurde der Tiegel dann einen Tag lang in Königswasser (3 Teile HNO_3, 1 Teil HCl) geätzt. Anschließend wurde der Quarztiegel wieder mehrfach in destilliertem und tridestilliertem Wasser gespült. Zum Schluß wurde er im Ofen getrocknet. In die so präparierten Tiegel konnten dann die vorlegierten Probestücke eingefüllt werden.

Für die Kristallzuchtversuche wurde zunächst mit offenen Quarztiegeln gearbeitet. Diese Vorgehensweise war jedoch mit einigen Problemen verbunden. Es kam zu Ablagerungen von Germanium und Silizium auf den gekühlten Teilen der Anlage, insbesondere auf dem Schauglas. Auch konnte eine Verunreinigung der Schmelze durch Kohlenstoff und Kupfer, bedingt durch den Graphitheizer und die Elektroden, nicht ausgeschlossen werden. Das hauptsächliche Problem lag aber in der engen Verbindung, die der Kristall mit dem Quarztiegel einging. Chen, Guo und Huang /4.4/ erklären das Zustandekommen dieser Verbindung damit, daß es während der Kristallzucht zu einer Reaktion von Silizium mit Quarz zu SiO kommt.

$$Si + SiO_2 \rightarrow 2\ SiO\ (g)$$

Das gasförmige SiO kann durch den offenen Tiegel entweichen und an der kalten Kesselwand kondensieren. Dadurch wird die Reaktion aufrecht erhalten und es kommt zu einer Aufrauhung der Tiegeloberfläche im Kontaktbereich mit der Schmelze. Beim Erstarren dieser kommt es dann zu einer Verzahnung von Kristall und Tiegel.

Eine einfache Möglichkeit, den Tiegelabbau zu stoppen, ergibt sich aus dem Verschluß des Quarztiegels. Dadurch baut sich ein SiO–Gleichgewichtsdruck auf und die Reaktion kommt zum Stillstand.

Aus diesem Grund wurden nach der Erprobungsphase der Anlage alle Versuche mit geschlossenen Quarzampullen durchgeführt. Zusätzlich wurden die Ampullen evakuiert ($P \approx 10^{-4}$ mbar). Durch diese Maßnahmen konnte gleichzeitig eine Verunreinigung des Kristalls durch die Umgebungsatmosphäre verhindert werden.

Als Schutzmaßnahme für den Fall von Glasbruch und als Stütze für die Quarzampulle wurde diese in einen Graphittiegel eingebracht. Da Graphit eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt, die zur Einebnung des Temperaturgradienten führt, war die Wandstärke dieses Tiegels auf das mechanisch notwendige Minimum (1 mm) reduziert. Die Gesamtkonzeption des Tiegelaufbaus ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

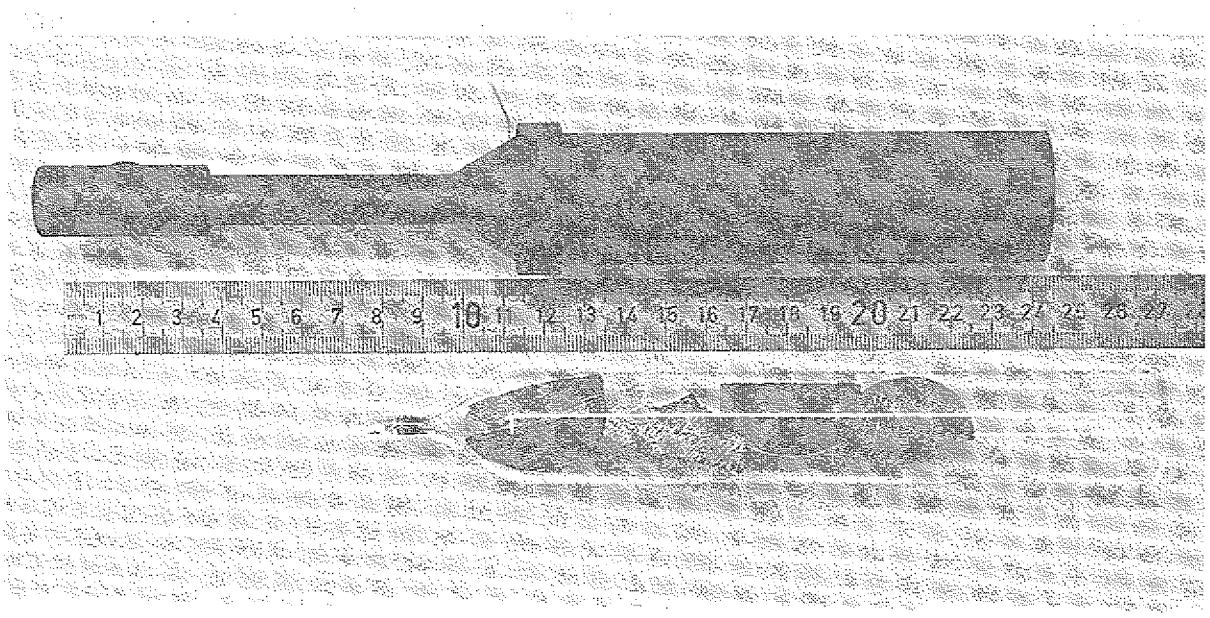


Abb. 4.2: Verwendetes Tiegelkonzept aus Quarzampulle und Graphittiegel

Eine weitere Technik zur Vermeidung von Kontakten zwischen Tiegel und Schmelze ist aus der GaAs–Kristallzucht bekannt. Dort werden Schmelze und wachsender Kristall von einer dünnen, flüssigen Schicht aus B_2O_3 umgeben, die den direkten Kontakt mit dem Tiegel verhindert /4.5/. Da die Schmelztemperatur von GaAs (1240 ^{0}C) mit dem hier verwendeten Temperaturbereich vergleichbar war und da die Dichten der beiden

Materialien auch ähnlich sind (GaAs: 5,31 g/cm³, $Ge_{0,9}Si_{0,1}$: 5,0 g/cm³), lag eine Übertragung dieser Technik auf die GeSi–Kristallzucht nahe. Es zeigte sich jedoch, daß sich das Boroxid beim Erstarrungsvorgang an den Korngrenzen anlagerte. Beim Herauslösen des Kristalls aus dem Tiegel wurde dann der Kristall durch die Volumenzunahme des Boroxids zerstört.

4.3 Kristallzuchtexperimente

Die Kristallzuchtexperimente waren in zwei Abschnitte unterteilt.

Im ersten Abschnitt sollten zunächst anlagenspezifische Erfahrungswerte gesammelt werden. Gleichzeitig sollte der Wachstumsprozeß von GeSi–Kristallen untersucht werden. Dabei standen verfahrenstechnische Fragen nach der Ziehgeschwindigkeit, dem Temperaturverlauf, der Temperaturführung sowie der Tiegelrotation im Vordergrund.

Im zweiten Abschnitt waren die Experimente ausgelegt auf eine Verbesserung der Kristallqualität hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Kristallographie. Als zusätzliches Untersuchungsverfahren wurde bei einigen Versuchen die Phasengrenze markiert.

4.3.1 Die Ziehgeschwindigkeit

Wie aus früheren Arbeiten im Bereich Germanium–Silizium bekannt ist, muß bei der Kristallzucht von GeSi–Legierungen sehr langsam erstarrt werden, um homogene Kristalle zu erhalten.

Tabelle 4.1

Autor	v_{max}[mm/h]	x_{Si}	D_{Si}[cm²/s]	∇T_l[K/cm]
Dismukes und Ekstrom /4.6/	2,2	10 %	$1,3 \cdot 10^{-4}$	50
Dietz und Herrmann /4.7/	< 0,5	?	?	?
Rouzaud, Camel, Favier /1.13/	< 3,0	5 %	$3 \cdot 10^{-4}$	50
Dismukes und Yim /2.19/	2,0	10 %	$8,4 \cdot 10^{-5}$	50
Dahlen /1.14/	0,8	10 %	$1,3 \cdot 10^{-4}$	50

Da die Werte für die maximale Wachstumsgeschwindigkeit stark voneinander abweichen und die Autoren andere Versuchsaufbauten als den hier benutzten verwendeten, konnten ihre Ergebnisse nur als Richtwerte für die Ziehgeschwindigkeit dienen. Auch die Autoren, die als einzige ein einkristallines Wachstum von GeSi–Kristallen im betrachteten Bereich beschreiben /4.8, 4.9/, liefern keine verwendbare Information über die Ziehgeschwindigkeit, da sie dafür ein spezielles Czochralski–Verfahren verwendet haben.

Die Ziehgeschwindigkeit wurde deshalb so gewählt, daß sie unterhalb der kritischen Wachstumsgeschwindigkeit lag. Dabei wurden folgende Werte zugrunde gelegt:

Für $Ge_{0,85}Si_{0,15}$

$$D_{Si} = 1 \cdot 10^{-4}\ cm^2/s$$
$$\nabla T_l = 35\ K/cm$$
$$m = 13{,}5\ K/at.\%$$
$$k_o = 5{,}25.$$

Mit

$$v_{kritisch} = D \cdot \nabla T_l \cdot \frac{k_o}{m \cdot c_o \cdot (1-k_o)}$$

ergibt sich als kritische Wachstumsgeschwindigkeit:

$$v_{kritisch} = 0{,}77\ mm/h.$$

Da alle Zahlenwerte nicht genau bekannt waren, wurden die meisten Versuche mit einer reduzierten Ziehgeschwindigkeit von 0,6 mm/h durchgeführt. Während der Versuchsreihe zeigte sich, daß in diesen Kristallen kein stationäres Wachstum mit $k_{eff} = 1$ erreicht wurde. Deshalb und zur Untersuchung des Einflusses der Wachstumsgeschwindigkeit auf die Homogenität der Kristalle wurden auch Versuche mit Ziehgeschwindigkeiten bis 1,8 mm/h durchgeführt.

4.3.2 Die Temperaturführung

Ein Problempunkt bei allen Kristallzuchtversuchen lag in dem Auftreten von Rissen. Diese Erscheinung hatte zwei Ursachen. Die erste Ursache, eine Verbindung zwischen Tiegel und Kristall, konnte durch eine geänderte Tiegelkonstruktion (siehe 4.2) weit-

gehend beseitigt werden. Die zweite Ursache beruhte auf thermomechanischen Spannungen, die beim Abkühlvorgang im Kristall hervorgerufen wurden.

Zur Reduzierung der Rißbildung wurde deshalb nach Beendigung des Erstarrungsvorgangs die Ofentemperatur langsam abgesenkt ($\dot{T} = 10 - 15\ ^0C/h$). Zusätzlich wurde bei einigen Versuchen der Kristall wieder in den oberen Teil des Ofens gefahren. Dort waren nur geringe Temperaturgradienten vorhanden, so daß eine gleichmäßige Abkühlung erfolgen konnte.

All diese und weitere Maßnahmen (siehe Abschnitt 5.1) hatten jedoch nur beschränkten Erfolg. So konnte die Rissbildung nur reduziert, aber nie völlig beseitigt werden.

4.3.3 Die Tiegelrotation

Bei Kristallzuchtprozessen wird das Mittel der Tiegelrotation zur Symmetrisierung des Temperaturfeldes und zur Induzierung von Strömungen, insbesondere beim Czochralski–Verfahren, angewandt.

Im verwendeten Temperaturbereich zeigte das Temperaturfeld des Ofens eine homogene Temperaturverteilung (Abb. 3.8). Signifikante radiale oder angulare Temperaturunterschiede waren nicht feststellbar (Abb. 3.9). Eine Tiegelrotation zwecks Symmetrisierung war nicht notwendig. Dieses wurde auch durch Versuche bestätigt, bei denen bewußt eine Temperaturasymmetrie eingestellt wurde. Eine veränderte Form der Phasengrenzenmarkierung gegenüber "symmetrisch" gezogenen Kristallen konnte nicht festgestellt werden. Des weiteren sollten in den meisten Kristallzuchtversuchen der Materietransport in der Schmelze nicht durch zusätzliche aufgeprägte Strömungen gestört werden.

Nur im zweiten Abschnitt wurden einige Versuche mit Tiegelrotation durchgeführt. Ein Unterschied in der Kristallqualität war nicht erkennbar.

4.4 Phasengrenzenmarkierung

Einen guten Einblick in das mikroskopische Kristallwachstum bekommt man durch die Markierung der Phasengrenze. Aus dem Abstand dieser Markierungen läßt sich die effektive Wachstumsgeschwindigkeit berechnen. Die Form der Markierungen liefert

Informationen über die chemische Homogenität und über den Wärmetransport in der Schmelze.

Um den Verlauf der Phasengrenze zu markieren, sind verschiedene Techniken bekannt.

Strompulstechnik

Bei der Strompulstechnik wird der Peltier–Effekt an der Grenzfläche Kristall–Schmelze ausgenutzt /4.10, 4.11/. Durch einen Strompuls wird dort eine zusätzliche Wärme produziert, die zu einem stückweisen Rückschmelzen des Kristalls führt. Dadurch wird die Schmelzenzusammensetzung vor der Phasengrenze geändert. Diese Änderung führt beim Wiedererstarren zu einem Wachstumsstreifen. Für die Ermittlung der Wachstumsgeschwindigkeit werden die Strompulse in regelmäßigen Zeitabständen wiederholt.

Beschleunigte Tiegelrotation

Durch häufige Änderungen der Umdrehungsrichtung und der Umdrehungsgeschwindigkeit des Tiegels wird das Konzentrationsprofil vor der Phasengrenze verändert /4.12, 4.13/. Wird nach dieser Maßnahme der normale Wachstumsprozeß fortgesetzt, wächst der Kristall mit einer geänderten Zusammensetzung weiter.

Rückschmelzen durch Tiegelbewegung

Der gleiche Effekt wie bei der beschleunigten Tiegelrotation des Kristalls kann auch durch Anhalten des Wachstumsprozesses oder durch stückweises Rückschmelzen erreicht werden.

Da für die Strompulstechnik hohe Stromdichten ($j > 5\ A/cm^2$) erforderlich sind und da die Installation der Elektroden aufgrund der geschlossenen Quarzampulle sehr aufwendig gewesen wäre, wurde mit dieser Technik nicht gearbeitet. Die anderen Verfahren führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen. Als weitere Nachteile erwiesen sich der hohe Zeitaufwand und die nicht vorhandene Möglichkeit des automatischen Ablaufs. Aus diesen Gründen wurde deshalb bei den durchgeführten Versuchen die Phasengrenze durch Leistungspulse markiert.

Phasengrenzenmarkierung durch Leistungspulse

Für dieses Verfahren wurde in das Steuerungsprogramm der Ofensteuerung ein Untermenü integriert. Beim Aufruf dieses Menüs wurde dann in regelmäßigen Zeitabständen die Heizleistung um einen bestimmten Betrag erhöht. Dabei waren der Abstand zwi-

schen den Leistungspulsen sowie die Pulshöhe und –länge frei wählbar. Die Abbildung 4.4 zeigt die Auswirkungen dieser Leistungspulse auf die Temperatur an einem Meßpunkt in der Schmelze.

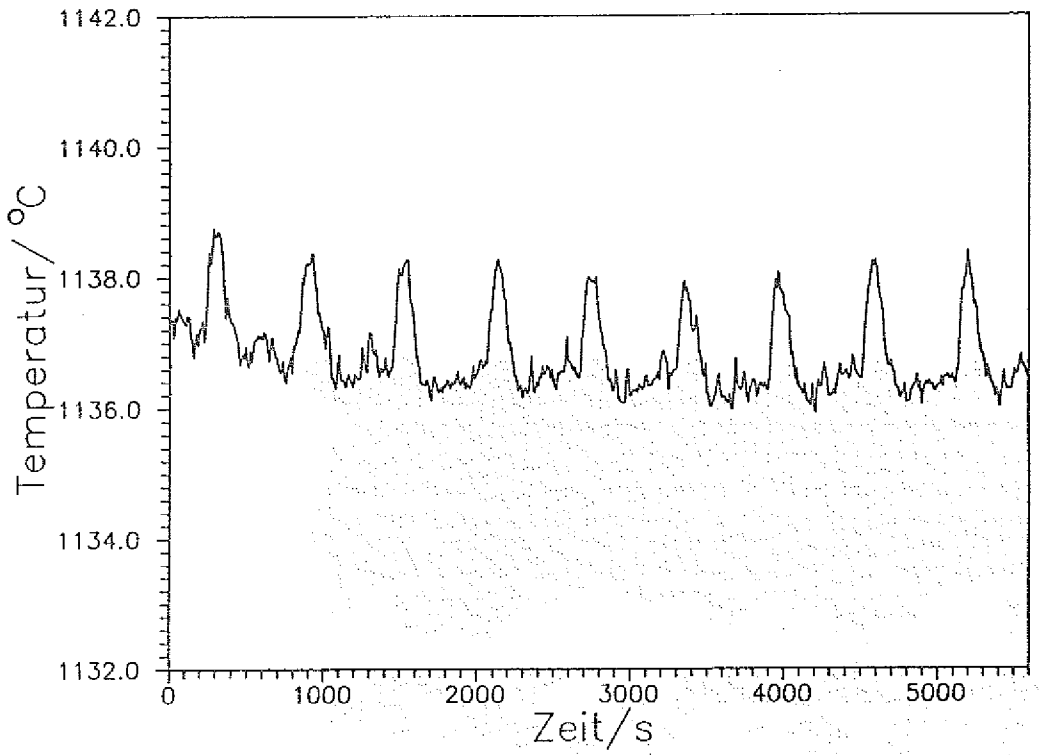


Abb. 4.4: Temperaturoszillation in der Schmelze, die durch Leistungspulse hervorgerufen wurde

Setzt man die Temperaturerhöhung von 2 °C in der Schmelze in Verhältnis zum Temperaturgradienten an der Phasengrenze $\nabla T_l \approx 35$ °C/cm, so folgt daraus eine Rückschmelzlänge von $l = 0{,}57$ mm. Diese Länge ist in etwa genauso groß wie die Länge, die der Kristall in einer Stunde wächst ($v = 0{,}6$ mm/h, $k_{eff} = 1$). Aus diesem Vergleich kann man deutlich den massiven Einfluß der Leistungspulse auf das mikroskopische Kristallwachstum erkennen.

Die Vorteile dieses Verfahrens zur Phasengrenzenmarkierung sind:

1. kein apparativer Aufwand
2. keine Beschränkung in Bezug auf den Kristalldurchmesser und die Tiegelkonstruktion
3. keine Verunreinigung durch Elektroden.

Die einzige Einschränkung dieser Technik liegt in der Grenzfrequenz der Pulsfolge. Diese wird durch die Regelcharakteristik und durch die Wärmekapazität der Anlage gegeben. Beim vorliegenden Aufbau lag sie bei:

$$\nu_{max} \approx 10 \text{ Pulse/h}$$

Die beste Methode zur Darstellung der Phasengrenzenmarkierung bietet die Metallographie (siehe Abschnitt 5.1). Nur wenn die Schwankungen sehr groß sind, lassen sie sich auch durch einen EDX–Linescan im Rasterelektronenmikroskop darstellen (Abb. 4.5).

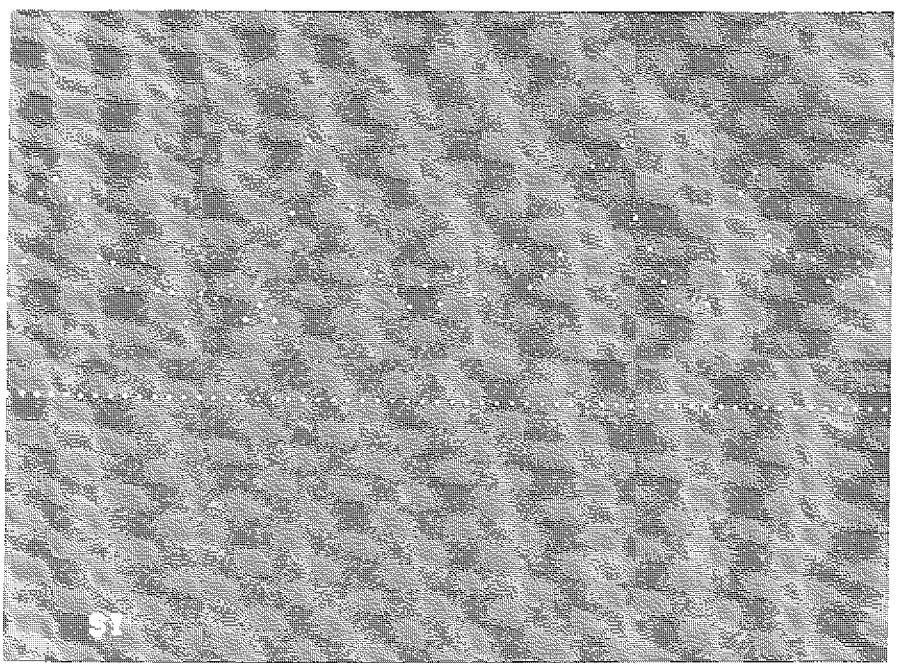


Abb. 4.5: Schwankungen der Si–Konzentration im EDX–Linescan /4.14/

5. Analyse der Kristalle und Diskussion der Meßergebnisse

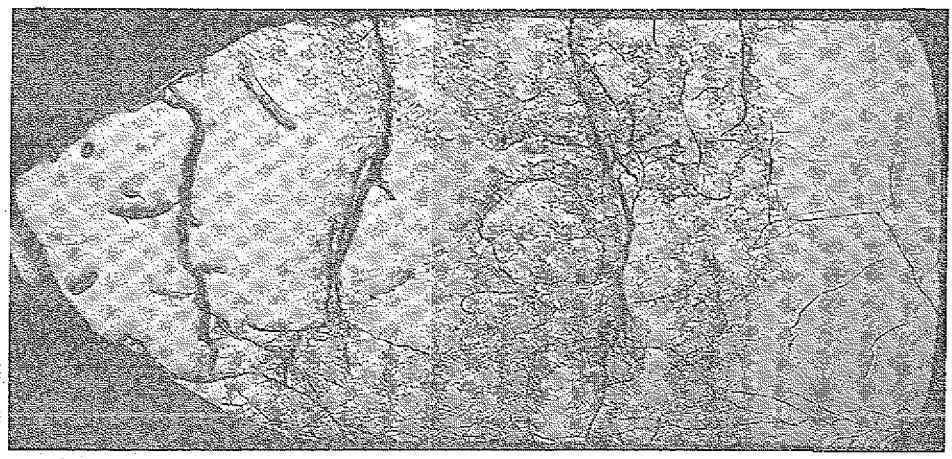
5.1 Metallographische Untersuchungen

Zur Darstellung der Phasengrenzenmarkierung und zur Charakterisierung der Kristalle hinsichtlich ihrer Homogenität und ihrer Morphologie wurden diese metallographisch untersucht.

Im ersten Schritt wurden die Kristalle mit einer Drahtsäge (Fa. Well) der Länge nach halbiert. Zur Reduktion von Ausbrüchen und Rissen im Kristall mußten diese zunächst vollständig in Kunstharz (Technovit) eingebettet werden. Der zweite Bearbeitungsschritt bestand aus mehreren Stufen von mechanischem Schleifen und Polieren. Der Ätzprozeß vollzog sich in einer CP4–Lösung. Die Verweildauer in der Ätzlösung betrug je nach Si–Gehalt zwischen 20 und 60 Sekunden. Die gesamte Ätzzeit resultierte aus mehreren Zeitabschnitten zu je 10 Sekunden. Nach jedem Abschnitt wurde der Kristall gespült und getrocknet. Im Lichtmikroskop war dann bei Beobachtung im Interferenzkontrast das Relief des Kristalls sichtbar. Dieses war beim Ätzvorgang entstanden, da die Lösung bevorzugt mit den Si–reichen Bereichen reagierte.

Die Abbildung 5.1 zeigt das charakteristische Bild eines derart präparierten Kristalls. In der unteren Bildhälfte ist die dazugehörige mittlere achsiale Si–Konzentration dargestellt. Im linken Drittel des Kristalls ist ein homogen erstarrter Bereich zu erkennen. In diesem Bereich ändert sich die Zusammensetzung erheblich von 50 % auf 30 % Silizium. An diesem Bereich schließt sich ein Kristallstück an, daß durch viele Korngrenzen und Risse gekennzeichnet ist. Der Si–Gehalt nimmt hier langsam von 30 % auf 20 % ab. Dabei ist aber die radiale Si–Konzentration von großen Schwankungen, erkennbar an den Fehlerbalken, gekennzeichnet. Das rechte Viertel des Schliffbildes trennt sich vom mittleren Stück durch einen scharfen Übergang ab, der auch aus dem Konzentrationsverlauf erkennbar ist. In diesem Bereich, in dem große, in Wachstumsrichtung ausgerichtete Körner zu erkennen sind, ist die radiale Elementverteilung wieder homogen.

Die drei Bereiche können leicht als Anfangstransiente, Plateau und Endtransiente identifiziert werden, die für gerichtet erstarrte Legierungen bei diffusivem Materietransport typisch sind. Das sich auch im Plateaubereich kein stationärer Zustand einstellen konnte ($k_{eff} > 1$), kann zwei Gründe haben. Zum einen kann die Länge des Kristalls zu klein



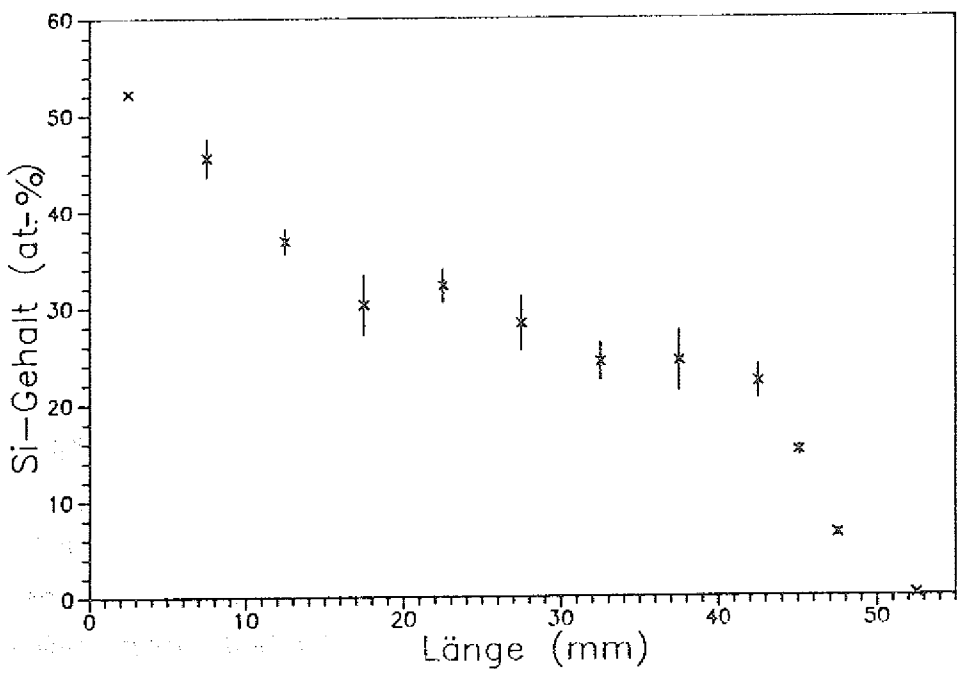


Abb. 5.1: Schliffbild und axiales Konzentrationsprofil eines $Ge_{0,75}Si_{0,25}$ Kristalls, v = 1,5 mm/h

zur Ausbildung eines vollständigen Diffusionsprofils gewesen sein. Es kam zur Überlagerung von Anfangs– und Endtransiente. Zum anderen geben die Meßpunkte des Konzentrationsverlaufs nur die mittlere Si–Konzentration wieder. Diese kann aber ohne weiteres von der mittleren Zusammensetzung der gesamten Erstarrungsfläche abweichen, besonders, wenn man die lokal starken Schwankungen berücksichtigt.

Eine Detailvergrößerung aus dem Bereich der Kristallschulter zeigt die Abbildung 5.2. Deutlich sind hier Wachstumsstreifen zu erkennen. Da dieser Versuch mit Tiegelrotation durchgeführt wurde, handelt es sich um Rotationsstreifen. Aus den Konzentrationsmessungen ist bekannt, daß die Zusammensetzung hier homogen ist. Dadurch spiegeln die Rotationsstreifen den Verlauf der Erstarrungsisotherme wieder. Aus diesem Verlauf kann man erkennen, daß hier ein Wärmestrom vom Inneren der Schmelze in Richtung Tiegelwand verlief. Betrachtet man den Streifenabstand λ, so kann aus der Zunahme auf ein beschleunigtes Wachstum geschlossen werden. Für $\lambda = \lambda_0 = 12{,}5\ \mu m$ ist die Wachstumsgeschwindigkeit mit der Ziehgeschwindigkeit identisch. Aus der Abnahme des Streifenkontrastes zur Mitte hin kann

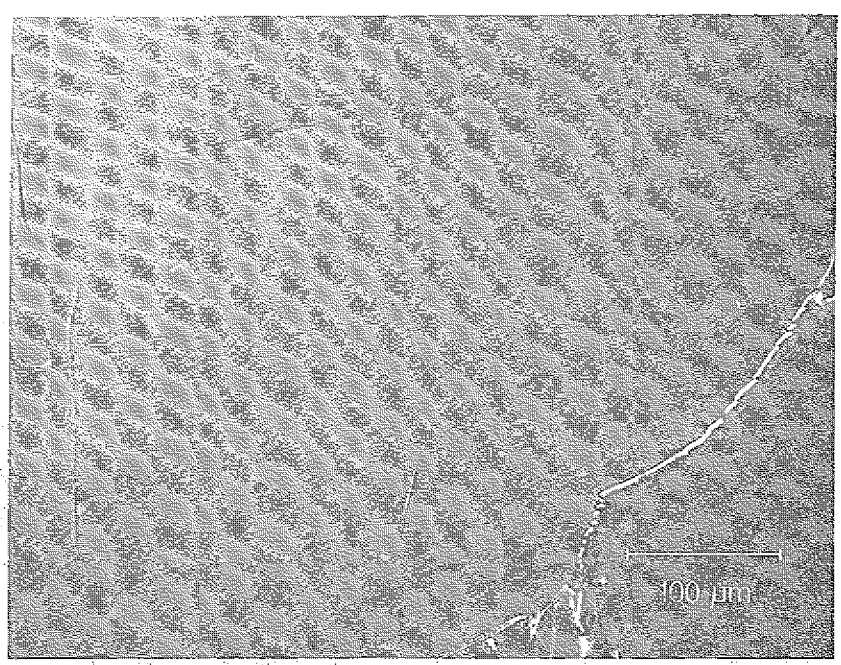


Abb. 5.2: Rotationsstreifen im Bereich der Kristallschulter, $\lambda_0 = 12{,}5\ \mu m$, $\lambda = 8 - 12\ \mu m$

geschlossen werden, daß auch die Temperaturinhomogenitäten in gleicher Weise geringer werden.

Ein weiteren Beleg für den Einfluß des Tiegels auf den Wärmefluß und damit auf die Phasengrenzenform zeigt die folgende Aufnahme.

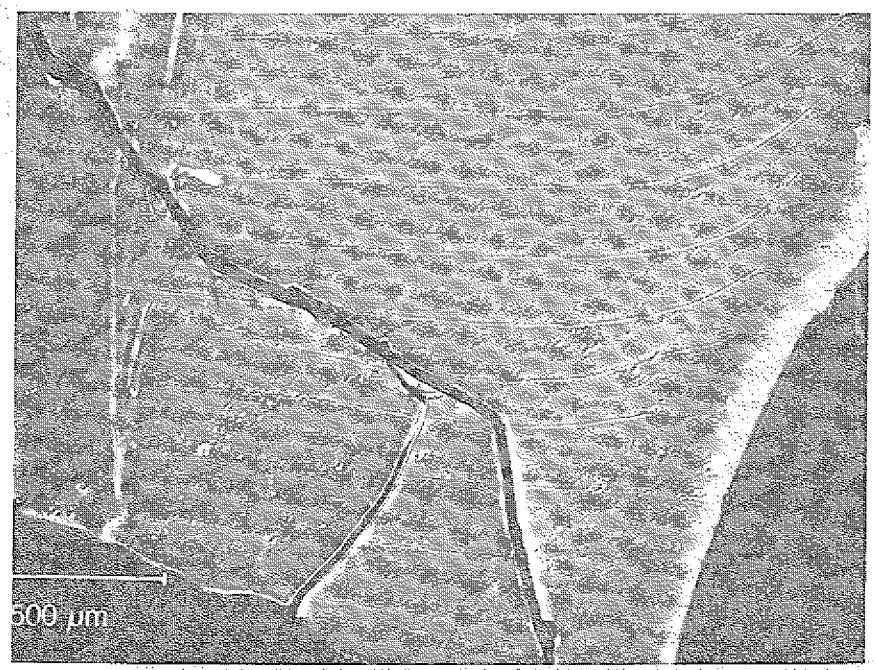


Abb. 5.3: Markierte Phasengrenzen im Bereich der Kristallschulter, $\lambda_0 = 600\ \mu m$, $\lambda \approx 230\ \mu m$

Bei diesem Kristall wurde die Phasengrenze durch regelmäßige Leistungspulse (1 Puls pro Stunde) markiert. Eine Tiegelrotation fand nicht statt. Das Foto zeigt markierte Phasengrenzen im Übergangsbereich vom Kristallhals zurKristallschulter. In der Mitte des Kristalls sind die Phasengrenzen eben und parallel, so daß auf eine homogene Zusammensetzung und auf einen Wärmetransport parallel zur Bewegungsrichtung geschlossen werden kann. Zum Rand des Kristalls hin zeigt sich jedoch eine starke Verbiegung der Phasengrenze, die aber nur im konischen Bereich auftritt. Aus der Sicht des Wärmestroms nimmt hier die Querschnittsfläche ab und damit der Wärmewiderstand zu. Da in diesem Bereich die Quarzampulle auf dem Graphittiegel aufliegt, wird Wärme aus dem Inneren der Schmelze zum Graphittiegel "umgeleitet". Es kommt zur Verbiegung der Isothermen und damit auch der Phasengrenze.

Im Bereich des Kristallhalses ist die Querschnittsfläche konstant. Auch hier besteht ein guter Kontakt zwischen Quarz und Graphit. Entsprechend sind die Isothermen horizontal und eben, welches an den Markierungen zu erkennen ist (Abb. 5.4). Weiterhin finden sich auf dem Bild viele Ausscheidungen. Die Detaillaufnahme zeigt (Abb. 5.5), daß die Versetzungsdichte in der Ausscheidung erheblich höher ist als in der Umgebung (EPD $\approx 1 \cdot 10^7 \cdot cm^{-2}$). Als Ursache für die höhere EPD können thermisch hervorgerufene mechanische Spannungen in Frage kommen /5.1/, die beim Abkühlprozeß entstanden sind. Diese Spannungen führen auch zur Versetzungswanderung, so daß die linienhafte Anordnung der Versetzungspunkte erklärbar ist.

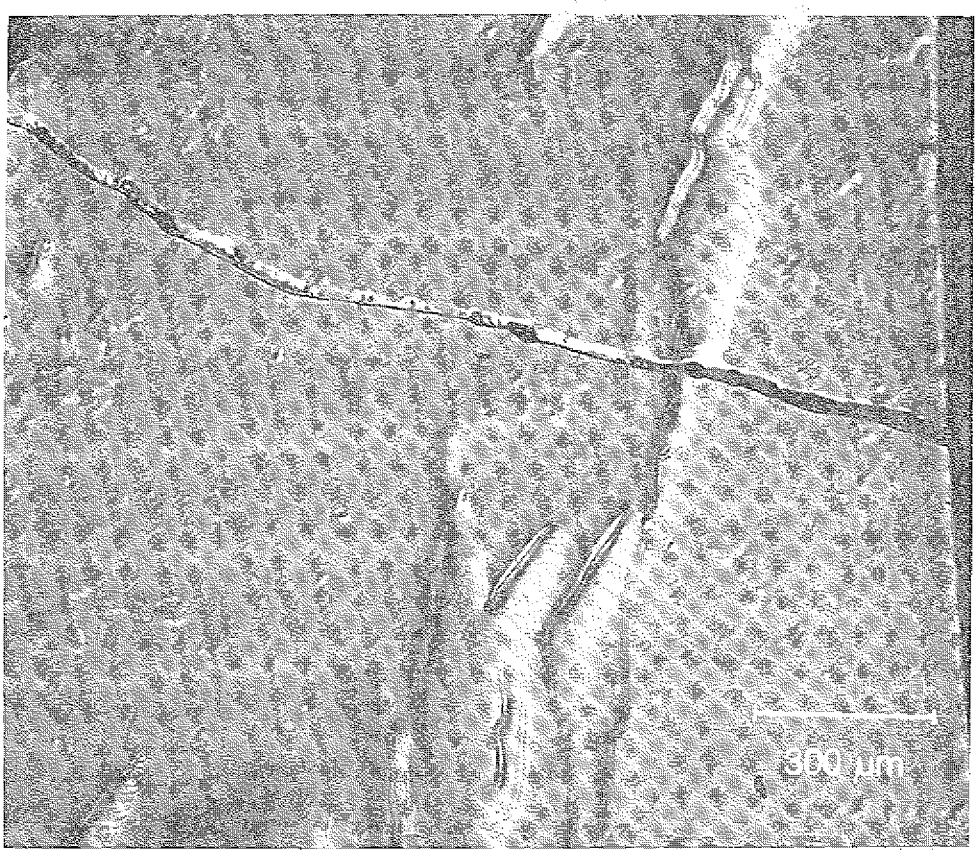


Abb. 5.4: Horizontale Phasengrenzen im Bereich des Kristallhalses, $\lambda_0 = 600\ \mu m$, $\lambda \approx 200\ \mu m$

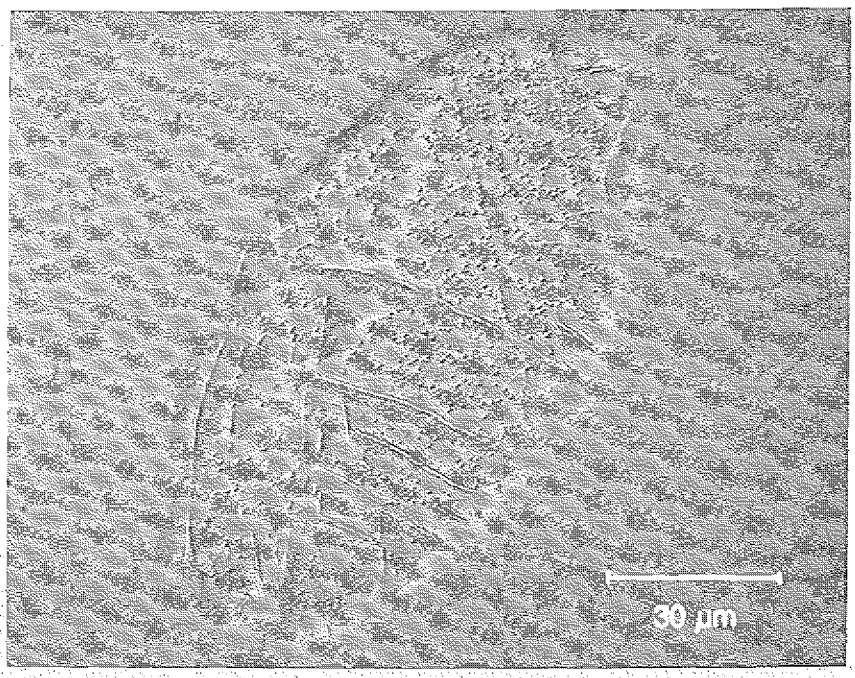


Abb. 5.5: Erhöhte Versetzungsdichte (EPD = $1 \cdot 10^{-7}$ cm^{-2}) in einer Ausscheidung

Eine völlig andere Situation ist aus der Abbildung 5.6 zu entnehmen. Das Bild zeigt eine Querschnittsaufnahme aus dem oberen Drittel eines Kristalls. Betrachtet man die Phasengrenzenform, so ist ein Übergang von einer planaren zu einer konvexen Phasengrenze von unten nach oben erkennbar. Dieser konvexe Verlauf erklärt sich dadurch, daß die Wärmequellen, der Heizer und indirekt auch der Graphittiegel, seitlich zur Schmelze angeordnet sind. Die Wärmesenken befinden sich hingegen unterhalb des Kristalls. Der Wärmestrom muß demnach gebogen verlaufen, so daß die Phasengrenzen, die den Isothermenverlauf wiederspiegeln, die konvexe Form annehmen. Je weiter sich der Wärmestrom von der Wärmequelle entfernt, desto geradliniger läuft er auf die Wärmesenke zu. Die Isothermen ebnen sich ein.

Ein Charakteristikum aller Kristalle bestand im Auftreten von Makrorissen (Abb. 5.7). Durch verbesserte Präparattion konnten Anzahl und Größe der Risse nur etwas reduziert werden. Als Ursache für diese müssen thermomechanische Spannungen angenommen werden. Diese entstanden aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Germanium ($a = 5{,}5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}) und Silizium ($a = 2{,}4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}). An einem Beispiel kann dies verdeutlicht werden.

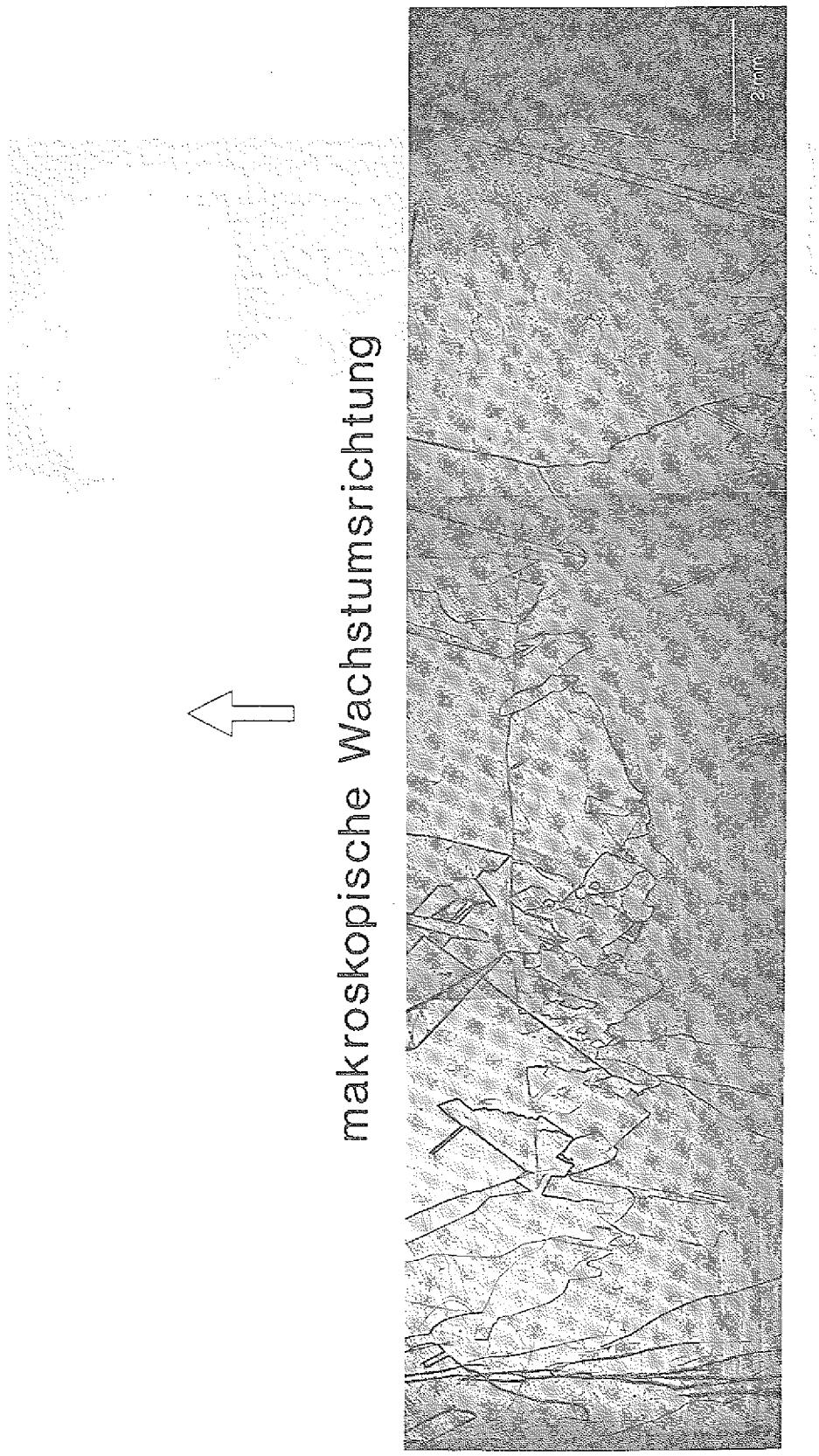


Abb. 5.6: Phasengrenzenverlauf im Mittelbereich eines Kristalls, $\lambda_0 = 600$, $\lambda \approx 410\ \mu m$

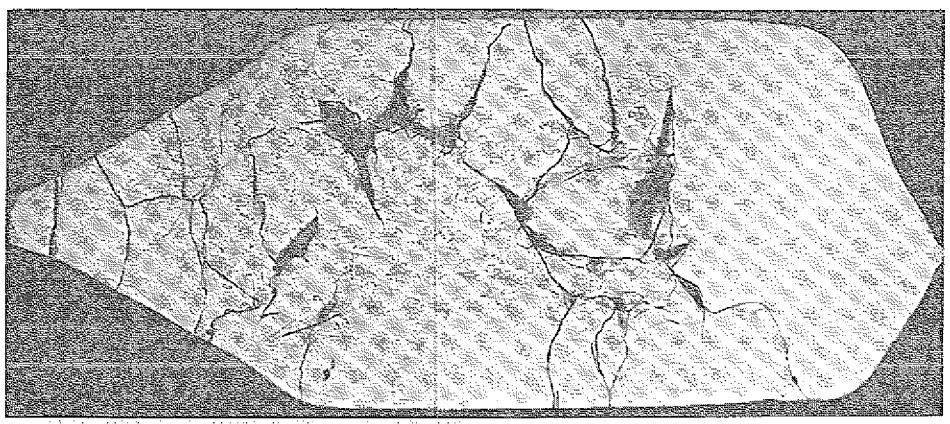


Abb. 5.7: $Ge_{0,9}Si_{0,1}$–Kristall mit hoher Versetzungsdichte im Rißbereich

Beispiel:

Ein GeSi–Einkristall mit einem Konzentrationsgefälle von 50 % kühlt von 900 ^{0}C auf Raumtemperatur (20 ^{0}C) ab. Die in (111)–Richtung auftretenden Spannungen lassen sich abschätzen durch

$$\sigma_{111} = \epsilon \cdot E_{111} = \Delta a \cdot \Delta T \cdot E_{111}.$$

Mit

$$E_{111}(Ge) = 1{,}56 \cdot 10^{11}\ \text{Pa} \qquad /5.2/$$

$$\Rightarrow E(GeSi)_{111} = 1{,}63 \cdot 10^{11}\ \text{Pa},$$

$$E_{111}(Si) = 1{,}69 \cdot 10^{11}\ \text{Pa} \qquad /5.2/$$

$$\Delta a = 1{,}55 \cdot 10^{-6}\ K^{-1},$$
$$\Delta T = 880\ K$$

erhält man als Spannung: $\sigma_{111} = 2{,}4 \cdot 10^8$ Pa

Zum Vergleich:

Bei Temperaturen unterhalb von 400 ^{0}C bricht Germanium, durch Spaltung entlang der

{111}–Ebene, wenn die Spannung im Kristall $2 \cdot 10^8$ Pa überschreitet /5.3/.

Da hier Polykristalle vorlagen, genügten schon erheblich kleinere Spannungen zur Rißbildung. Aus der Polykristallinität und aus der Anisotropie des Spannungsfeldes ist zu erklären, daß keine bevorzugte Rißrichtung erkennbar ist.

Bevor es zur Rißbildung kam, versuchte der Kristall die Spannungen durch Versetzungswanderung und Versetzungsmultiplikation auszugleichen. Wie aus dem Bild zu entnehmen ist, ist dementsprechend die Versetzungsdichte im Bereich der Risse sehr hoch. Die durch Auszählen ermittelte EPD von $2 \cdot 10^7$ in Abb. 5.8 stimmt gut mit den Werten überein, die bei der Untersuchung der Mikrostruktur mit dem TEM gemessen wurden.

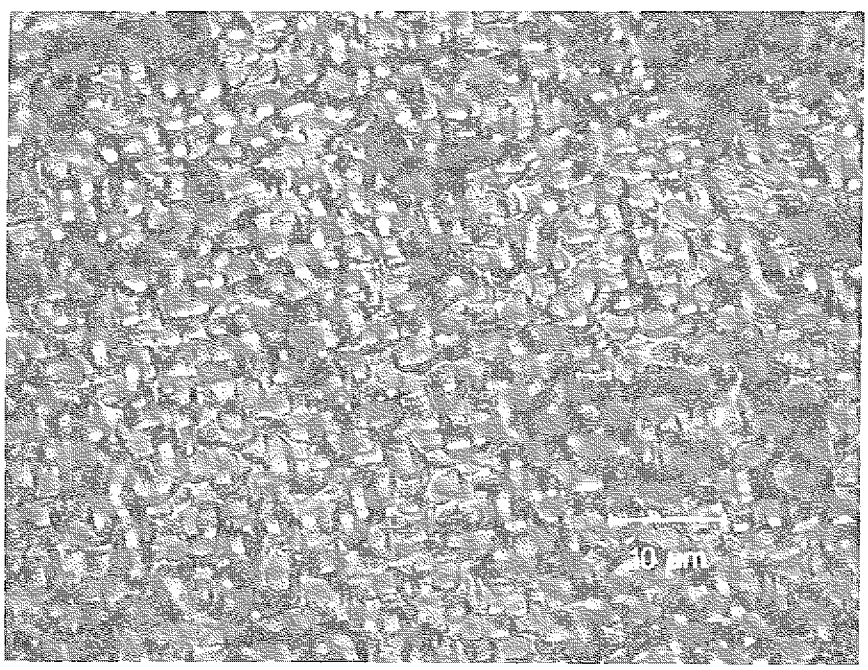


Abb. 5.8: Versetzungen auf einer {100} Ebene, EPD $\geq 2 \cdot 10^7$ cm^{-2}

Neben den thermisch generierten Spannungen können auch Spannungen zwischen Tiegel und Kristall für die Rißbildung verantwortlich sein. Da aber nach der Änderung der Tiegelkonstruktion die Kristalle leicht aus dem Tiegel gelöst werden konnten, erscheint

diese Ursache für die generelle Rißbildung unwahrscheinlich. Dieses wird noch dadurch bestärkt, daß nach dem Erstarrungsvorgang der Kristall von einem "Filz" aus rekristallisiertem SiO_2 umgeben war.

Häufig waren die Risse erst nach dem Sägeprozeß sichtbar. Dieses deutet darauf hin, daß die im Kristall vorhandenen Spannungen erst durch die zusätzliche mechanische Belastung beim Sägen zu den Rissen oder auch zu Ausbrüchen führten.

5.2 Die effektive Wachstumsgeschwindigkeit

Will man durch Phasengrenzenmarkierung eine Aussage über die mikroskopische Wachtstumsgeschwindigkeit machen, muß nach zwei Wachstumsgeschwindigkeiten unterschieden werden.

Durch die Leistungspulse kommt es zu einem abrupten Rückschmelzen des Kristalls. Anschließend kommt es zu einer schnellen Relaxationsbewegung der Phasengrenze. Durch diese Bewegung wandert die Phasengrenze wieder zu der Position, an der sie sich ohne die Störung befinden würde (Abb. 5.9)

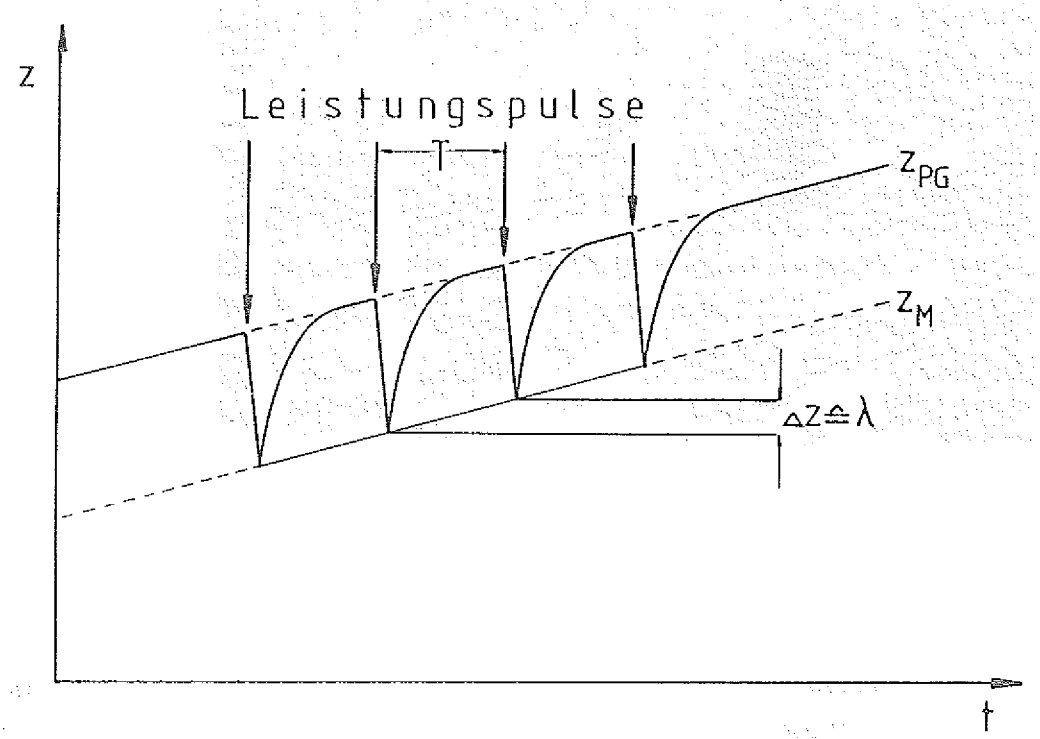


Abb. 5.9: Phasengrenzenbewegung durch Leistungspulse

Die aus dieser Phasengrenzenbewegung resultierende Wachstumsgeschwindigkeit v_{PG} kann dabei stark von der effektiven Wachstumsgeschwindigkeit v_{eff} = abweichen.

$$v_{PG} = \frac{\partial z_{PG}}{\partial t}$$

$$v_{eff} = \frac{\partial z_{M}}{\partial t}$$

Bei den durchgeführten Versuchen betrug die Länge des rückgeschmolzenen Kristalls etwa 0,6 mm. Die Relaxationszeit lag bei ca. 10 Minuten. Daraus ergibt sich eine mittlere Phasengrenzengeschwindigkeit:

$$v_{PG} = \frac{0{,}6\ \mathrm{mm}}{10\ \mathrm{min}} = 3{,}6\ \frac{\mathrm{mm}}{\mathrm{h}}$$

Verbunden mit dieser hohen Wachstumsgeschwindigkeit ist eine starke Unterkühlung der Phasengrenze unter Erstarrungstemperatur. Als Folge dieser Unterkühlung wird facettiertes Wachstum (Abb. 5.10) auf atomar glatten Flächen begünstigt /5.4/.

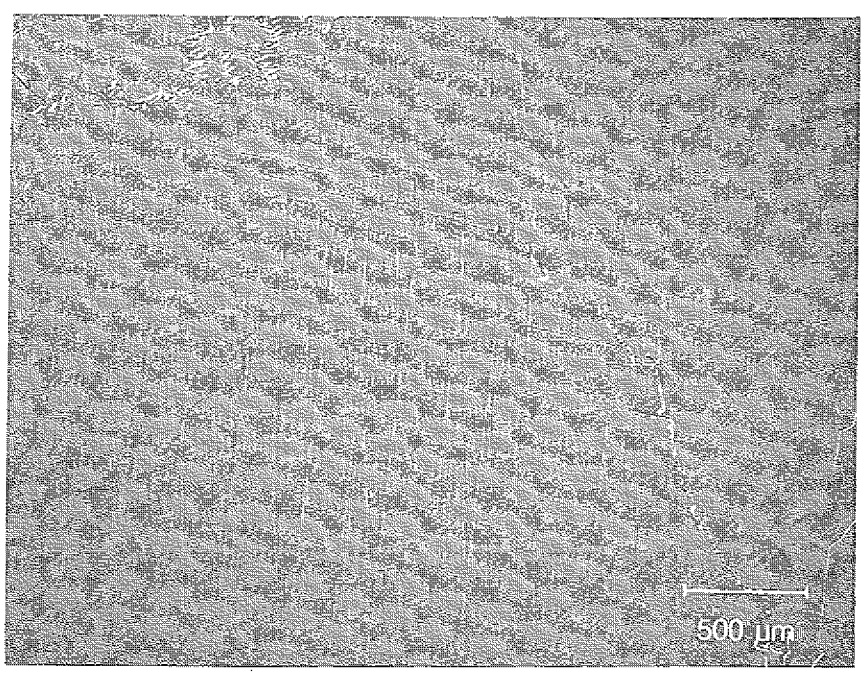


Abb. 5.10: Facettiertes Wachstum durch Phasengrenzenmarkierung.

Die eigentlich interessierende Größe dieser Untersuchung war die effektive Wachstumsgeschwindigkeit:

$$v_{eff} = \frac{\partial z_M}{\partial t} = \frac{\lambda}{\lambda_0} \cdot v_z$$

λ = Distanz zwischen den Markierungen
v_z = Ziehgeschwindigkeit
$\lambda_0 = v_z \cdot T$
T = Zeitintervall

Das auffälligste Ergebnis dieser Untersuchung war, daß die Wachstumsgeschwindigkeit teilweise erheblich geringer war als die Ziehgeschwindigkeit. Aus dem Markierungsabstand λ = 190 μm und der Pulsfrequenz (1 Puls pro Stunde) ergibt sich eine Wachstumsgeschwindigkeit von 0,19 mm/h (Abb. 5.11). Die Ziehgeschwindigkeit betrug bei diesem Versuch hingegen 0,6 mm/h.

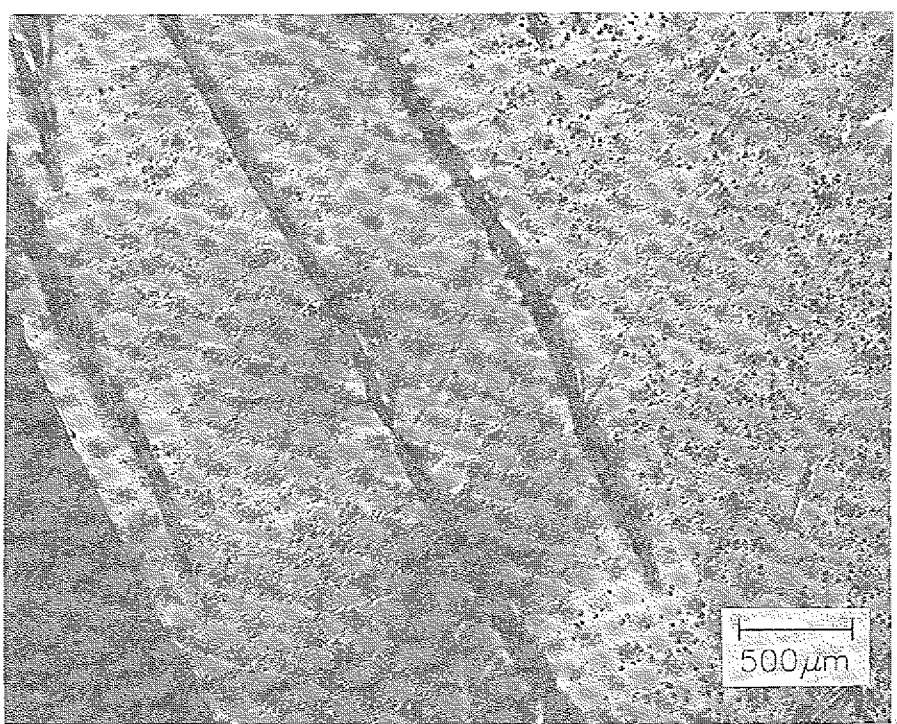


Abb. 5.11: Markierte Phasengrenzen im Bereich der Kristallschulter, λ = 190μm, T = 1 h

Dieser Befund kann durch folgende Modellannahme erklärt werden:

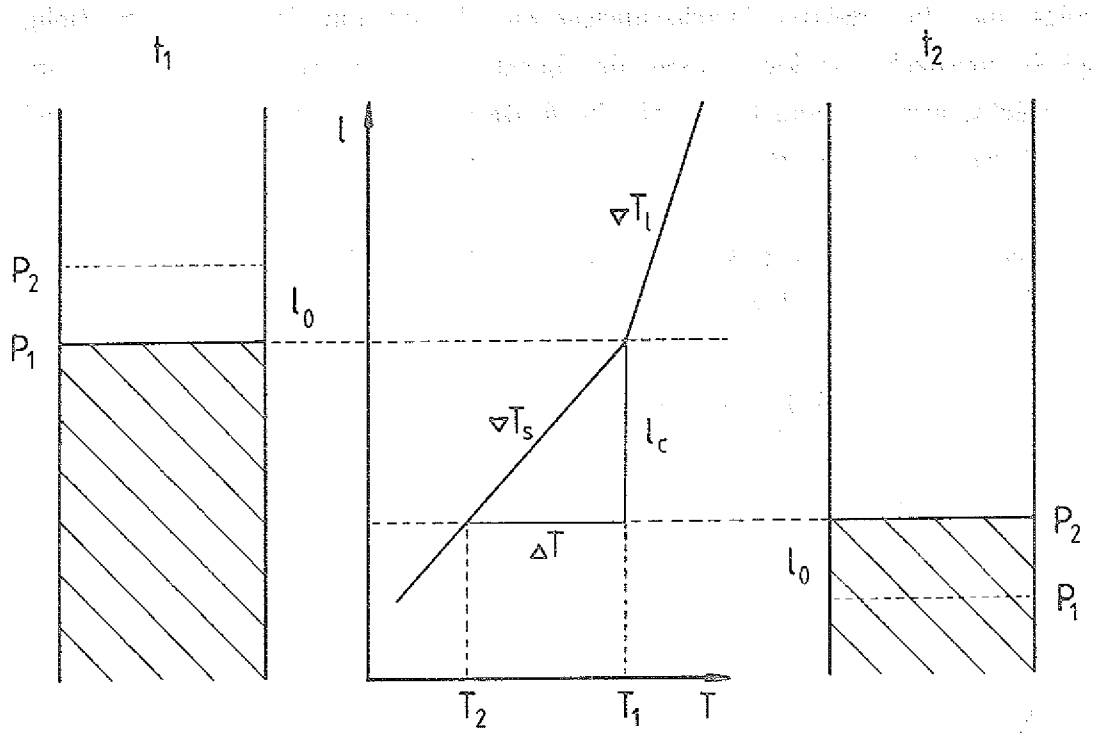


Abb. 5.12: Modell für die effektive Wachstumsgeschwindigkeit

Zum Zeitpunkt t_1 (Abb. 5.12) ist der Kristall bis zum Punkt P_1 erstarrt. Aufgrund seiner Zusammensetzung gehört zu ihm die Erstarrungstemperatur T_1. Damit der Kristall bis zum Punkt P_2 weiterwächst, muß die Phasengrenze um die Strecke l_0 fortschreiten. Da aber am Punkt P_2 wegen der Segregation eine andere Zusammensetzung existiert, gehört zu diesem Punkt die Erstarrungstemperatur T_2. Die Phasengrenze muß also zusätzlich die Strecke l_c bis zur Isothermen T_2 zurücklegen. Die Strecke l_c ist gegeben durch:

$$l_c = \frac{T_1 - T_2}{\nabla T_s/PG} = \frac{\Delta T}{\nabla T_s/PG}$$

Damit der Kristall um die Länge l_0 wachsen kann, muß die Phasengrenze die Strecke $l_0 + l_c$ zurücklegen. Die Geschwindigkeit mit der sie das macht, ist die Ziehgeschwindigkeit v_z. Als effektive Wachstumsgeschwindigkeit ergibt sich somit:

$$v_{eff} = \frac{l_0}{l_0 + l_c} \cdot v_z = \frac{l_0}{l_0 + \frac{\Delta T}{\nabla T_s/PG}} \cdot v_z$$

Diese Werte wurden auch im Temperaturprofil einer flüssigen Ge–Schmelze beobachtet (Abb. 5.13).

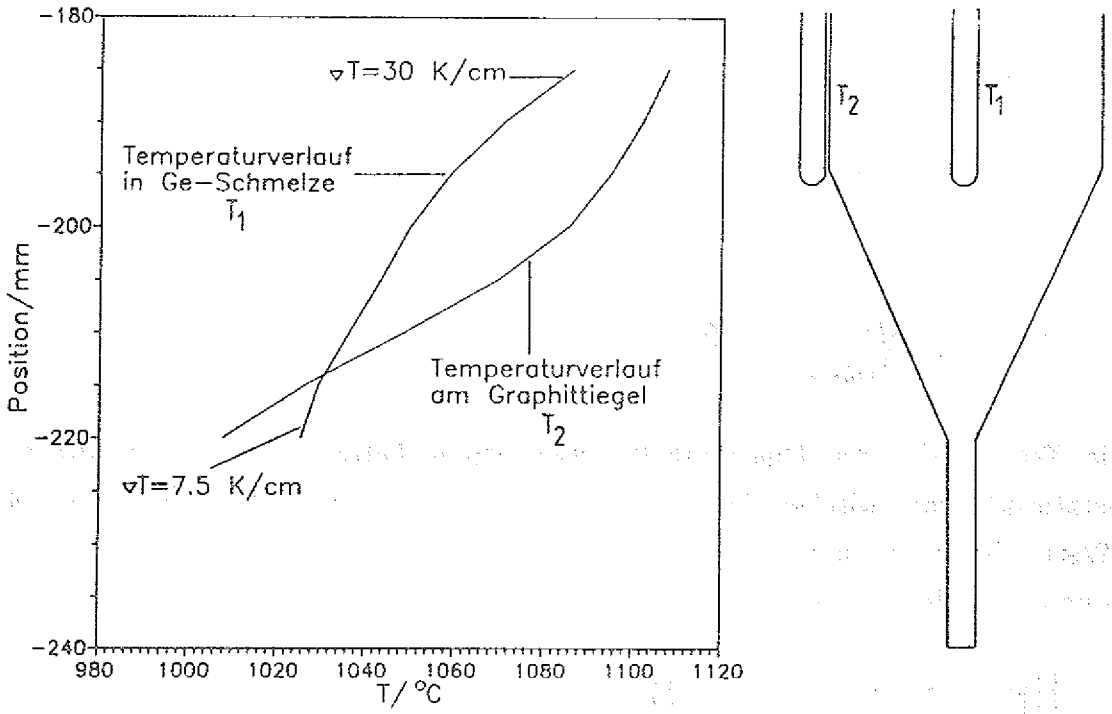


Abb. 5.13: Temperaturverlauf in einer Ge–Schmelze

Der Grund für die starke Abnahme des Temperaturgradienten ergibt sich aus der Geometrie des Tiegels. Durch die Verjüngung im konischen Teil des Tiegels wird dem Wärmestrom ein stetig größer werdender Wärmewiderstand entgegengesetzt. Dadurch vermindert sich die Temperaturabnahme. Der Temperaturunterschied zwischen Schmelze und Tiegel nimmt ab, und im untersten Teil des Konus kommt es sogar zu einer Inversion. Dort ist die Temperatur der Schmelze höher als die des Tiegels. Da in diesem Bereich zusätzlich ein Kontakt zwischen Quarzampulle und Graphittiegel besteht, kann die überschüssige Wärme zum Graphittiegel abfließen. Es kommt zur Ausbildung der konkaven Isothermen.

Eine Aussage über die Temperaturdifferenz zwischen Schmelze und Kristall kann man aus der Wärmebilanz erhalten (Abb. 5.14).

Über die Fläche A_1 strömt Wärme (Q_1) in den konischen Tiel des Tiegels. Sie wird abgegeben über die Fläche A_2 zum "Hals" und über die Wand der Quarzampulle zum Graphittiegel.

Es gilt:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3$$

mit:

$$Q_1 = \lambda_l \cdot A_1 \cdot \nabla T_1 = 84\ W$$

$$\Rightarrow \quad Q_3 = 83\ W$$

$$Q_2 = \lambda_l \cdot A_2 \cdot \nabla T_2 = \ \ 1\ W$$

$$\Rightarrow \quad \nabla T_3 = \frac{Q_3}{A_3 \cdot \lambda_{Quarz}} = 181 \frac{K}{cm}$$

Da die Wandstärke der Quarzampulle etwa 1 mm betrug resultiert daraus eine Temperaturdifferenz zwischen Schmelze und Graphittiegel von ≈ 18 K. Dieser berechnete Wert stimmt gut mit der gemessenen maximalen Temperaturdifferenz zwischen Tiegel und Schmelze von 19 K überein.

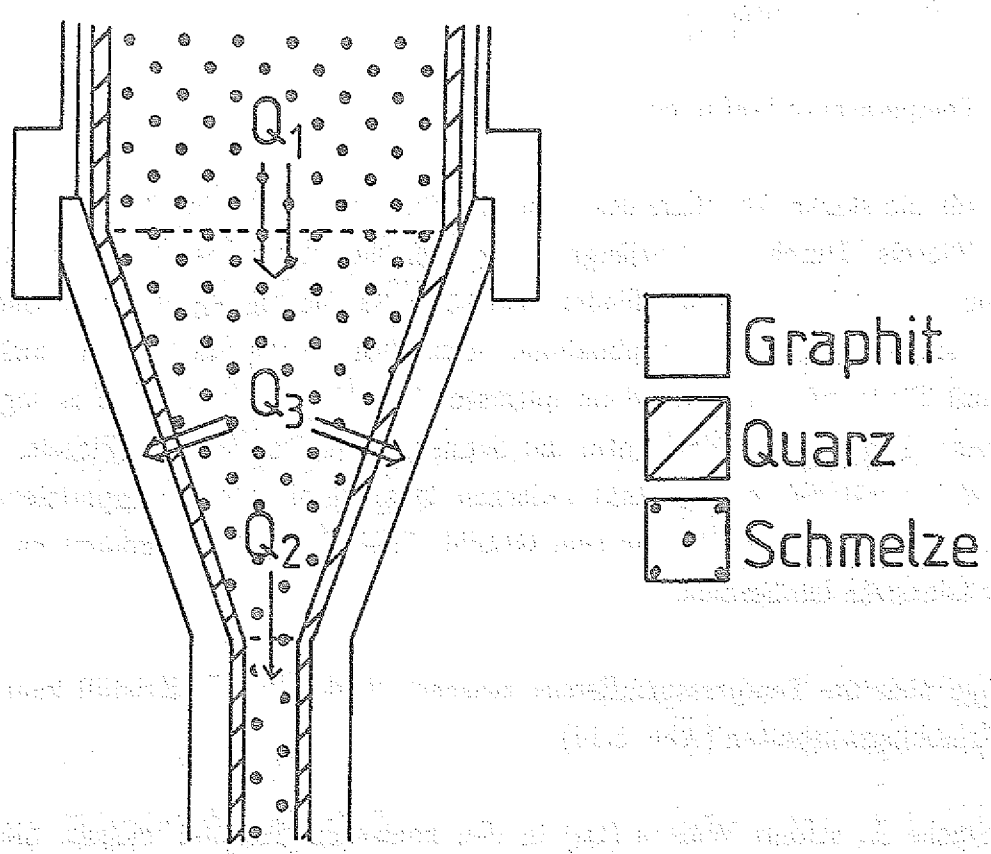


Abb. 5.14: Wärmeströme im konischen Teil des Tiegels

5.3 Homogenität der Kristalle

Zur Bestimmung der lokalen Zusammensetzung der Kristalle wurde ein EDX–System (Energie dispersiv analysis of X–Rays) der Firma EDAX verwendet. Dieses Gerät war an einem Rasterelektronenmikroskop installiert.

Beim Beschuß einer Probe mit den hochenergetischen Elektronen (25 keV) des Mikroskops wird in dieser Röntgenstrahlung induziert. Die Röntgenquanten werden von einem Szintillationszähler detektiert und von einem Rechner dem Energiegehalt nach sortiert. Mit einem speziellen Programm kann dann aus der Intensität der charakteristischen Linien die Zusammensetzung berechnet werden. Bei dieser Berechnung wird die Intensität der Peaks bezüglich Ordnungszahl (Z), Absorptionsverhalten (A) und Fluoreszensverhalten (F) korrigiert /5.5/.

Dieses Verfahren ermöglicht eine schnelle, zerstörungsfreie Analyse von Proben hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung. Die lokale Auflösung kann dabei leicht durch die Mikroskopvergrößerung geändert werden. Nachteile dieses Verfahrens sind, daß leichte Elemente wie Lithium und Bor nicht nachweisbar sind und daß die Absolutergebnisse nicht so genau sind wie z.B. bei naßchemischer Analyse. Dieses wird bedingt durch geometrische und statistische Fehler. Aus diesem Grund sind EDX–Analysen dann sinnvoll, wenn es, wie hier, um relative Konzentrationsschwankungen innerhalb einer Probe geht.

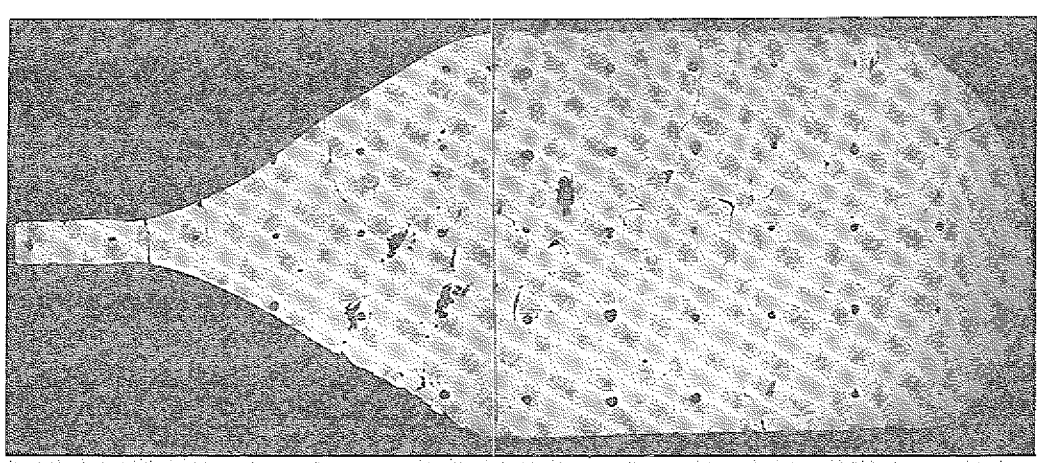


Abb. 5.15: Meßpunktraster für die Homogenitätsmessungen

Bei den durchgeführten Messungen stand die Homogenität der Kristalle, d.h. ihr radialer und axialer Konzentrationsverlauf im Vordegrund. Die Abbildung 5.15 zeigt das Raster der Meßpunkte, welches über die Längsschnittfläche eines Kristalls gelegt wurde. Der Abstand zwischen 2 Meßpunkten betrug 5 mm. Die Größe des Meßfeldes betrug ca. 4 mm^2. Sie wurde so gewählt, um einerseits Aussagen über die lokale Zusammensetzung als auch andererseits über die mittlere Zusammensetzung einer Wachstumsschicht machen zu können.

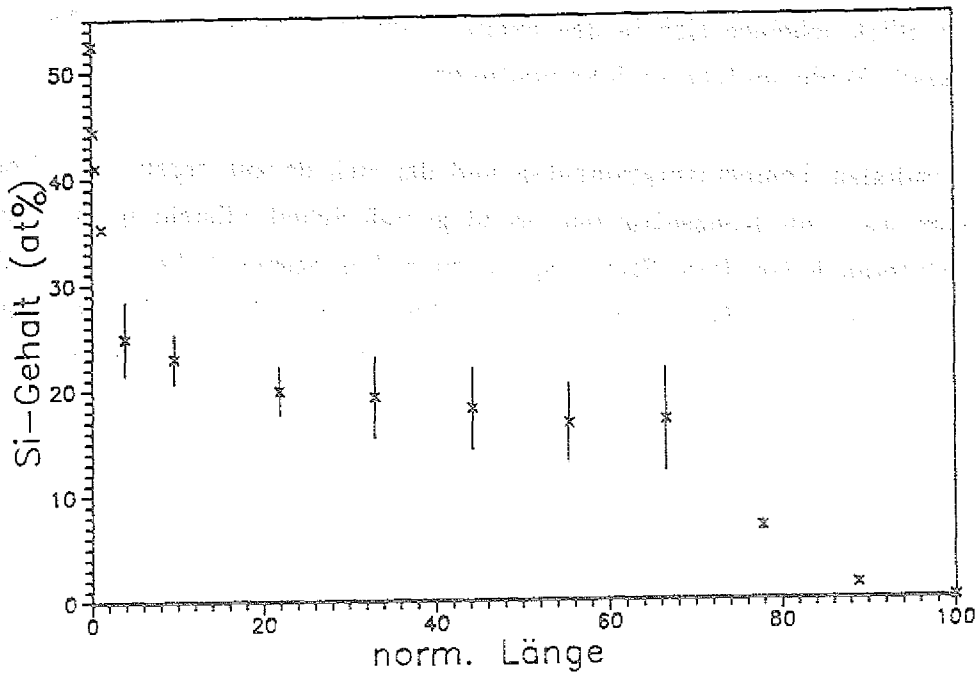
Das Diagramm in Abb. 5.16 zeigt den Verlauf der mittleren Si–Konzentration für zwei Kristalle mit einer Ausgangskonzentration von 15 % Silizium.
Der Kristall aus Abbildung 5.16a wurde mit einer Ziehgeschwindigkeit von 1,8 mm/h gezogen. Deutlich sind im Konzentrationsverlauf die Anfangstransiente, das Plateau und die Endtransiente erkennbar. Die Inhomogenität des Kristalls wird in dem Diagramm durch die Größe der Fehlerbalken wiedergespiegelt. Die Fehlerbalken geben dabei den mittleren Fehler des Mittelwertes der Meßpunkte einer Wachstumsschicht wieder. Es ist gut zu erkennen, daß im Bereich des Mittelplateaus der Kristall erheblich inhomogener ist als in der Anfangs– und Endtransiente.

Ganz anders ist der Konzentrationsverlauf für den Kristall in Abbildung 5.16b. Dieser wurde mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,6 mm/h hergestellt. Der Konzentrationsverlauf zeigt eine kontinuierliche Abnahme des Si–Gehalts. Ein Mittelplateau ist nicht mehr zu erkennen. Beim Erstarrungsvorgang konnte sich demnach kein stationärer Zustand einstellen.

Diese beiden Konzentrationsverläufe sind charakteristisch für die beiden Gruppen von Kristallen, die hergestellt wurden.

In der ersten Gruppe befinden sich die Kristalle, die mit "hoher" Ziehgeschwindigkeit von 1,5 – 1,8 mm/h hergestellt wurden. Diese zeigen im Bereich der Kristallschulter und am Kristallende eine relativ homogene radiale Si–Konzentration. Im Bereich der Kristallmitte schwankt der Si–Gehalt sehr stark.

Zur zweiten Gruppe von Kristallen zählen diejenigen, die bei einer langsamen Tiegeltranslation von 0,4 – 0,6 mm/h erstarrten. Diese Kristalle zeigen über ihre ganze Länge eine erheblich bessere radiale Homogenität als die der ersten Gruppe. Ein Homogenitätsgradient längs der Wachstumsrichtung ist nicht erkennbar.



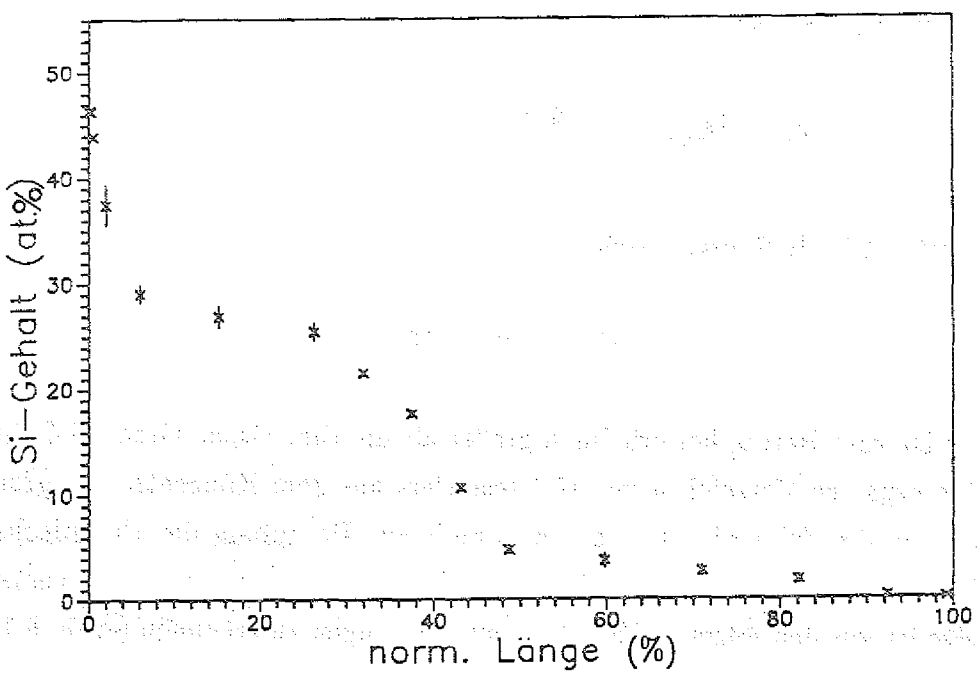


Abb. 5.16: Axialer Konzentrationsverlauf für $Ge_{0,85}Si_{0,15}$–Kristalle
a) $v_z = 1{,}8$ mm/h b) $v_z = 0{,}6$ mm/h

Auf den ersten Blick scheinen sich in den axialen Konzentrationsverläufen der schnell gezogenen Kristalle Widersprüche zu dokumentieren.

Aufgrund der radialen Temperaturgradienten und der sich daraus ergebenden Konvektionsströmungen wäre ein Konzentrationsverlauf gemäß Scheil–Gleichung zu erwarten gewesen. Desweiteren hätte diese Strömung zu einer homogenen Schmelze und damit auch zu einem homogenen Kristall führen müssen. Da dieses nicht der Fall ist, muß der Konzentrationsverlauf vor der Phasengrenze stark dämpfend auf die Strömungen gewirkt haben.

Einen Eindruck über den dämpfenden Einfluß erhält man durch die solutale Grashof–Zahl

$$Gr^s = \frac{g \cdot \beta^s \cdot \Delta c \cdot L^s}{\nu^2}$$

Für den stationären Fall betrug der Konzentrationsgradient in der Schmelze

$$\nabla C = \frac{c_s - c_l}{D/v} = \frac{12 \text{ at.\% Si}}{3{,}6 \text{ cm}} = 3{,}3 \frac{\text{at.\% Si}}{\text{cm}}$$

Mit $\beta^s = 0{,}012 \cdot 1/\text{at.\% Si}$ ergibt sich:

$$Gr^s = -2{,}3 \cdot 10^7$$

Dieser Wert ist vom Betrag her erheblich größer als die thermische Grashof–Zahl $Gr^{th} = 6{,}3 \cdot 10^5$. Das negative Vorzeichen von Gr^s resultiert aus dem Konzentrationsgradienten, der in Richtung der Schwerkraft zeigt und damit zur Dämpfung der thermischen Konvektion führte. Der Einfluß der solutalen Dämpfung auf die Konzentrationsverteilung in der Schmelze ist aus den folgenden Simulationsrechnungen zu erkennen (Abb. 5.17).

Deutlich ist erkennbar, daß im ungedämpften Fall die Konzentration in der Nähe der Tiegelwand höher ist als in der Mitte des Tiegels. Dieses wird hervorgerufen durch die Strömungsbehinderung der Tiegelwand, so daß in diesem Bereich verstärkt diffusiver Transport wirkt.

Wird nun solutale Dämpfung mit berücksichtigt, so ist zu erkennen, daß diese mit steigendem Betrag zu einer Einebnung der Isokonzentrationskurven führt. Bei starker solutaler Dämpfung verschwindet der Konvektionseinfluß fast vollständig, so daß sich ein Konzentrationsverlauf einstellt, wie er für diffusiven Transport zu erwarten ist.

Die Wechselwirkung von thermischer Konvektion mit der solutalen Dämpfung in den verschiedenen Stadien des Kristallwachstums soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

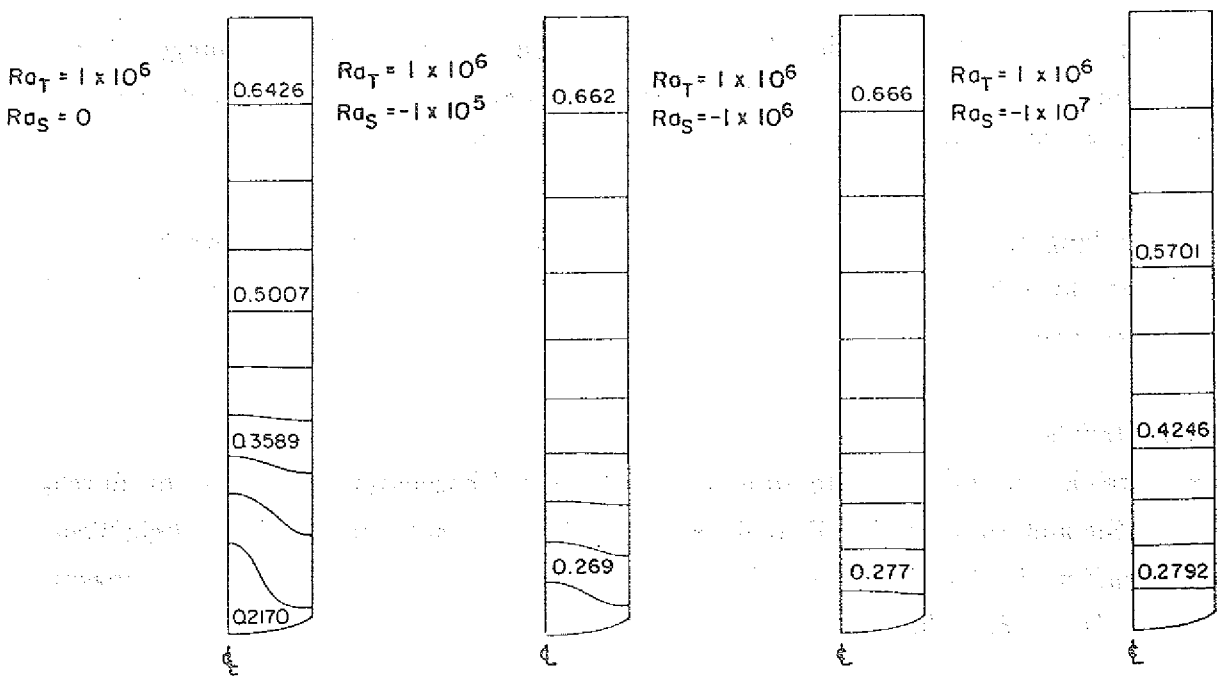


Abb. 5.17: Konzentrationsverlauf in einer GeSi–Schmelze ohne ($Ra_s = 0$) und mit $Ra_s < 0$) solutaler Dämfung ($Ra = Gr \cdot Pr$, Pr = Prandtl–Zahl) /5.6/

Kristallschulter

Wie aus den axialen Konzentrationsprofilen ersichtlich ist, ändert sich der Si–Gehalt stark, so daß dieser Bereich als Anfangstransiente interpretiert werden kann. In diesem Stadium der Erstarrung wird erst ein vollständiges Konzentrationsprofil aufgebaut.

Dementsprechend baut sich auch der Konzentrationsgradient ∇C hier erst auf. Parallel zu diesem Aufbau vollzog sich der Anstieg der solutalen Dämpfung.

Da im konischen Teil des Tiegels hohe radiale Temperaturgradienten vorlagen (- 9 K/cm) kommt es zu Konvektionsströmungen. Diese wird erst mit fortschreitender Kristallisation durch den Konzentrationsaufstau gedämpft.

$$Gr^{th} = 6{,}3 \cdot 10^5$$

$$Gr^{s} = 0 \rightarrow -2{,}3 \cdot 10^7$$

Als Folge dieser abnehmenden Konvektionsströmung konnten die Inhomogenitäten in der Schmelze nicht mehr ausgeglichen werden, so daß im Kristall mit zunehmender Erstarrung die Konzentrationsschwankungen größer wurden.

Bei den langsam gezogenen Kristallen war die Strömungsdämpfung schwächer, so daß auch bei fortschreitender Kristallisation noch immer eine gute Durchmischung der Schmelze erreicht wurde.

Kristallmitte

Im Bereich der Kristallmitte sind die markierten Phasengrenzen nur leicht durchgebogen. Sie ändern dabei ihre Durchbiegung von konvex nach konkav. Der radiale Temperaturgradient ist hier im Mittelteil unter 1 K/cm. Gleichzeitig hat sich das Konzentrationsprofil vor der Phasengrenze vollständig aufgebaut, so daß der Betrag der solutalen Grashof–Zahl seinen maximalen Wert einnimmt.

$$Gr^{th} = 7 \cdot 10^4$$

$$Gr^{s} = -2{,}3 \cdot 10^7$$

Der Materietransport wird demnach in der Mitte nicht mehr durch Konvektion sondern durch Diffusion getragen. Berechnet man für diesen Bereich die kritische Wachstumsgeschwindigkeit gemäß Tiller–Kriterium

$$v_{kr} = 0{,}9 \text{ mm/h},$$

so ist zu erkennen, daß für die schnell gezogenen Kristalle konstitutionelle Unterkühlung vorlag. Als Folge dieser Unterkühlung kam es zu einer instabilen Phasengrenze, die in Kombination mit den Inhomogenitäten der Schmelze zu starken lokalen Konzentrationsschwankungen führte.

Bei den langsam gezogenen Kristallen lag keine konstitutionelle Unterkühlung vor ($v < v_{kr}$). Weiterhin war die Schmelze aufgrund der stärkeren Strömung und der längeren Wirkungszeit gleichmäßig durchmischt. Die Kristalle konnten homogen erstarren.

Kristallende

Die Kristallenden sind gekennzeichnet durch eine niedrige Si–Konzentration. Es ist also nur ein geringer Einfluß der solutalen Dämpfung zu erwarten. Als Strömung kommt hier neben der Konvektionsströmung auch Marangoni–Konvektion in Betracht, die bei den Experimenten beobachtet wurde. Ihr Einfluß ist aber nur auf die oberflächennahen Bereiche beschränkt.

Als Folge dieser Strömungen und der nur schwach ausgeprägten Dämpfung konnten schnell und langsam gezogene Kristalle homogen erstarren.

5.4 Der Diffusionskoeffizient von Silizium in der Schmelze

Im Tiller'schen Modell für die gerichtete Erstarrung von Legierungen wird der makroskopische Konzentrationsverlauf nur von den Diffusionskoeffizienten und von der Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt. Dabei werden weiterhin die Diffusionsprozesse im bereits erstarrten Kristall gegenüber denen in der Schmelze als vernachlässigbar angesehen. Die aus diesem Modell abgeleiteten Beziehungen haben nur dann Gültigkeit, wenn Wachstumsgeschwindigkeit und die Verteilungskoeffizienten als konstant angesehen werden.

Bei den Kristallen der Gruppe II (langsame Ziehgeschwindigkeit) lagen diese Bedingungen zu keinem Zeitpunkt des Erstarrungsprozesses vor. Auch bei den schnell gezogenen Kristallen der Gruppe I waren diese Voraussetzungen im Bereich der Anfangs– und Endtransiente nicht gegeben. Nur der Bereich des Mittelplateaus entsprach in etwa den Voraussetzungen.

Für diese Kristalle soll im folgenden der Diffusionskoeffizient von Silizium in der Schmelze berechnet werden. Dabei werden zunächst folgende Annahmen gemacht:

1. Da das Si–Gefälle im Aufstaubereich vor der Phasengrenze erheblich größer ist als das Ge–Gefälle, wird angenommen, daß nur Siliziumatome am Diffusionsprozeß teilnehmen.

2. Die sich im stationären Zustand des Mittelplateaus ausbildende Länge des Diffusionsprofils ist identisch mit der Länge der Endtransiente.

3. Da die charakteristische Abfallänge δ nicht bestimmbar ist, wird hier angenommen: $L_E = 3 \cdot \delta$

Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten folgt daraus:

$$\delta = \frac{1}{3} L_E = \frac{1}{k_o} \cdot \frac{D}{v}$$

$$\Rightarrow D_{Si} = \frac{1}{3} L_E \cdot k_o \cdot v$$

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten für die unterschiedlichen Si–Gehalte der Kristalle sind aus Tabelle 5.1 ersichtlich. Die Genauigkeit dieser Werte wird entscheidend bestimmt durch die Fehler bei der graphischen Ermittlung von k_o und L_E, so daß bei den Resultaten für die Diffusionskoeffizienten mit einem Gesamtfehler von 20 % zu rechnen ist (Abb. 5.18).

Tabelle 5.1

$c_o(Si)$ [at.%]	$k_o(c_o)$	$v_{eff} = v_z$ [mm/h]	L_E [mm]	D_{Si} [cm²/s]
5	6,05	1,2	13	$8{,}7 \cdot 10^{-5}$
10	5,6	1,2	20	$12{,}4 \cdot 10^{-5}$
15	5,25	1,8	15	$13{,}1 \cdot 10^{-5}$
20	5,0	1,5	15	$10{,}4 \cdot 10^{-5}$
25	4,85	1,5	15	$10{,}1 \cdot 10^{-5}$

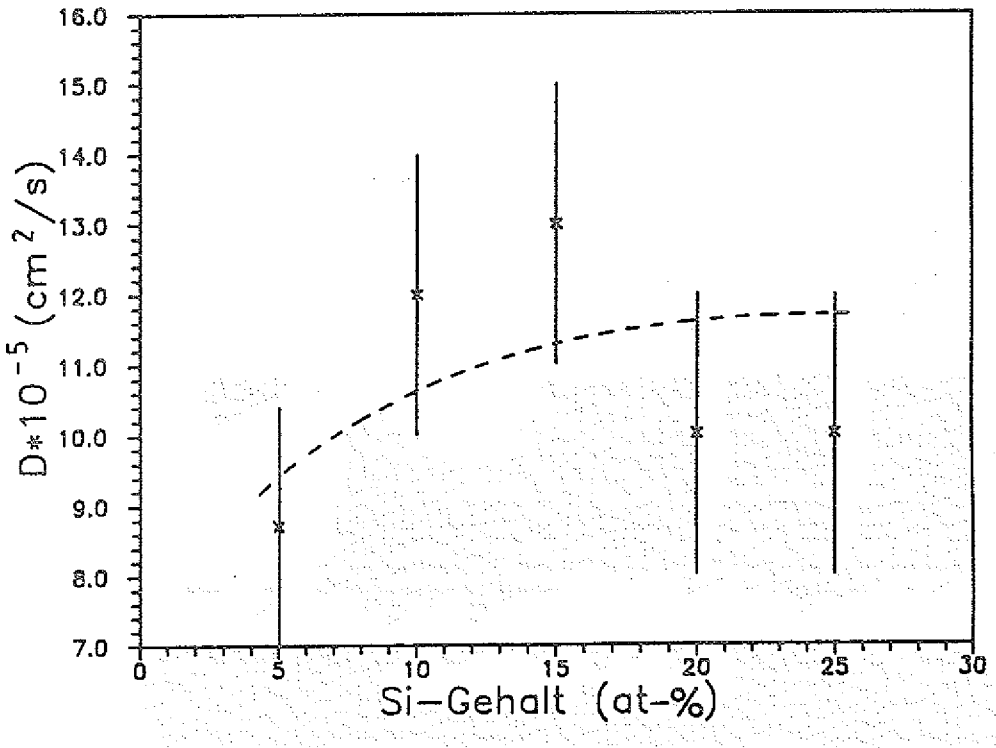


Abb. 5.18: Diffusionskoeffizient in GeSi–Schmelzen

Vergleicht man diese Werte mit denen von Dahlen /1.14/, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

Dahlen: $D\ (2\ \%\ Si) = 7{,}2 \cdot 10^{-5}\ cm^2/s$
$D\ (10\ \%\ Si) = 13{,}0 \cdot 10^{-5}\ cm/s$

Die von Romanenko und Smirnov /5.7/ ermittelten Werte für den Si–Diffusionskoeffizienten in der Schmelze, sind hingegen um den Faktor 2 größer. Aber auch sie fanden im untersuchten Konzentrationsbereich einen leichten Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit wachsendem Si–Gehalt.

5.5 Mikrostrukturelle Untersuchungen an GeSi–Kristallen

Im Rahmen einer gesonderten Diplomarbeit /4.14/ wurde am Institut für Mikrostrukturforschung eine mikrostrukturelle Untersuchung einiger GeSi–Kristalle mit dem Transmissionselektronenmikroskop vorgenommen. Die untersuchten Kristalle stammten aus einer früheren /1.14/ und aus dieser Arbeit. Das hauptsächliche Ziel der TEM–Ana-

lysen war dabei auf die Struktur von Gitterversetzungen und Korngrenzen gerichtet. Einige Resultate sollen hier kurz dargestellt werden.

Das Bild in Abb. 5.19 gibt den typischen Verlauf der beobachteten Versetzungsstruktur wieder. Die Versetzungslinien bilden ein hexagonales Netzwerk, das noch von einer Schar paralleler Versetzungen überlagert ist. Das gesamte Versetzungswerk führte zur Ausbildung einer Kleinwinkelkorngrenze.

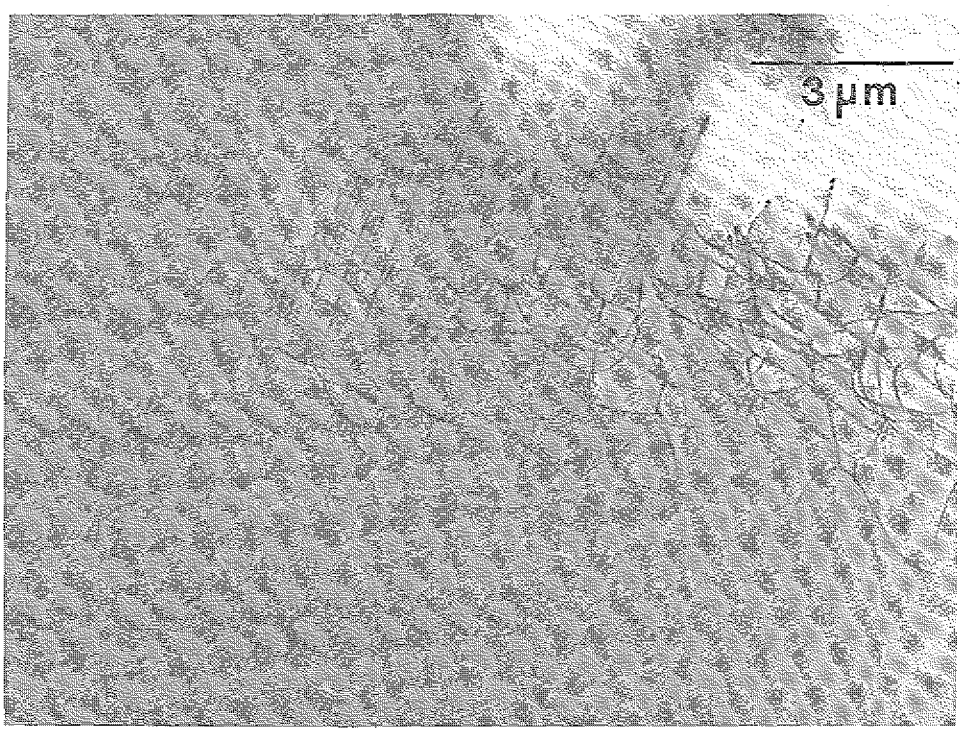


Abb. 5.19: Versetzungsstruktur in $Ge_{0,8}Si_{0,2}$–Kristall. Die lokale Si–Konzentration beträgt hier 50 at.%

Betrachtet man die Versetzungdichte aller untersuchten Kristalle, so zeigt sich, daß unabhängig von der Si–Konzentration diese am Rand der Kristalle größer war als im Zentrum (Tabelle 5.2). Diese Verteilung spricht dafür, daß es während des Abkühlprozesses zu thermomechanischen Spannungen im Kristall kam, die durch unterschiedliche Kontraktion von Tiegel und Kristall hervorgerufen wurden. Dieses wird dadurch bestärkt, daß die untersuchten Kristalle noch aus den Vorversuchen stammten, bei denen mit offenen Quarztiegeln gearbeitet wurde, die zu einer Verzahnung von Kristall und Tiegel führten (siehe Abschnitt 4.2). Darüber hinaus ist die gute Übereinstimmung der hier gemessenen Werte für die EPD mit denen bei den metallographischen Untersuchungen erhaltenen (EPD = $2 \cdot 10^7$ 1/cm^2) hervorzuheben.

Tabelle 5.2

Versetzungsdichten			
Probe	ϱ_Z [cm^{-2}]	ϱ_P [cm^{-2}]	$\bar{\varrho}$ [cm^{-2}]
K1 [5]	2×10^6	5×10^7	2.6×10^7
K2 [5]	8×10^5	3×10^6	1.9×10^6
K3 [8]	2×10^5	8×10^5	5×10^5
K3 [20]	6×10^6	2×10^7	1.3×10^7
K4 [50]	3×10^8	–	3×10^8
K5 [58]	9×10^7	–	9×10^7

Z $\hat{=}$ Kristallzentrum
P $\hat{=}$ Kristallperipherie
[x] $\hat{=}$ lokale Si–Konzentration

Ein weiteres interessantes Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß Großwinkelkorngrenzen nur in Kristallbereichen mit einer hohen lokalen Si–Konzentration ($\geq$ 50 at.%) festgestellt wurden. Dabei traten sie entwederals Grenzfläche zwischen benachbarten Probenbereichen oder in Verbindung mit Korneinschlüssen auf (Abb. 5.20). Die im Vergleich zur umgebenden Matrix erhöhte Si–Konzentration und die regellose Orientierungsbeziehung dieser Einschlüsse deuten auf Sekundärkeime verbunden mit lokalen Konzentrationsschwankungen hin. Da diese Kristalle zur Gruppe I (hohe Ziehgeschwindigkeit) gehörten, ist konstitutionelle Unterkühlung in Verbindung mit einer inhomogene Schmelze als Ursache wahrscheinlich. Die geäußerte Vermutung, daß die erhöhte Si–Konzentration in den Ausscheidungen auf nicht erschmolzenes Silizium zurückzuführen ist, ist aus thermodynamischen und experimentellen Gründen nicht haltbar, da die Schmelzentemperatur bei allen Proben oberhalb der entsprechenden Liquidustemperatur lag.

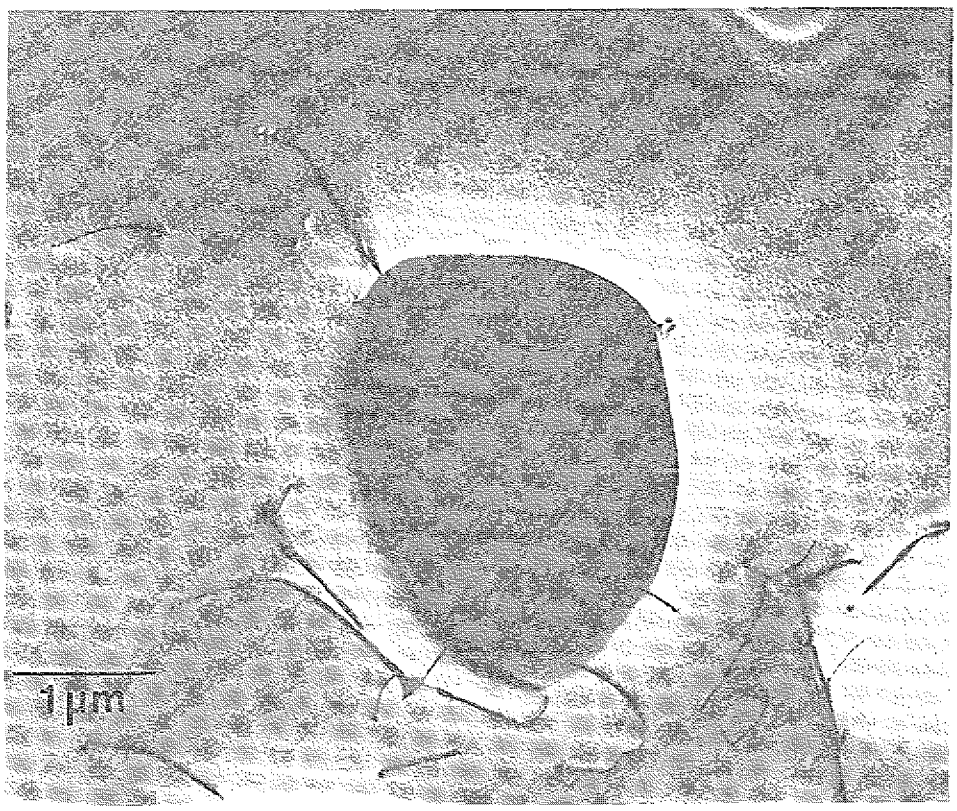


Abb. 5.20: Korneinschluß im $Ge_{0,8}Si_{0,2}$–Kristall, lokale Si–Konzentration ≈ 50 %

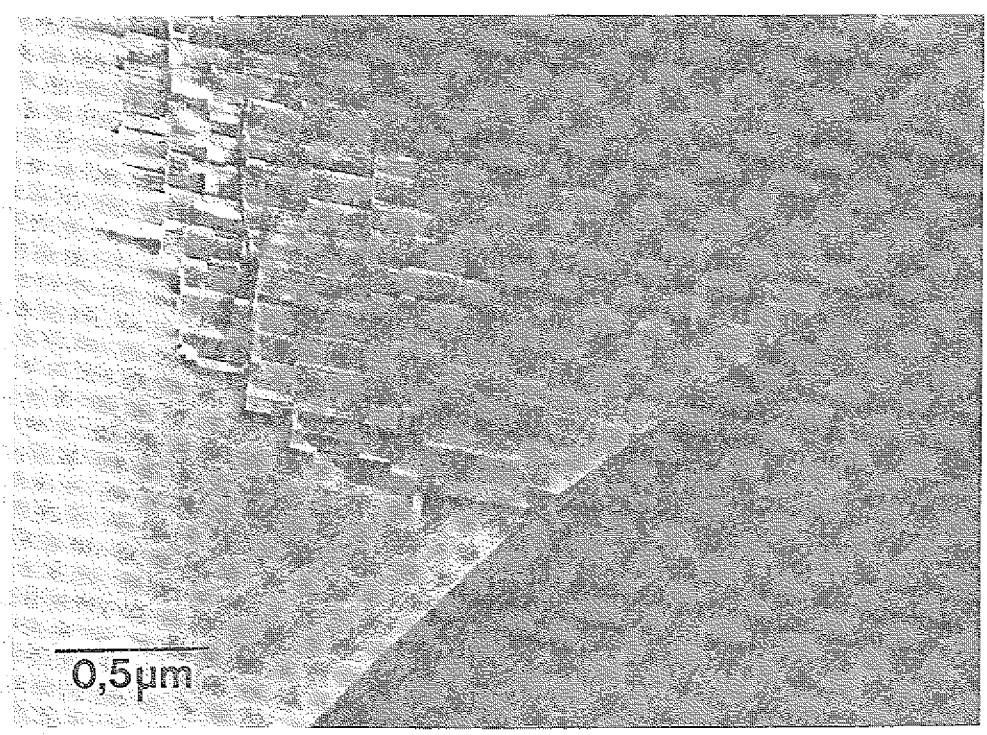


Abb. 5.21: Terrassierte Großwinkelkorngrenze im $Ge_{0,8}Si_{0,2}$–Kristall

Bei der Untersuchung der Großwinkelkorngrenzen fiel auf, daß die Korngrenzenebene eine Ebene gleichen Typs in den fehlorientierten Körnern war. Diese Konstellation ist besonders günstig, da die Korngrenzenenergie hierfür minimal ist, da keine Versetzungsanpassungen eingebaut werden müssen. Diese Korngrenzenebenen waren in der Regel niedrig indiziert ({111}{112}) und zeigten mit steigender Indizierung eine Tendenz zur Ausbildung von Facetten und Terrassen (Abb. 5.21).

5.6 Untersuchung eines $Ge_{0,6}Si_{0,4}$–Einkristalls

Innerhalb der 2. Versuchsphase wurden auch Kristallziehversuche mit Si–Impfkristallen durchgeführt. Die Impfkristalle wurden dazu aus einem industriell gezogenen Si–Einkristall herauspräpariert. Bedingt durch die Tiegelgeometrie hatten sie eine Zylinderform mit 2,5 mm Durchmesser und 50 mm Länge. Eine Orientierung der Impfkristalle konnte nicht vorgenommen werden, da die spezifische Impfkristallgeometrie erst durch mehrstündiges manuelles Schleifen und Polieren erreicht werden konnte.

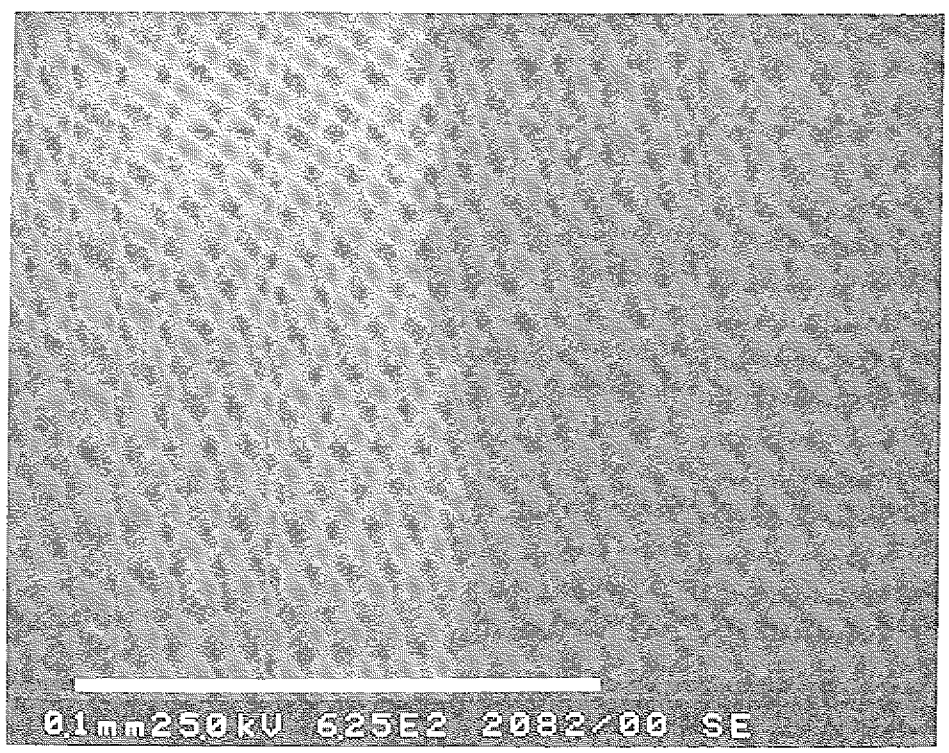


Abb. 5.22: Übergang vom Si–Impfkristall zum erstarrten GeSi–Kristall

In Abbildung 5.22 ist der Übergang zwischen dem Si–Impfkristall (dunkel) und dem gewachsenen Kristall (hell) zu sehen. Deutlich ist eine "Aufrauhung" der Impfkristall

oberfläche zu sehen. Diese wurde durch den Lösungsvorgang der Schmelze hervorgerufen. Da der Impfkristall nur angelöst und nicht angeschmolzen wurde, findet ein scharfer Übergang vom Impfling zum Kristall statt (100 % Si → 40 % Si)

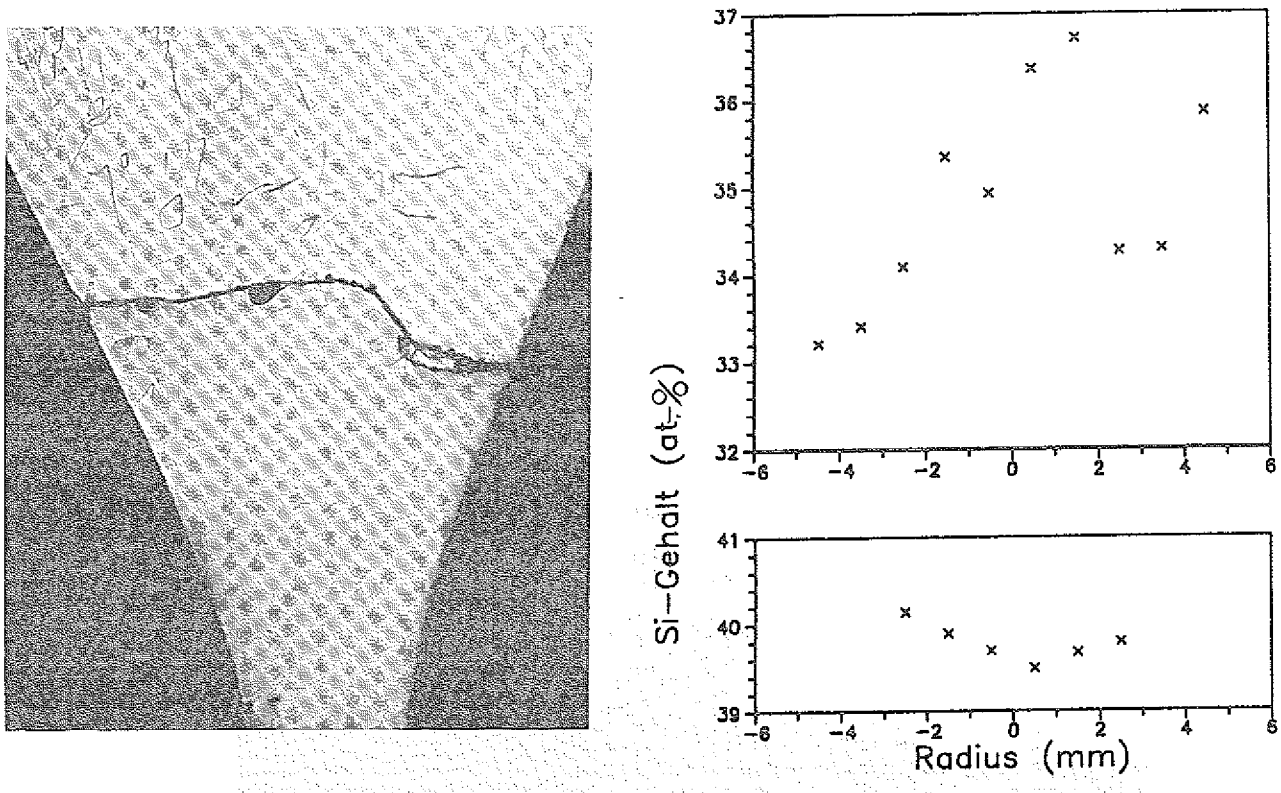


Abb. 5.23: Homogenitätsvergleich zwischen einkristallinem (unten) und polykristallinem (oben) Kristallstück

In der folgenden Abbildung 5.23 ist der gleiche Kristall im Übergangsbereich vom Kristallhals zur Kristallschulter zu sehen. In der Mitte des Bildes läuft ein Riß quer durch den Kristall. Wie Laue–Aufnahmen und metallographische Untersuchungen zeigten, ist der Kristall bis zur Rißlinie einkristallin gewachsen. Die Gesamtlänge des Einkristalls betrug etwa 15 mm.

Vergleicht man den radialen Konzentrationsverlauf im einkristallinen Bereich mit dem im polykristallinen, so ist ein eklatanter Unterschied erkennbar.

Im einkristallinen Bereich liegen die Si–Gehalte der einzelnen Meßpunkte nahe beieinander. Aus dem leicht konkaven Verlauf kann auf ebenso geformte Isothermen geschlossen werden. Berechnet man aus dem radialen Konzentrationsgefälle mit Hilfe des Phasendiagramms den radialen Temperaturgradienten, so erhält man:

$$\nabla_r T \approx 9 \text{ K/cm}$$

Dieser Wert liegt nahe bei dem Wert des Temperaturgradienten, der aus der Analyse der effektiven Wachstumsgeschwindigkeit erhalten wurde ($\nabla T = 7$ K/cm).

Im polykristallinen Bereich streuen die lokalen Si–Gehalte sehr stark. Ein gleichmäßiger radialer Konzentrationsverlauf kann nicht mehr gegeben werden.

Die genaue Ursache für den Übergang vom einkristallinen in polykristallines Wachstum ist unklar. Möglich ist, daß durch die immer noch vorhandenen Temperaturschwankungen kurzfristig die kritische Wachstumsgeschwindigkeit überschritten wurde, so daß konstitutionelle Unterkühlung auftrat.

Zur exakten Bestimmung des Gitterparameters wurde an einem Meßpunkt des einkristallinen Bereiches ein Röntgendiffraktogramm nach dem Bond–Verfahren /5.8/ erstellt (Abb. 5.24). Der gemessene Gitterparameter von

$$a = 5.55024 \text{ Å}$$

weicht vom theoretisch berechneten

$$a(Ge_{0,6}Si_{0,4}) = 5{,}56681 \text{ Å}$$

um weniger als 0,3 % ab. Die Abweichung ist dabei hauptsächlich durch die Unsicherheit in der Konzentrationsbestimmung (EDX) gegeben. Die Halbwertsbreite für den {444}–Reflex entspricht dabei dem Auflösungsvermögen des Diffraktometers, die durch die Primärstrahldivergenz gegeben ist /5.9/

Der Grund, warum nur dieser Kristall einkristallin wuchs, kann durch die Tiegelform erklärt werden.

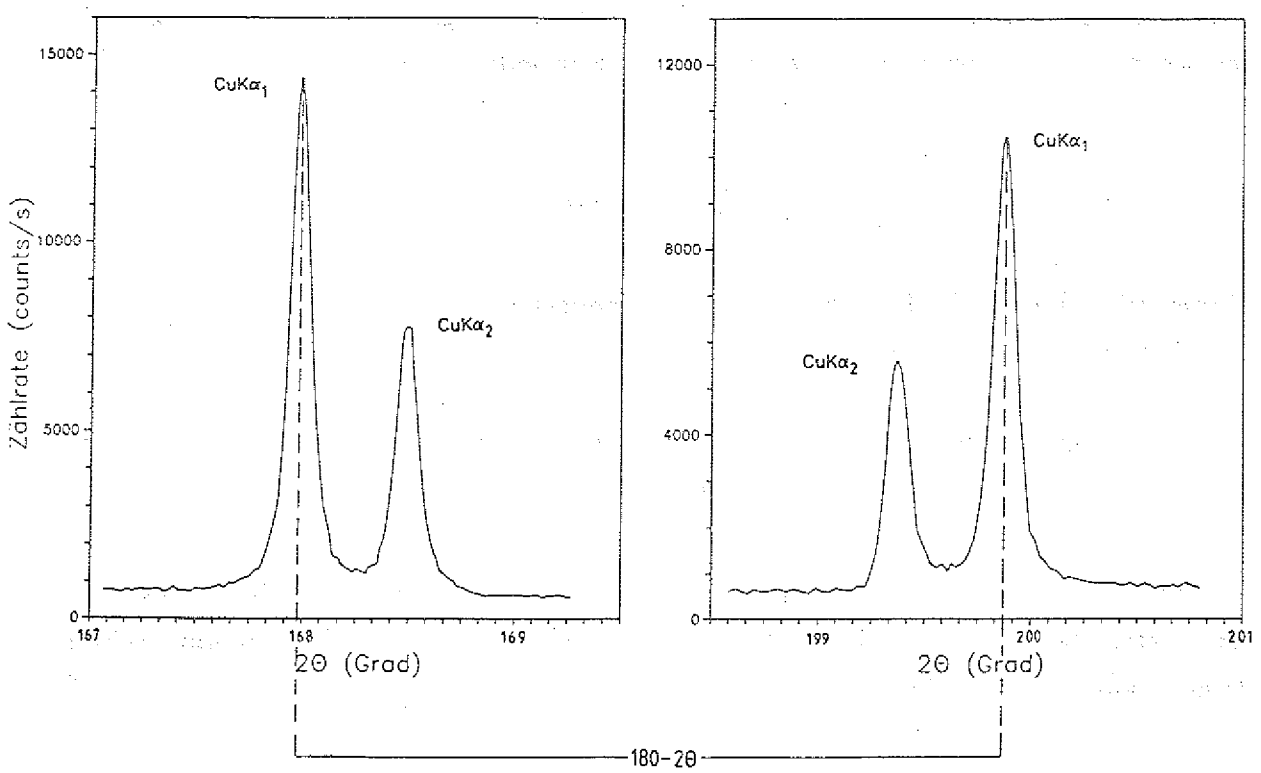


Abb. 5.24: Rockingkurven am {444}–Reflex von $Ge_{0,6}Si_{0,4}$

Der Konus dieses Tiegels war im Vergleich zu den anderen Tiegeln erheblich spitzer. Dadurch konnte der Wärmeaufstau gleichmäßiger verteilt werden. Der Temperaturgradient in der Schmelze war größer als bei stumpfen Tiegeln, so daß die Erstarrungsbedingungen hier, im Hinblick auf konstitutionelle Unterkühlung, besser waren.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden Kristallzuchtversuche nach dem Bridgman–Verfahren im System Germanium–Silizium durchgeführt. Die Zusammensetzung der Legierungen variierte dabei zwischen 5 % und 25 % Silizium.

Im Rahmen dieser Versuche gelang erstmalig die Schmelzkristallisation eines GeSi–Einkristalls mit einem Si–Gehalt von 40 %. Dieses einkristalline Wachstum konnte erreicht werden durch die Verwendung eines Si–Impfkristalls und durch die langsame Erstarrung mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von 0,2 mm/h.

Bei schneller erstarrten Kristallen mit einer Wachstumsgeschwindigkeit bis 1,8 mm/h zeigte der axiale Konzentrationsverlauf ein makroskopisches Segregationsverhalten wie es für diffusiven Transport charakteristisch ist. Gleichzeitig wurden bei diesen Kristallen starke radiale Inhomogenitäten in der Zusammensetzung festgestellt. Diese Diskrepanz konnte erklärt werden durch eine Überlagerung von thermischer Konvektion und solutaler Dämpfung.

Die Konvektionsströme wurden verursacht durch radiale Temperaturgradienten. Diese waren im konischen Teil des Tiegels besonders intensiv ausgeprägt ($\nabla T = 9$ K/cm). Diese Ausprägung wurde hervorgerufen durch einen starken Wärmetransport von der Schmelze zum Tiegel. Die dafür benötigte Temperaturdifferenz konnte sowohl durch Messungen als auch durch die Analyse der Wärmeströme nachgewiesen werden.

Die solutale Dämpfung der Strömung wurde hervorgerufen durch einen Dichtegradienten in der Schmelze, der in Richtung des Gravitationsfeldes zeigte. Da dieser Dichtegradient am Anfang des Erstarrungsvorgangs gering war, überwogen dort die lokalen Strömungen, so daß die Kristalle zunächst homogen erstarren konnten. Mit fortschreitender Kristallisation führte der ansteigende Dichtegradient schnell zu einer starken Dämpfung der Strömung, so daß sich ein durch Diffusion bestimmter Materietransport einstellte. Dadurch ist erklärbar, daß sich stationäres Wachstum mit $k_{eff} = 1$ einstellen konnte.

Zur Analyse des Wärmetransports bei der Kristallzucht wurde die Phasengrenze durch regelmäßige Leistungspulse markiert. Dabei zeigte sich, daß es durch den Tiegelaufbau zu einem Wärmestau im konischen Teil des Tiegels kommt, der zu einer Abnahme des Temperaturgradienten und zum Wärmestrom in Richtung Tiegel führte. Es konnte ge-

zeigt werden, daß die effektive Wachstumsgeschwindigkeit ($v_{eff} \sim 1/3\ v_2$) sich direkt auf Reduzierung des Temperaturgradienten zurückführen läßt.

Die für die Kristallzuchtversuche verwendete Bridgman–Anlage wurde im Rahmen dieser Arbeit entworfen, gebaut und in Betrieb genommen. Die wesentlichen Merkmale dieser Anlage sind die hohe Einsatztemperatur von über 2100 ^{0}C, der zweite Bereich von Ziehgeschwindigkeiten (10^{-2} – 10^4 mm/h), der maximale Kristalldurchmesser von 80 mm und die Temperaturstabilität von $\Delta T/T = 10^{-4}$.

Zur genauen Analyse der Temperaturverteilung und der Wärmeströme wurde ein rechnergesteuertes Meßsystem entwickelt.

Literaturverzeichnis

/1.1/ H. Queisser, Kristallene Krisen, Piper Verlag, 1987

/1.2/ Fischer Weltallmanach 1988, Fischer Taschenbuchverlag, 1987

/1.3/ Metallstatistik 1978–88, ed. Metallgesellschaft, Frankfurt, 1989

/1.4/ Markt und Technik, Nr. 4, 1989

/1.5/ R. Zachai, E. Friess, G. Abstreiter, E. Kasper, H. Kibbel, 19th ICPS (1988) 487, ed. W. Zawadski, Warschau

/1.6/ M.A. Gell, Phys. Rev. B 38 (1988) 7535

/1.7/ U. König, 21. IFF–Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, 1990

/1.8/ R. Braunstein, A.R. Moore, F. Herman, Phys. Rev. 109 (1958) 695

/1.9/ M.Ya. Bakivov, R.S. Madatov, Yu.M. Mustagaev, R.B. Gasymov, Gelioteknika, Vol. 22, Nr. 3 (1986) 8–10

/1.10/ D.M. Rowe, Jour. Pow. Sources 19 (1987) 247–259

/1.11/ M.C. Steele, F.D. Rosi, Jour. Appl. Phys., Vol. 29, Nr. 11 (1958) 1517

/1.12/ A. Magerl, C. Holm, Nucl. Instr. and Meth.:, to be published

/1.13/ A. Rouzaud, D. Camel, J.J. Favier, Jour. Crystal Growth 73 (1985) 149

/1.14/ A. Dahlen, Diplomarbeit, RWTH–Aachen, 1987

/1.15/ R.N. Hall, T.J. Soltys, IEEE Trans. Nucl. Sci, NS–18, 160 (1971)

/1.16/ W.L. Hansen, Nucl. Instr. and Meth. 94 (1971) 377

/1.17/ Handbook of Chemitry and Physics, CRC–Press, 1989

/1.18/ W. Schilling, 21. IFF–Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, 1990

/1.19/ H. Ibach, H. Lüth, Einführung in die Festkörperphysik, Springer Verlag

/1.20/ Binary Alloy Phase Diagrams, ed. T.B. Massalski, Am. Soc. for Metals, 1986

/1.21/ H. Stöhr, W. Klemm, Zeitschrift f. anorg. u. allg. Chemie, 241, Nr. 4 (1939) 305–324

/1.22/ V.T. Bublik, S.S. Gorelik, A.A. Zaitsev, A.Y. Polyakov, phys. stat. sol.(b) 65 (1974) K79–K84

/1.23/ T. Soma, phys. stat. sol.(b) 95 (1979) 427

/1.24/ T. Soma, phys. stat. sol.(b) 98 (1980) 637

/2.1/ J. Czochralski, Zeitschrift für phys. Chemie 92 (1918) 219

/2.2/ R. Gremmelmaier, Zeitschrift für Naturforschung 11a (1956) 511–513

/2.3/ E.A..P. Metz, R.C. Miller, R. Mazelsky, Jour. Appl. Phys. 33 (1962) 2016–2017

/2.4/ P.W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60 (1925) 303–383

/2.5/ D.C. Stockbarger, Rev. Sci. Instrum. 7 (1936) 416–419

/2.6/ F. Stöber, Zeitschrift für Kristallographie 61 (1925) 299–314

/2.7/ J.M. Welter, 10. IFF–Ferienkurs, KFA Jülich, 1979

/2.8/ K.–Th. Wilke, J. Bohm, Kristallzüchtung, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt (Main), 1988

/2.9/ W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, B. Chalmers, Acta Metallurg. 1 (1953) 428–437

/2.10/ W.A. Tiller, J.W. Rutter, Canad. Jour. Phys. 34 (1956) 96–121

/2.11/ E. Scheil, Zeitschrift für Metallkunde 34 (1942) 70–72

/2.12/ D.H.Kim, Dissertation, MIT–Boston, 1990

/2.13/ W.Zuhlehner, Jour. Crystal Growth, 65 (1983) 189–213

/2.14/ F.J. Bremer, Jül–Bericht 2199, KFA Jülich, 1988

/2.15/ J.A. Burton, R.C. Prime, W.P. Slichter, Jour. chem. Phys. 21 (1953) 1987–1991

/2.16/ A.S. Jordan, Jour. Crystal Growth 71 (1985) 551

/2.17/ Technisches Datenblatt EK96, Fa. Ringsdorf, Bonn

/2.18/ Höfer, Heraeus Quarzschmelze, Hanau, pers. Mitteilung 1990

/2.19/ J.C. Brice, The Growth of Crystals from Liquids, North–Holland Publishing Company, Amsterdam, 1973

/2.20/ E. Bauser, G.A.Rozgonyi, Appl. Phys. Lett., 37 (1980) 1001–1003

/2.21/ W. Kurz, D.J. Fischer, Fundamentals of solidification, Trans Tech Publications, 1989

/2.22/ J.A.M. Dikhoff, Philips techn. Rundschau 25 (1963/64) 441–454

/2.23/ J.P. Dismukes, W.M. Yim, Jour. Crystal Growth 22 (1984) 287–294

/2.24/ W.W. Mullins, R.F. Sekerka, Jour. Appl. Phys. 34, Nr. 2 (1963) 323–329

/2.25/ W.W. Mullins, R.F. Sekerka, Jour. Appl. Phys. 35, Nr. 2 (1964) 444–451

/3.1/ Handbuch Crystalox CRT4000, Fa. Crystalox

/3.2/ R. Marx, M. Goertz, KFA–ZEL, Interner Bericht, KFA Jülich, 1988

/3.3/ R. Schlösser, KFA–ZEL, Interner Bericht, KFA Jülich, 1989

/3.4/ B. Wloch, KFA–ZEL, Interner Bericht, KFA Jülich, 1986

/3.5/ Datenblatt Sigri Hartfilz, Typ PR–202–16, Fa. Sigri, Meitingen

/3.6/ Informationsschrift über Quarzglas, Fa. Heraeus

/3.7/ H. Schlitt, Regelungstechnik in Verfahrenstechnik und Chemie, Vogel–Verlag, 1978

/3.8/ H. Meier, ZEL, Forschungszentrum Jülich, pers. Mitteilung 1990

/3.9/ IPTS–68 Tabelle, aus Temperatur, ed. T.J. Quinn, Academic Press, 1983

/3.10/ E. Quintero, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1985

/3.11/ H. Brixy, Jül–Bericht 2051, IRE, KFA Jülich, 1986

/3.12/ H. Fechner, ZEL, Forschungszentrum Jülich, pers. Mitteilungen

/3.13/ Datenblatt DMM 196, Fa. Keithley

/3.14/ Plotit 1.3

/4.1/ Anaysenbericht Nr. 279, ZCH, Forschungszentrum Jülich, 1988

/4.2/ A.F.Bogenschütz, Ätzpraxis für Halbleiter, Hanser Verlag, München, 1967

/4.3/ H.Rüfer, Wacker–Chemitronik, pers. Mitteilung, 1988

/4.4/ T.P. Chen, Y.D. Guo, T.S. Huang, Jour. Crystal Growth **94** (198) 683–688

/4.5/ K. Hoshikawa, H. Nakanishi, H. Kohda, M. Masahiro, Jour. Crystal Growth **94** (1989) 643–650

/4.6/ J.P. Dismukes, L. Ekstrom, Trans. metallurg. Soc. of AIME **233** (1965) 672–680

/4.7/ W.H. Dietz, H.A. Herrman, Kristall und Technik **4**, Nr. 3 (1969) 413–421

/4.8/ S.I. Tairov, V.I. Tagirov, M.G. Shakhatakhtinskii, A.A. Kuliev, Soviet Phys. Crystallography **10**, Nr. 5 (1966) 632–633

/4.9/ S.I. Tairov, V.I. Tagirov, M.G. Shakhatakhtinskii, V.N. Vigdorovieh, A.A. Kuliev, Doklady Akademii Nauk SSSR **176**, Nr. 4 (1967) 851–854

/4.10/ R.Singh, A.F. Witt, H.C. Gatos, Jour. electroch. Soc. **115** (1968) 112–113

/4.11/ A.F.Witt, M. Lichtensteiger, H.C. Gatos, Jour. electroch. Soc. **121** (1974) 787–790

/4.12/ H.J. Scheel, Jour. Crystal Growth, **13/14** (1972) 560–565

/4.13/ E.O. Schulz–Dubois, J. Crystal Growth **12** (1971) 81–87

/4.14/ D. Stenkam, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1990

/5.1/ J. Völkl, Dissertation, Universität Erlangen–Nürnberg, 1988

/5.2/ Handbook of Electronic Materials, Vol. 5, ed. M. Neuberger, IFI/Plenum, 1971

/5.3/ P. Penning, Philips Res. Reprints 13 (1958) 79–97

/5.4/ J.C. Brice, Jour. Crystal Growth 6 (1970) 205–206

/5.5/ Handbuch für System 9900, Fa. EDAX, 1986

/5.6/ P.M.Adornato, R.A.Brown, Jour. Crystal Growth 80 (1987) 155–190

/5.7/ V.N. Romanenko, Yu.M. Smirnov, Inorganic Materials 6 (1970) 1527–1532

/5.8/ W.L. Bond, Acta Cryst. 13 (1960) 814

/5.9/ F. Sajovec, K. Bickmann, IFF, pers. Mitteilung, 1990

Anhang

```
*************************************************
* TEMPERATURSTEUERUNG FÜR BRIDGMAN-KRISTALLZUCHT *
*                                                *
*      H.FECHNER,R.SCHLÖSSER,E.KARTHAUS          *
*      FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH, ZEL/IFF         *
*                                                *
*   STEUERUNG:           PAS 1000                *
*   BETRIEBSSYSTEM:      CP/M                    *
*   PROGRAMMIERSPRACHE:  MSR-BASIC               *
*   INTERPRETER:         MSRBASCI                *
*************************************************


  1     dat=0
  5     close all
 10   REM INITIALISIERUNG
 11     ul$="________________________________________"
 12     dabasi=112
 13     INV=10000
 14     ATIME=1
 15     end%=0
 16     YP=0
 17     wort$=""
 18     PZ=0
 20   REM Spezialversion mit Filterverstärker,ohne Autocal und Offset
 30     V=1
 35     DIM TDOWN(2)
 40     DIM MUX(8)
 42     DIM WERT(7)
 46     DIM IST(7),IST1(7),ISTU(7),ISTU1(7)
 48     DIM SOLL(6),RS(6),PE(6),PR(6)
 50     DIM Y(6),E(6),E1(6),E2(6),KP(6),KI(6),KD(6)
 52     DIM YO(6),YU(6),YD(6),AK(6)
 54     DIM YH(6),TN(6),UW(6),Volt(6)
 78     DIM abfrag(6)
 90     MUX(1)=129
100     MUX(2)=130
110     MUX(3)=3
120     MUX(4)=132
130     MUX(5)=5
140     MUX(6)=6
150     MUX(7)=150
151     SOLL=0,RS=0,RP=0,DELTA=0
```

```
 350   REM Reglerparameter Grundeinstellung
 352     AK=0, Y=0,j=0
 354     YU=0,YO=5000,YD=10000
 356     E=0,E1=0,E2=0
 358     TA=3,TN=1200,KD=0
 359     KP=30,PE=0,PR=0
 360     KI=TA/TN
 362     MAT Y=[Y],AK=[AK],E=[E],E1=[E1],E2=[E2]
 363     MAT KP=[KP],KD=[KD],TN=[TN],PE=[PE],PR=[PR]
 364     MAT YO=[YO],YU=[YU],YD=[YD],KI=[KI]
 366     MAT RS=[RS],SOLL=[SOLL]

 400   REM ITM1000 initialisieren
 410   REM und Vergleichstemperatur bestimmen
 420     GOSUB 2000

 600     BEG=1
 610     END=3
 620     MUX(END+1)=MUX(BEG)
 630     I=BEG
 640     COMMAND(0)=20*256
 800     TDOWN(1)=1
 810     TDOWN(2)=1
 820     DEFINE TASK1,0.2,8000
 830     DEFINE TASK2,ATIME,1300
 840     DEFINE TASK3,2,4000
 850     ACTIVATE TASK1,TASK2,TASK3
 900     GOTO 10000

1300   REM PI-Regel-Routine ,TASK 2
1305   REM Schaltroutine
1310     REP=3
1315     IF GET(193)<>78 THEN 1315
1320     CALL(1,X,E)
1330     IF E <> 0 THEN 1320
1332     REP=REP-1
1333     IF ABS(X-IST(I)) < 1 THEN 1340
1334     if dat=1 then PRINT ON(12) X ,tasz ,I,REP
1335     IF REP > 0 THEN 1315
1340     IST(I)=X
1350     PUT(128)=MUX(I+1)
1360     OK=GET(128)
1440     IF I <> BEG THEN 1470
1450     tasz=tasz+1
```

```
1455     if tasz>=9999 then tasz=0
1460     PRINT [15,70] tasz AS 4I
1470     DELTA = SOLL(I)-RS(I)
1480     IF ABS(DELTA) < RP THEN RS(I)=SOLL(I) ELSE 1500
1495     GOTO 1510
1500     IF DELTA > 0 THEN RS(I)=RS(I)+RP
1505     if DELTA<0 then RS(I)=RS(I)-RP
1506     if ha$="hand" then RS(I)=IST(I)
1510     E(I)=RS(I)-IST(I)
1511     if j=0 then E(I)=0
1512     if RA=0 then E(I)=SOLL(I)-IST(I)
1520     VEC Y=PI(Y,E,E1,KP,KI,YO,YU,YD,AK)
1525     IF ha$="hand" THEN 1526 else 1530
1526     IF tasz/20-int(tasz/20)=0 Then YH(I)=YH(I)+PR(I)
1527     IF abs(YH(I)-PE(I))<=P1R THEN YH(I)=PE(I)
1528     Y(I)=YH(I)
1530     UW(I)=SQR(Y(I)*0.1)
1531     if tasz>=INV then 1532 else 1540
1532     if ma$="EIN" then UW(I)=SQR((Y(I)+YP)*0.1) else 1540
1533     PZ=PZ+1
1534     IF PZ>=PD then tasz=0
1535     IF PZ>=PD then PZ=0
1540     IF UW(I)<0 THEN UW(I)=0
1550     IF UW(I)>30 THEN UW(I)=30
1560     Volt(I)=UW(I)*4096/30
1570     if dat=1 then goto 1571 else goto 1580
1571     IF I=1 THEN PRINT ON(11) IST(I),IST(I+1),IST(I+2),tasz
1580     GOSUB 29000
1590     I=I+1
1600     IF I>3 THEN I=1
1900     RETURN

2000   REM Vergleichstemperatur Tv bestimmen
2010     GOSUB 2400
2020     LET PUT(128)=17
2030     A = GET(128)
2040     GOSUB 2200
2050     NORM=X
2060     LET PUT(128)=20
2070     A = GET(128)
2080     GOSUB 2200
2090     PT100=X
2100     Tv = 25
2110     GOSUB 2500
```

```
2120   RETURN

2200   REM 1s warten und Spannung lesen
2205     CALL(2,11,0)
2210     FOR WART = 1 TO 5
2220         IF GET(193)<>78 THEN 2220
2230         CALL(1,X)
2240     NEXT WART
2260   RETURN

2400   REM ITM 1000 für PT100 initialisieren
2402   REM
2410   REM 80-fache Verstärkung
2412     CALL(2,2,20)
2414     CALL(2,3,4)
2416   REM Messdauer 200ms
2418     CALL(2,4,200)
2424   REM Positive Polarität
2426     CALL(2,6,0)
2428   REM Werte übernehmen
2430     CALL(2,7,0)
2432     FOR WART=1 TO 200
2434     NEXT WART
2436   REM Filter ausschalten
2438     CALL(2,9,0)
2440   REM Spannungsausgabe
2442     CALL(2,8,2)
2450   RETURN

2500   REM ITM 1000 für Thermoelement initialisieren
2502   REM
2504   REM Vergleichstemperatur übergeben
2506     X=Tv
2507     X=20
2508     CALL(2,1,X)
2510   REM 1000-fache Verstärkung
2512     CALL(2,2,200)
2514     CALL(2,3,5)
2516   REM Messdauer 200ms
2518     CALL(2,4,200)
2520   REM Thermoelementtyp B
2522     CALL(2,5,2)
2524   REM Positive Polarität
2526     CALL(2,6,0)
```

```
2528   REM Werte übernehmen
2530     CALL(2,7,0)
2532     FOR WART=1 TO 200
2534     NEXT WART
2536   REM Filter ausschalten
2538     CALL(2,9,0)
2540   REM Temperaturausgabe
2542     CALL(2,8,0)
2550   RETURN

3000     FOR J1=1 TO 50
3010     NEXT J1
3020   RETURN
4000   REM Task 2, 2000 ms
4001     IF TDOWN(2)>0 THEN RETURN
4002     TDOWN(2)=TDOWN(2)+5
4003     GOSUB 6000
4005     FOR K=1 TO 3
4010         PRINT [2,K*12] IST(K) AS 7F2
4020         PRINT [3,K*12] SOLL(K) AS 7F2
4025         PRINT [4,K*12] RS(K) AS 7F2
4030         PRINT[5,K*12] E(K) AS 7F2
4035         PRINT[6,K*12] Y(K) AS 7F2
4040         PRINT[7,K*12] YH(K) AS 7F2
4045         PRINT[8,K*12] KP(K) AS 7F2
4050         PRINT[9,K*12] TN(K) AS 7F2
4080     NEXT K
4090   IF ha$="auto" THEN PRINT[4,60] "Rampe : ";RA AS 3I;"C/h"
4091   IF ha$="hand" THEN PRINT [4,60] "Rampe :";P1R AS 7F2;"W/min"
4092   IF ha$="hand" THEN PRINT [5,60] "Endleistung :";P1E AS 4I;"W"
4100     PRINT[6,60] "Puls ";YP AS 4I;"W"
4110     PRINT[7,60] "fuer";PD as 2I;"s  alle ";IZ as 5I;"s"
4190   RETURN

6000   REM Bildschirmmaske
6010     FOR K=1 TO 3
6020         PRINT [0,K*12] "Kanal ";K AS 1I
6030     NEXT K
6040     PRINT [2,0] "X  in C  :"
6045     PRINT [3,0] "W  in C  :"
6050     PRINT [4,0] "RS in C  :"
6060     PRINT [5,0] "E  in C  :"
6070     PRINT [6,0] "Y  in W  :"
6080     PRINT [7,0] "YH in W  :"
```

```
6090     PRINT [8,0] "KP in W/K:"
6100     PRINT [9,0] "TN in s  :"
6150     PRINT [10,0]ul$
6155     PRINT [10,40]ul$
6200   RETURN

7000   REM Eingabe routine
7005     LET chx$="",wort$="",zahl$=""
7010     ein%=0
7100   REM
7105     IF end%=1 THEN GOTO 9000
7110     IF ein%=0 THEN GOTO 7105
7120   REM ein%=0
7124     end%=0
7125     IF LEN(zahl$)>0 THEN 7140
7130     zahl=0
7135   RETURN
7140     zahl=VAL(zahl$)
7150   RETURN
7210     GOTO 7100
7500     GOTO 7000

8000   REM task1 , 200 ms ( 19 ms)
8010     chx$=INCHAR$(0)
8020     IF LEN (chx$) = 0 THEN RETURN
8030     IF chx$=CHR$(27) THEN end%=1
8040     IF chx$=CHR$(13) THEN 8200
8045     IF chx$=CHR$(08) THEN 8100
8046     IF chx$=CHR$(48) THEN 8300
8047     IF chx$=CHR$(49) THEN 8300
8048     IF chx$=CHR$(50) THEN 8300
8049     IF chx$=CHR$(51) THEN 8300
8050     IF chx$=CHR$(52) THEN 8300
8051     IF chx$=CHR$(53) THEN 8300
8052     IF chx$=CHR$(54) THEN 8300
8053     IF chx$=CHR$(55) THEN 8300
8054     IF chx$=CHR$(56) THEN 8300
8055     IF chx$=CHR$(57) THEN 8300
8068     IF chx$=CHR$(45) THEN 8300
8069     IF chx$=CHR$(46) THEN 8300
8070     wort$=wort$+chx$
8080     PRINT[20,30]wort$
8090   RETURN
8100     LET chx$="",wort$="",zahl$=""
```

```
 8110     GOTO 8200
 8200     ein%=1
 8210     PRINT[20,15]"          "
 8220     PRINT[20,30]"          "
 8230   RETURN
 8300     zahl$=zahl$+chx$
 8310     PRINT[20,15]zahl$
 8320   RETURN

 9000   REM definiertes Programmende
 9010     SUSPEND TASK ALL
 9015     COMMAND(0)=0
 9020   STOP

10000   REM EingabeSequenz (Seq 2)
10010     PRINT[11,0]"HAND/AUTO                    (1)"
10020     PRINT[12,0]"Aufnahme EIN/AUS             (2)"
10030     PRINT[13,0]"Sollwerte                    (3)"
10040     PRINT[14,0]"Stellwerte                   (4)"
10050     PRINT[15,0]"Prop.-Verstaerkung           (5)"
10060     PRINT[16,0]"Nachstellzeit                (6)"
10070     PRINT[17,0]"Leistungspuls EIN/AUS        (7)"
10071     PRINT[20,0]"Bitte waehlen !              "
10100     GOSUB 7000
10105     GOSUB 20100
10110     IF zahl<0 or zahl > 7 THEN 10100
10112     zahl1=zahl
10115     PRINT [10+zahl1,34]"*"
10120     IF zahl=1 THEN GOSUB 20200
10130     IF zahl=2 THEN GOSUB 20400
10140     IF zahl=3 THEN GOSUB 20600
10150     IF zahl=4 THEN GOSUB 20800
10160     IF zahl=5 THEN GOSUB 21000
10170     IF zahl=6 THEN GOSUB 21200
10080     IF zahl=7 THEN GOSUB 21400
20000     GOTO 10000
20100     zahl=INT(zahl)
20110     zahl=ABS(zahl)
20120   RETURN
20200     GOSUB 7000
20210     IF wort$ = "hand" THEN 20212 ELSE 20211
20211     IF wort$="HAND" THEN 20212 ELSE 20220
20212     GOTO 23000
20213     ha$="hand"
```

```
20214     KP1=0
20215     MAT KP=[KP1]
20216     GOTO 20250
20220     IF wort$ = "auto" THEN 20225 ELSE 20222
20222     IF wort$ = "AUTO" THEN 20225 ELSE 20240
20225     MAT KP=[KP]
20227     goto 22000
20228     ha$="auto"
20229     zahl1=1
20230     GOTO 20250
20240     wort$="           "
20245     PRINT[20,30] wort$
20247     GOTO 20200
20250     wort$="           "
20255     PRINT[20,30] wort$
20270     PRINT[11,70]ha$
20280     PRINT[10+zahl1,34]" "
20290   RETURN
20400     GOSUB 7000
20402     IF wort$="ein" THEN 20406 ELSE 20404
20404     IF wort$="EIN" THEN 20406 ELSE 20450
20406     fi$="ein"
20407     PRINT[18,30]"Filename ?"
20408     GOSUB 7000
20410     IF LEN(wort$) > 5 THEN 20408
20412     filn$="A:"+wort$
20413     SUSPEND TASK ALL
20414     FOR i2= 1 TO 2
20415         CREATE filn$+CHR$(48+i2)
20417         OPEN filn$+CHR$(48+i2),(10+i2),0
20420     NEXT i2
20425     ACTIVATE TASK ALL
20430     dat=1
20435     PRINT[18,30]"          "
20440     GOTO 20550
20450     IF wort$="aus" THEN 20460 ELSE 20455
20455     IF wort$="AUS" THEN 20460 ELSE 20500
20460     fi$="aus"
20465     dat=0
20470     CLOSE ALL
20490     GOTO 20550
20500     wort$="           "
20510     PRINT[20,30]wort$
20520     GOTO 20400
```

```
20550     wort$="            "
20560     PRINT[20,30]wort$
20570     PRINT[12,70]fi$
20575     PRINT[13,70]filn$
20580     PRINT[10+zahl1,34]" "
20590   RETURN

20600   REM Sollwerteingabe
20605     abfrag$="Sollwert "
20610     GOSUB 30000
20615     IF chan=0 THEN RETURN
20620     SOLL(chan)=abfrag(chan)
20700     GOTO 20610
20800   REM Stellgrößeneingabe
20805     abfrag$="Stellwert"
20810     GOSUB 30000
20815     IF chan=0 THEN RETURN
20820     YH(chan)=abfrag(chan)
20900     GOTO 20810
21000   REM Proportionalverst.
21005     abfrag$="P.-Verst. "
21010     GOSUB 30000
21015     IF chan=0 THEN RETURN
21020     KP(chan)=abfrag(chan)
21100     GOTO 21010
21200   REM Nachstellzeit
21205     abfrag$="Nachst.-Z."
21210     GOSUB 30000
21215     IF chan=0 THEN RETURN
21220     TN(chan)=abfrag(chan)
21300     GOTO 21210

21400    REM LEISTUNGSPULS
21401    zahl1=zahl
21410    gosub 7000
21420    if wort$="ein" then 21500
21421    if wort$="EIN" then 21500
21430    if wort$="aus" then YP=0
21440    if wort$="AUS" then YP=0
21441    goto 21581
21450    return
21500    PRINT [20,0] "Puls (W)          "
21501    ma$="EIN"
21510    GOSUB 7000
```

```
21530    YP=int(zahl)
21540    PRINT [20,0] "Intervall (s)          "
21550    gosub 7000
21551    if zahl<0 then 21540
21553    IZ=zahl
21560    INV=int(zahl/3)
21570    Print[20,0] "Pulslaenge (3s)          "
21571    gosub 7000
21572    PDP=int(abs(zahl))
21573    PD=3*PDP
21574    tasz=0
21581    wort$="                    "
21582    print[20,0]wort$
21583    print[10+zahl1,34]" "
21584    gosub 10000
21590    return

22000     REM Sollwertrampe berechnen
22010     PRINT [20,0] "Rampe (xC/h) : ";
22020     GOSUB 7000
22030     IF zahl=0 THEN RP=0 ELSE GOTO 22105
22031     for i=1 to 3
22032     RS(i)=SOLL(i)
22033     next i
22034     RA=0,j=1
22035     wort$="        "
22040     GOTO 20228
22105     RA=zahl
22110     RP = zahl/3600*ATIME*(END-BEG+1)
22116     wort$="            "
22117     for i=1 to 3
22118     RS(i)=IST(i)
22120     next i
22121     j=1
22122     GOTO 20228

23000   REM Leistungsrampe berechnen
23010  PRINT[20,0] "Endleistung (W)"
23020  GOSUB 7000
23021  P1E=abs(zahl)
23022  IF P1E>5000 THEN P1E=5000
23030  FOR i=1 TO 3
23040  PE(i)=P1E
23050  NEXT i
```

```
23060  PRINT[20,0] "Leistungsrampe (W/min)"
23070  GOSUB 7000
23071  P1R=abs(zahl)
23080  FOR i=1 TO 3
23090  IF YH(i)-PE(i)>0 THEN PR(i)=P1R*(-1) ELSE PR(i)=P1R
23100  IF P1R=0 then YH(i)=PE(i)
23110  NEXT i
23120  GOTO 20213

29000   REM DAC-Ausgabe
29005     danr =2*(I-1)
29010     Volt=Volt(I)
29030   REM lsb  bestimmen und linksbündig verschieben
29040     PUT(dabasi+danr) = INT(16*(Volt-16*INT(Volt/16)))
29050     PUT(dabasi+danr+1)=INT(Volt/16)
29060   RETURN
30000     wort$=""
30010     PRINT[20,0]"Kanal-Nr. ?           "
30020     GOSUB 7000
30030     GOSUB 20100
30040     chan=zahl
30050     IF chan = 0 THEN 30110
30055     IF chan > END THEN 30110
30060     PRINT[20,0]abfrag$;chan AS 2I;" ?        "
30070     wort$=""
30080     GOSUB 7000
30090     abfrag(chan)=VAL(zahl$)
30100   RETURN
30110     PRINT[10+zahl1,34]" "
30120   RETURN
31010     PRINT ON (0)"rechenzeit-Messprogramm"
31020     PRINT ON (0)"Zeilennummer";
31025     INPUT Q9
31030     CALL(247,Q9)"CTC-START & GOSUB Q9"
31040     CALL(246,T9)"CTC-STOP & EVAL T9"
31050     PRINT ON (0) T9 AS 6I ;"ms Rechenzeit"
31060   STOP
31100     chx$=INCHAR$(0)
31105     FOR jx=1 TO 10
31107     NEXT jx
31110     IF LEN(chx$)=0 THEN 31100
31120     PRINT "1",chx$
31130     GOTO 31100
```

Temperaturen in einem Kristallzuchtofen

R.Welzel, ZAT

1. Einleitung

Es werden Temperaturen in einem elektrisch beheizten Kristallzuchtofen bestimmt. Seine im wesentlichen rotationssymmetrische Struktur zeigt Abb. 3.1 (Seite 31). Es wird ein Finite–Element–Programm benutzt, das die stationäre Wärmeleitungsgleichung bearbeitet. Nichtlinearitäten treten auf:

1. durch Materialkonstanten wie die Wärmeleitfähigkeit λ und Wärmequellen $\dot{Q}_V$, die temperaturabhängig eingegeben werden;
2. durch Strahlungsrandbedingungen.

2. Geometrie

Das Rechenmodell des Ofens bildet nur einen Teil der Gesamtstruktur (einen 60^0 Sektor) nach. Es ist ein bezüglich der Geometrie und der thermischen Randbedingungen symmetrischer Teil. Das Modell besteht aus 207 3–D–Elementen mit je 20 Knotenpunkten. Seine Geometrie geht aus den Abbn. 1–4 hervor. Die Abbn. 1 und 3 zeigen das Gesamtmodell, dessen Elemente grob in 2 Gruppen unterteilt werden können.

1. Elemente, die feste Materialien beschreiben (Abb. 2 und 4).

2. Elemente, die das Vakuum nachbilden.

3. Material–Nummern

Die beiden Elementgruppen 1. feste Materialien, 2. Vakuumelemente werden weiter in Untergruppen aufgeteilt und durch Material–Nummern gekennzeichnet.Die Abb. 4 zeigt die Elemente mit den Material–Nrn. 1–16, welche die festen Materialien beschreiben. Die Abb. 3 zeigt das Gesamtmodell mit allen 27 Material–Nummern.

Die 27 Elementgruppen unterscheiden sich durch Materialkonstanten und Randbedingungen; d.h. durch die Wärmeleitfähigkeit λ, die Wärmequellen $\dot{Q}_V$ und die an den

Randflächen des Modells vorgeschriebenen Wärmestromdichten $\dot{q}$. Sind an Randflächen keine Wärmestromdichten vorgeschrieben, so wird dort Adiabasie ($\dot{q} = o$) angenommen.

Die Tabelle 1 zeigt, wodurch sich die festen Materialien voneinander unterscheiden. (Material–Nrn. 1–16). Die Tabelle 2 zeigt entsprechend, wodurch sich die Vakuumelemente voneinander unterscheiden (Material–Nrn. 17–27).

4. Materialkonstanten λ, $\dot{Q}_v$; Wärmestromdichten $\dot{q}$

Die Temperaturabhängigkeit der Materialkonstanten λ und $\dot{Q}_v$ bzw. des elektrischen Widerstandes R(T) wird durch Polynome ausgedrückt.

$$f(T) = \sum_i a_i T^i \qquad T_{min} \leq T \leq T_{max}.$$

Im folgenden werden die Polynomkoeffizienten a_i und der Bereich: $[T_{min}, T_{max}]$ angegeben.

An den Außenflächen derjenigen Elemente, die am Rande des 60° Sektors des Rechenmodells liegen (diese haben keine Nachbarelemente), wird als Randbedingung die Wärmestromdichte $\dot{q}$ vorgeschrieben. Sie berechnet sich nach einer der folgenden 4 Formeln:

1. $\dot{q} = 0$ — Adiabasie (Default–Annahme)
2. $\dot{q}_B = c \neq o$ — Einfallende Wärmestrahlung (s. Mat–Nr. 16)
3. $\dot{q}_\alpha = \alpha(T - T_u)$ — Konvektiver Wärmeübergang

   α: Wärmeübergangskoeffizient
   T_u: Umgebungstemperatur

4. $\dot{q}_s = K \cdot \dfrac{\sigma \cdot (T^4 - T_u^4)}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1}$ — Wärmeaustausch durch Strahlung

   T: Temperatur der betrachteten Randfläche F_1
   T_u: Temperatur einer Fläche F_2, mit der F_1 im Strahlungsaustausch steht.

ϵ_1, ϵ_2:	Emissionskoeffizienten der Flächen F_1 und F_2
$K = 1$:	unendlich ausgedehnte, ebene, parallele Platten
$\lvert K \rvert < 1$:	endliche ebene Platten; richtungsabhängiger Strahlungsaustausch.

Im folgenden werden die eingegebenen Konstanten: c, α, T_u, K, ϵ_1, ϵ_2 angegeben.

4.1 Feste Materialien

a) Wärmeleitfähigkeit λ [W/mm · °C]

Das Modell berücksichtigt 4 feste Materialien mit unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit λ_i (i = 1,2,3,4); s. Tabelle 1, 3. Spalte.

1.	Graphit EK90 für Heizer und Halter	(s.Abbn.: 5,6,7; Material–Nrn.:1–6)
2.	Sigratherm Hartfilz, Typ PR	(s. Abb.: 8, Material–Nrn.7–9)
3.	Stahl 1.4541 für Gefäßwand und Boden	(s. Abb. 9; Material–Nrn.:10–12)
4.	Kupfer für den Kühlkanal	(s. Material–Nr.:13–16)

1. Graphit EK 90

$$\lambda_1(T) = 0.1 \cdot \sum_i a_i T^i \qquad 50^0C \leq T \leq 1800^0C$$

$a_0 = 0.662792671036$ $\qquad a_1 = -\ 6.88338237423 \cdot 10^{-4}$;

$a_2 = 7.51731107647 \cdot 10^{-7}$ $\qquad a_3 = -\ 1.17235681976 \cdot 10^{-9}$;

$a_4 = 1.21958028436 \cdot 10^{-12}$ $\qquad a_5 = -\ 6–00017841469 \cdot 10^{-16}$;

$a_5 = 6.00017841469 \cdot 10^{-16}$ $\qquad a_6 = 1.09609732334 \cdot 10^{-19}$

2. Hartfilz Typ PR

$\lambda_2(T) = \frac{0.1}{b}(a_o + a_1 T)$ $\quad 630^0C \leq T \leq 1160^0C$

$b = 2.31911696257$ $\quad$ Normierungsfaktor

$a_o = -7.03740597442 \cdot 10^{-4}$ $\quad a_1 = 2.74805232728 \cdot 10^{-6}$

3. Stahl 1.4541

$\lambda_{31}(T) = 10^{-3} \cdot \sum_i a_i T^i$ $\quad 50K \leq T \leq 320K$

$a_o = -5.017$ $\quad a_1 = 0.2488$

$a_2 = -1.457 \cdot 10^{-3}$ $\quad a_3 = 3.957 \cdot 10^{-6}$

$a_4 = -3.937 \cdot 10^{-9}$

$\lambda_{32}(T) = 10^{-3} \cdot \sum_i a_i T^i$ $\quad 320K \leq T \leq 1430K$

$a_o = 9.503$ $\quad a_1 = 1.446 \cdot 10^{-2}$

$a_2 = -4.989 \cdot 10^{-6}$ $\quad a_3 = 3.33 \cdot 10^{-9}$

4. Kupfer

$\lambda_4(T) = 0.1 \cdot \sum_i a_i T^i$ $\quad 273.2K \leq T \leq 1356K$

$a_o = 4.28015845291$ $\quad a_1 = -1.49644603334 \cdot 10^{-3}$

$a_2 = 2.25115282507 \cdot 10^{-6}$ $\quad a_3 = -2.08710055103 \cdot 10^{-9}$

$a_4 = 6.25556173835 \cdot 10^{-13}$

b) Wärmequellen $\dot{Q}_v$ [W/mm^3]

Der Heizer (s. Abb.5) und der Halter (s. Abb. 6) werden elektrisch aufgeheizt. Sie haben unterschiedliche Wärmequellen $\dot{Q}_v$ (s. Tabelle 1; 4. Spalte), die sich folgendermaßen berechnen:

$$\dot{Q}_{Vi} = K_i \cdot \frac{I^2}{V_i} \cdot R(T)$$

I : Strom (A)
V : Volumen (mm³)
R(T) : Widerstand (Ω)
Index i = 1 : Heizer, 2 : Halter

Die Unterschiede kommen bei gleichem Strom I durch die verschiedenen Volumina und durch unterschiedliche R(T)–Verläufe zustande.

$$R_1(T) = \sum_i a_i T^i \qquad 273K \leq T \leq 1400K$$

$a_0 = 158.31554103$ $\qquad a_1 = -0.13520095642$

$a_2 = -2.04868298681 \cdot 10^{-6}$ $\qquad a_3 = 1.76970589585 \cdot 10^{-7}$

$a_4 = -1.81871728573 \cdot 10^{-10}$ $\qquad a_5 = 8.00440139088 \cdot 10^{-14}$

$a_6 = -1.36771641798 \cdot 10^{-17}$

$$R_2(T) = a_0 + a_1 T \qquad 1400K \leq T \leq 3000K$$

$a_0 = 77.712705$ $\qquad a_1 = 1.185385 \cdot 10^{-3}$

Der Kristallzuchtofen besitzt drei 120⁰–Heizsegmente aus Graphit EK90. Da im Rechenmodell nur ein 60⁰ Sektor nachgebildet wird, gilt: $K_1 = 1/2$. Der Widerstand im Halter ist um den Faktor 3 kleiner als im Heizer, also: $K_2 = 1/2 \cdot 1/3$.

1. Heizer

$V_1 = 2.166 \cdot 10^5 mm^3$; $\dot{Q}_{V1} = \frac{1}{2} \frac{I^2}{V_1} \cdot R(T) = A_1(I) \cdot R(T)$

$I = 165$ A; $A_1(I) = 6.284 \cdot 10^{-2}\ A^2/mm^3$

$I = 135$ A; $A_1(I) = 4.2066 \cdot 10^{-2}\ A^2/m^3$

2. Halter

$V_2 = 1.7734 \cdot 10^5\ mm^3$; $\dot{Q}_{V2} = \frac{1}{2}\frac{1}{3} \frac{I^2}{V_2} \cdot R(T) = A_2(I) \cdot R(T)$

$I = 165$ A; $A_2(I) = 2.5586 \cdot 10^{-2}\ A^2/mm^3$

$I = 125$ A; $A_2(I) = 1.7128 \cdot 10^{-2}\ A^2/mm^3$

c) Randbedingungen, Wärmestromdichte $\dot{q}$ [W/mm^2]

Die Wärmestromdichten $\dot{q}$ auf den Randflächen (s. Tabelle 1) beschreiben folgende Arten des Wärmeübergangs:

a) Bei Elementen des Heizers (Mat–Nr.: 2–5) und Elementen des Sigratherm–Hartfilzes (Mat–Nr.: 8,9): Wärmeübergang durch Strahlung: $\dot{q}_s$,(Tabelle 1, Spalte 6).

b) Bei Elementen der Gefäßwand und des Bodens (Mat.–Nr.: 10–12), sowie Elementen des Kupfer–Kühlkanals (Mat.–Nr.: 13–16):

1. Konvektiver Wärmeübergang: $\dot{q}_\alpha$, Tabelle 1, 5. Spalte;

2. Einfallende Wärmestrahlung: $\dot{q}_B$, Tabelle 1, 7. Spalte.

Wärmestromdichte $\dot{q}_s$, Strahlungsaustausch

$$\dot{q}_s = K \frac{\sigma \cdot (T^4 - T_u^4)}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1} \approx \frac{\sigma \cdot T^4}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1} \quad \text{für } T_u << T \tag{1}$$

Falls K = 1, beschreibt $\dot{q}_s$ aus (1) die Wärmestromdichte, die zwischen zwei unendlich ausgedehnten ebenen parallelen Platten ausgetauscht wird. Bei endlichen Platten gilt dagegen:

$$\begin{aligned} \dot{q}_{1-2} &= F_{1-2} \cdot \sigma \cdot [\epsilon_1 T^4 + T_u^4 ((1-\epsilon_1) F_{1-2})] \\ &\approx F_{1-2} \cdot \epsilon_1 \cdot \sigma \cdot T^4 \qquad \text{für } T_u << T \end{aligned} \tag{2}$$

F_{1-2} ist der "shape–factor" (er beschreibt denjenigen Teil der von F_1 ausgehenden Strahlungsenergie, der auf F_2 trifft). Setzt man $\dot{q}_s = \dot{q}_{1-2}$, so erhält man:

$$K = \epsilon_1 \left(\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1 \right) F_{1-2} \tag{3}$$

Für Elemente des Heizers (Mat.–Nr. 2–5) wird $\dot{q}_s$ nach Gl.(1) mit K nach Gl.(3) benutzt. Diese Elemente stehen im Strahlungsaustausch mit der Kreisöffnung des Hartfilzes, durch die Wärmestrahlung entweichen kann.

Für Elemente des Sigratherm–Hartfilzes (Mat.–Nr.: 8,9) wird in K nur eine Richtungsabhängigkeit der Strahlung berücksichtigt.

Tabelle 3 enthält die berechneten K–Faktoren.

Tabelle 3

Material–Nr.	Index i (q_{si})(s. Tab. 1)	K_i	
2	1	0.05291	$\epsilon_1 = 0.8$
3	2	0.0347	$\epsilon_2 = 0.4$
4	3	0.01893	$T_u = 293$ K
5	4	0.00538	
8	5	cos (0°) = 1	
9	6	cos (37.7°)	

Wärmestromdichten $\dot{q}_\alpha$ (Konvektion, Blasensieden) u. $\dot{q}_B$–

$$\dot{q}_\alpha = \alpha\,(T - T_u)$$

In der flüssigen Phase des Kühlwassers hängt die Wärmestromdichte $\dot{q}_\alpha$, die von der Heizwand an das Wasser abgegeben wird, außer von den Temperaturen T (der Heizwand) und T_u (des Wassers) bzw. von der Temperaturdifferenz $\Delta T = T - T_u$ nur noch von den Strömungseigenschaften des Kühlwassers ab (s. α_1, α_3).

Beim Blasensieden (Phasenwechsel: Flüssigphase → Gasphase) treten Zusatzeffekte auf, so daß die an das Kühlwasser abgegebene Wärmestromdichte q_2 in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz ΔT merklich größer ist als vor dem Blasensieden; der Wärmeübergangskoeffizient α nimmt ca. um den Faktor 10 zu (s. α_2). Im folgenden werden α_i und T_{ui} (Tabelle 1, 5. Spalte) angegeben.

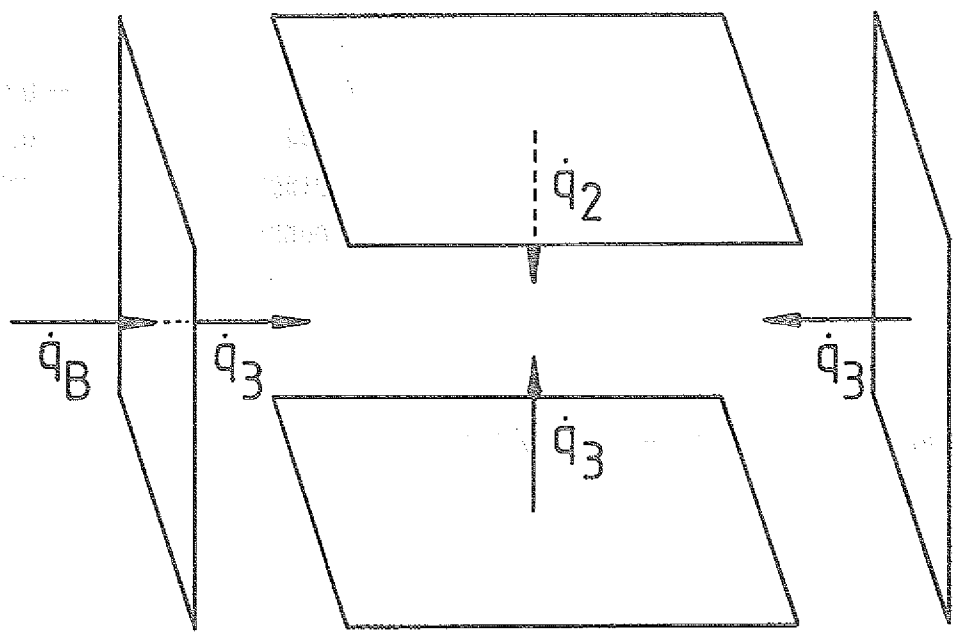
Gefäßwand, Boden (Stahl 1.4541)

$$\alpha_1 = 8.35 \cdot 10^{-3}\ \frac{W}{mm^2 \cdot {}^0C} \qquad T_{u1} = 20\ ({}^0C)$$

Kupferkühlkanal

Die Fig. 1 zeigt 4 Begrenzungsflächen des Kupferkühlkanals. Die vorgeschriebenen Wärmestromdichten $\dot{q}_2$ und $\dot{q}_3$ beschreiben die Wärme, die an das Kühlwasser abgege–

Fig.1



ben wird.Die Wärmestromdichte $\dot{q}_B$ an der vorderen (der Ofenachse zugewandten) Fläche beschreibt die Wärme, die durch Strahlung zugeführt wird.

$\underline{\dot{q}_2}$

Oberhalb der Fläche, auf der $\dot{q}_2$ vorgeschrieben ist, schließt sich der elektrisch geheizte Halter an. Es tritt Blasensieden auf.

$$\alpha_2 = 1.5 \cdot 10^{-2} \frac{W}{mm^2 \cdot {}^0C}; \qquad T_{u2} = 100\ {}^0C$$

$\underline{\dot{q}_3}$

$$\alpha_3 = 9.24 \cdot 10^{-4} \frac{W}{mm^2 \cdot {}^0C}; \qquad T_{u1} = 20\ {}^0C$$

$$\underline{\dot{q}_B = \epsilon_1 \cdot \sigma \cdot T_1^4}$$

$$\dot{q}_B = c = 1.41 \cdot 10^{-5} \frac{W}{mm^2}; \qquad \epsilon_1 = 0.9, \quad T_1 = 673\ K$$

4.2 Vakuumelemente

Mit Hilfe der Vakuumelemente (Mat.–Nrn.: 17–27) wird der Wärme–Strahlungstransport zwischen den festen Materialien simuliert. Als Materialkonstante erscheint nur die Wärmeleitfähigkeit λ_{St}. Als Randbedingung tritt nur Adiabasie ($\dot{q} = 0$) auf.

Wärmeleitfähigkeit λ_{St} [W/mm · K]

$$\dot{q}_s = \frac{\sigma \cdot (T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1} \tag{1}$$

$$\dot{q}_\lambda = \lambda \cdot \frac{T_2 - T_1}{s} \tag{2}$$

Die Gleichung (2) beschreibt die konstante Wärmestromdichte in einer Platte der Dicke s, wenn die Temperaturen T_1, T_2 an den Rändern vorgegeben sind.

Man setzt $\dot{q}_s = \dot{q}_\lambda$ und löst nach λ auf:

$$\lambda_{St} = s \cdot \frac{(T_1 + T_2) \cdot (T_1^2 + T_2^2)}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1} \tag{3}$$

Die Vakuumelemente benutzen die Wärmeleitfähigkeit λ_{St} aus (3). Damit ist man aber nicht auf (1–dim) Plattengeometrie beschränkt, sondern kann auch andere Fälle berechnen.

1. Das Programm behandelt die Wärmeleitfähigkeit λ nicht als Skalar, sondern als Tensor. Benutzt man nur 3 Komponenten λ_{xSt}, λ_{ySt} und λ_{zSt} (Hauptachsentransformation eines symm. Tensors), so kann man die Strahlung richtungsabhängig eingeben.

2. Um auch den Strahlungsaustausch zwischen endlichen Flächen zu berechnen, läßt sich durch: $s^* = s \cdot K$ ein Faktor K ($0 \leq K \leq 1$) einführen, der die shape–Faktoren berücksichtigt (s.o.).

Die Vakuumelemente sind in 11 Material–Gruppen 17–27 aufgeteilt, die sich durch λ_{xSt}, λ_{ySt}, λ_{zSt} voneinander unterscheiden. Die Unterschiede sind in Tabelle 2 angegeben.

5. Ergebnisse

Die Temperaturen einzelner Bauteile sind in den Abbn. 5–10 zu sehen. Die Abbn. 11–13 zeigen die Temperaturen des Heizers längs einer Geraden (sie ist in Abb. 2 rot markiert), die parallel zur Ofenachse in z–Richtung verläuft. Zur genaueren Auswertung der Abbildungen 11–13 sind in Tabelle 4 die Knotenpunkts–Nrn. und die Koordinaten der Knotenpunkte, die auf dieser Geraden liegen, sowie die zugehörigen Temperaturen aufgelistet.

6. Bemerkungen

1. Um die berechneten Temperaturen zu erhalten, wurden die Quellen $\dot{Q}_{Vi}$ im Eingabedatensatz mit dem Faktor 0.2 multipliziert.

2. Die Abbn. 11 und 13 (s.a. Tabelle 4) zeigen 2 Temperaturverläufe des Heizers. Die Temperaturdifferenzen an den heißen Stellen betragen ca. 232°C. Sie kommen durch unterschiedliche Werte von λ des Hartfilz–Strahlungsschildes zustande.

   Der Eingabedatensatz, der zu den Ergebnissen der Abb.11 führt, enthält das (oben angegebene) temperaturabhängige $\lambda = \lambda_2(T)$. Der Eingabedatensatz der Abb. 13 benutzt ein konstantes $\lambda = \lambda_2\,(T = 1100^0C) = 10^{-4}$ W/mm·°C.

Das temperaturabhängige $\lambda = \lambda_2(T)$ ändert sich im angegebenen Temperaturintervall $[T_{min}, T_{max}]$ nur wenig:

$T_1 = 630\ ^0C$ $\qquad \lambda_2(T_1) = 4.431 \cdot 10^{-5}$ $\qquad (\frac{W}{mm \cdot {}^0C})$

$T_2 = 1160\ ^0C$ $\qquad \lambda_2(T_2) = 10.71 \cdot 10^{-5}$ $\qquad (\frac{W}{mm \cdot {}^0C})$

3. In der beschriebenen Temperaturrechnung ist der durch Strahlung transportierte Energiebetrag in der Größenordnung des durch Leitung transportierten Betrages.
   In solchen Fällen spielen die Emissionskoeffizienten ϵ eine große Rolle. Datenblätter über die Emissionskoeffizienten des Graphits EK90 und des Hartfilzes (aber auch des Stahls 1.4541 und des Kupfers) lagen nicht vor.

4. Es konnte nicht geklärt werden, ob der (in der 1. Bemerkung) erwähnte Faktor 0.2, mit dem die Wärmequellen multipliziert wurden, auf ungenaue Angaben der Materialkonstanten zurückgeführt werden kann.

Tabelle 1 – Feste Materialien, Beschreibung der Materialgruppen

Material, Bauteil	Mat.–Nr.	Wärmeleitfähigkeit λ	Wärmequellen $\dot{Q}_V$	Konvektion: $\dot{q}_\alpha = \alpha(T-T_u)$ Fläche 1	Fläche 3	Fläche 4	Fläche 6	Strahlungsaustausch Fläche 4	Fläche 6
Graphit EK 90	1	λ_1	$\dot{Q}_{V1}$						
	2	λ_1	$\dot{Q}_{V1}$					q_{s1}	
	3	λ_1	$\dot{Q}_{V1}$					q_{s2}	
Heizer	4	λ_1	$\dot{Q}_{V1}$					q_{s3}	
	5	λ_1	$\dot{Q}_{V1}$					q_{s4}	
Halter	6	λ_1	$\dot{Q}_{V2}$						
Sigratherm	7	λ_2							
Hartfilz	8	λ_2							q_{s5}
Typ PR	9	λ_2						q_{s6}	q_{s5}
Stahl 1.4541	10	λ_3		α_1, T_{u1}					
Gefäßwand	11	λ_3			α_1, T_{u1}				
Boden	12	λ_3			α_1, T_{u1}				
Kupfer	13	λ_4			α_2, T_{u2}				
Kühlkanal	14	λ_4					α_3, T_{u1}		
	15	λ_4				$\alpha_3 T_{u1}$			
	16	λ_4		α_3, T_{u1}					

Tabelle 2 – Vakuumelemente, Beschreibung der Materialgruppen

$$\lambda_{xSt} = B_i\, S_R \cos\varphi \qquad B_1 = \frac{\sigma\cdot(T_1 + T_2)(T_1^2 + T_2^2)}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{R_1}{R_2}\left(\frac{1}{\epsilon_2} - 1\right)}$$

R_1 = Innenradius Zylinderwand

R_2 = Außenradius

$$\lambda_{ySt} = B_i\, S_R \sin\varphi \qquad B_2 = \frac{\sigma\cdot(T_1 + T_2)(T_1^2 + T_2^2)}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1}$$

$$\sigma = 5.775\cdot 10^{-14}\ \frac{W}{(mm^2\cdot K^4)}$$

$$\lambda_{zSt} = B_2\, S_z$$

Geometrische Lage, zwischen den Bauteilen	Mat.–Nr.	i	ϵ_1	ϵ_2	S_R mm	S_z mm	φ
Heizer–Filz	17	1	0.8	0.8	40.5	–	15
Heizer Filz	18	1	0.8	0.8	40.5	–	45
Halter–Filz	19	1	0.8	0.8	5	–	15
Filz–Gefäßwand	20	1	0.8	0.4	35	–	15
Filz–Gefäßwand	21	1	0.8	0.4	35	–	45
Filz–Boden, Gefäßwand	22	1	0.8	0.4	80	–	15
Filz–Boden, Gefäßwand	23	1	0.8	0.4	80	–	45
Kühlkanal–Boden	24	2	0.8	0.4	4	27	15
Heizer–Filz (waager.Teil)	25	1	0.8	0.8	40.5	5	15
Heizer–Filz (waager.Teil)	26	1	0.8	0.8	40.5	5	45
Heizer–Filz (waager.Teil)	27	1	0.8	0.8	40.5	5	–

Tabelle 4

Knotenpunkte, Koordinaten, Temperaturen (s.Abb. 11 und Abb. 13)

Knoten Nr.	X mm	Y mm	Z mm	Filz = f(T) T °C	Filz T	Const. °C
1182	44.5	22.8	116	513.9		467.3
1177	"	"	123.5	514.7		467,3
1173	"	"	131	527.8		478.7
1239	"	"	140.4	559.0		504.3
1236	"	"	149.9	599.5		537.4
1232	"	"	174.9	730.2		640.4
1229	"	"	200.0	842.9		728.2
1225	"	"	230.0	977.6		829.7
1222	"	"	260.0	1087		912.0
1218	"	"	290.0	1183		984.2
1215	"	"	320.0	1254		1038
1211	"	"	350.0	1304		1077
50	"	"	380.0	1330		1098
46	"	"	395.0	1335		1102
43	"	"	410.0	1335		1102
39	"	"	425.0	1331		1099
36	"	"	440.0	1324		1092
209	"	"	455.0	1314		1083
206	"	"	470.0	1303		1072
202	"	"	485.0	1290		1057
199	"	"	500.0	1281		1046

Kristallzucht-Ofen

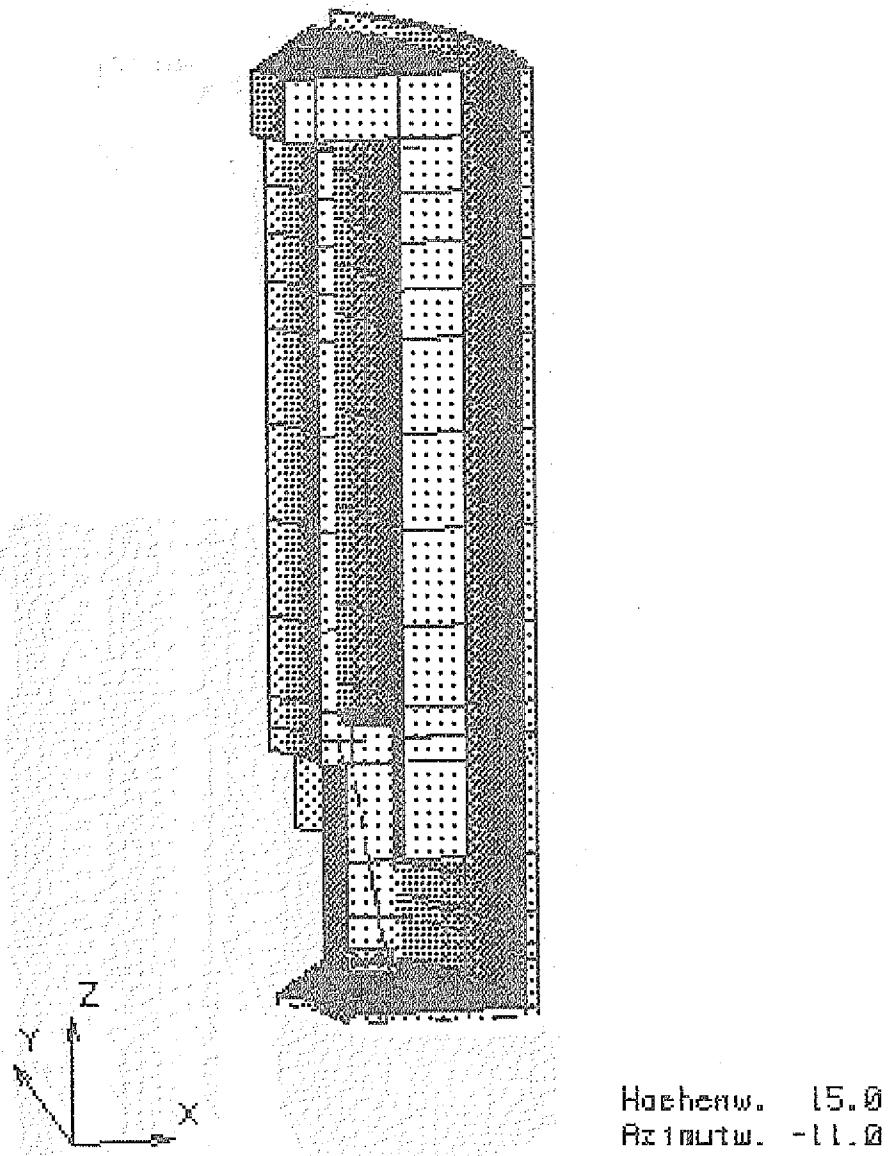


Abb.1 Gesamtstruktur
(ohne Strahlungselemente, schattiert)

Kristallzucht-Ofen

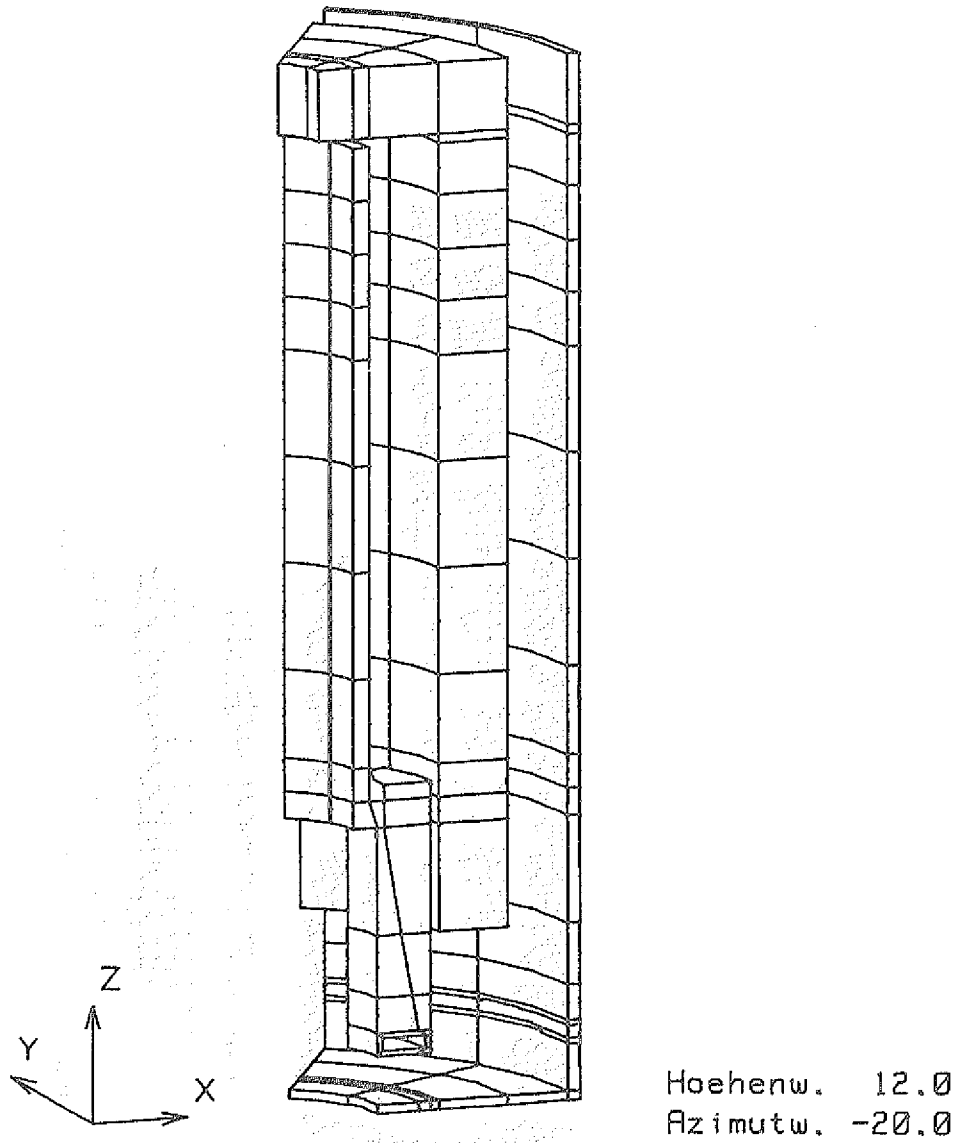


Abb.2 Gesamtstruktur
(ohne Stahlungselemente)

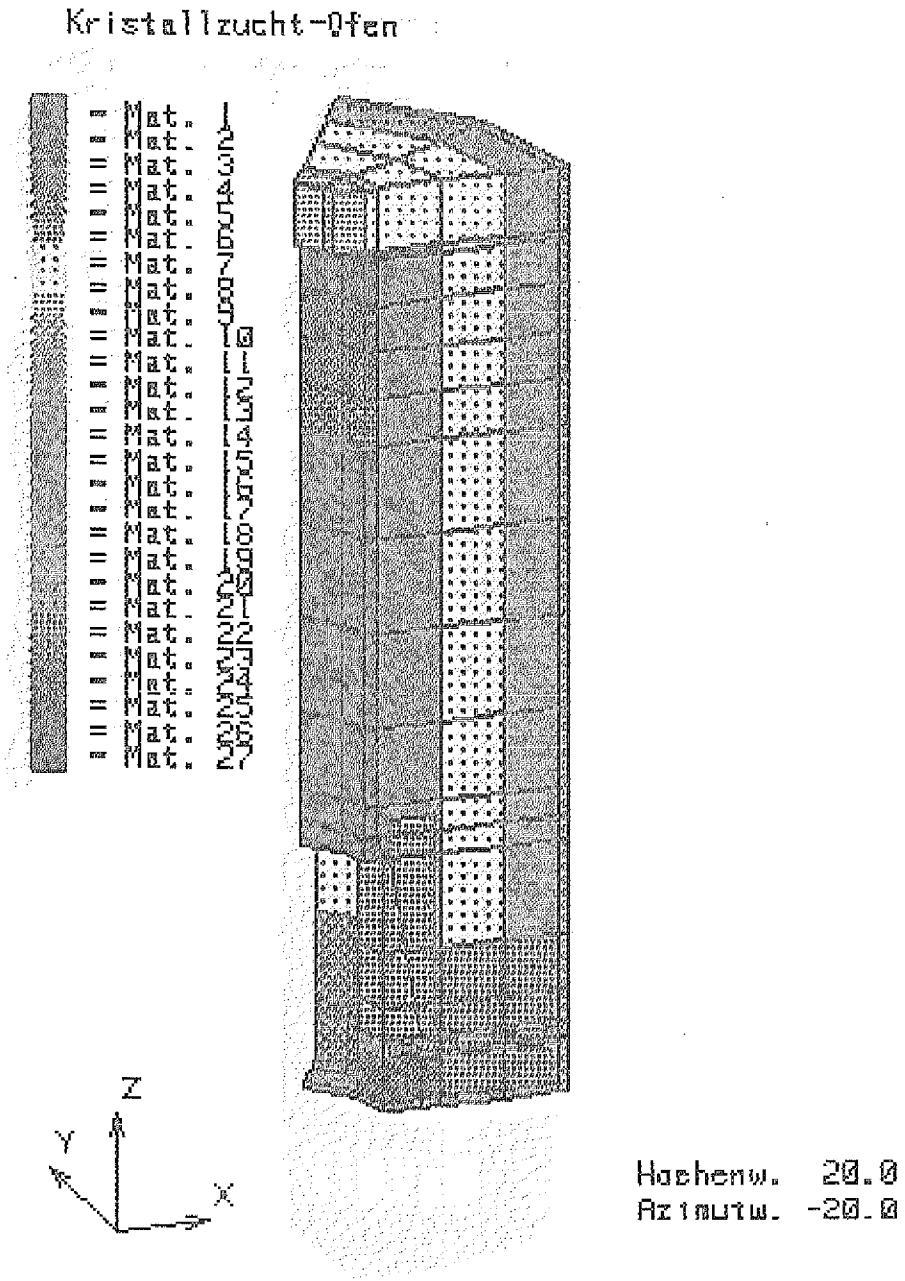


Abb.3 Gesamtstruktur
(Materialnummern)

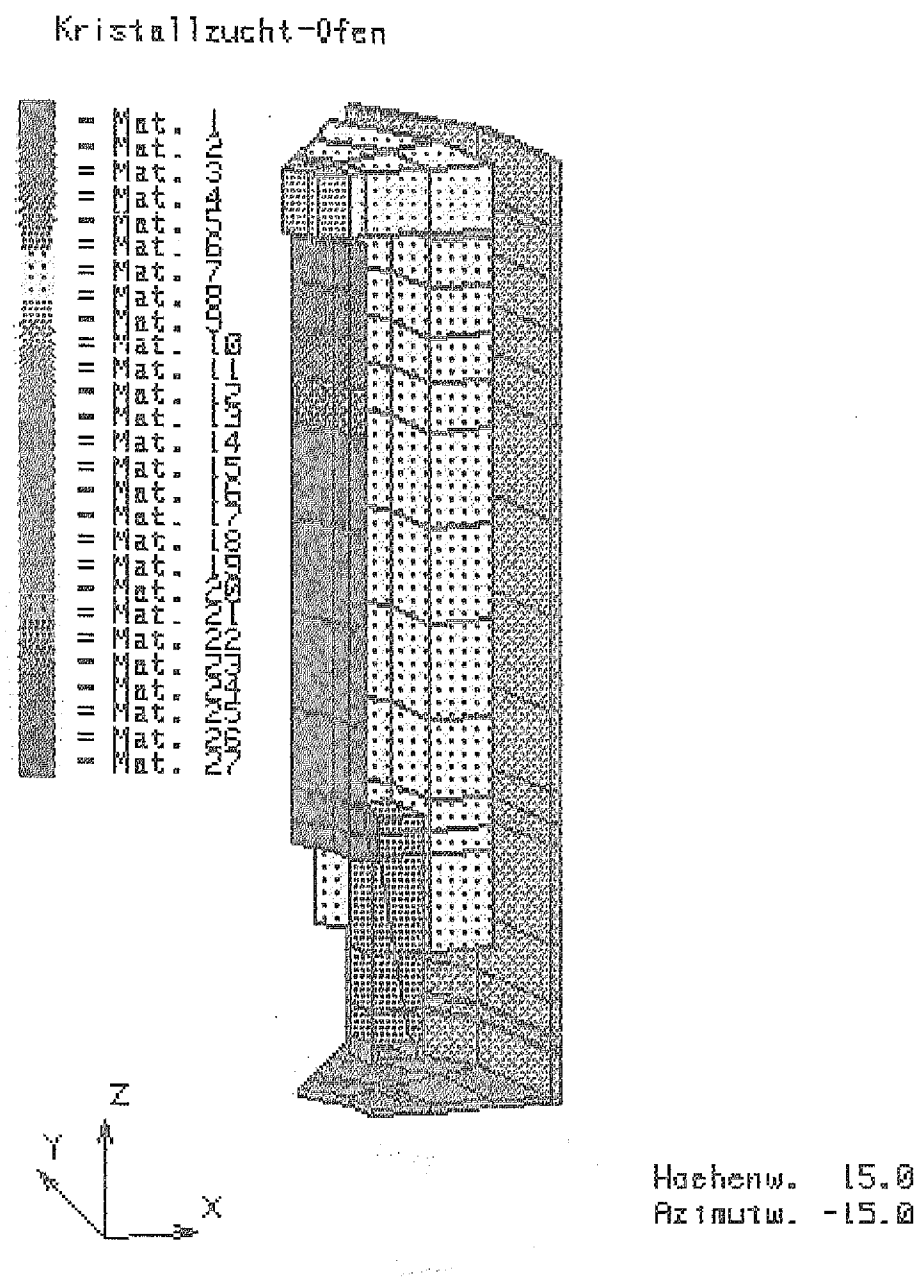


Abb.4 Gesamtstruktur
(Materialnummern, ohne Strahlungselemente)

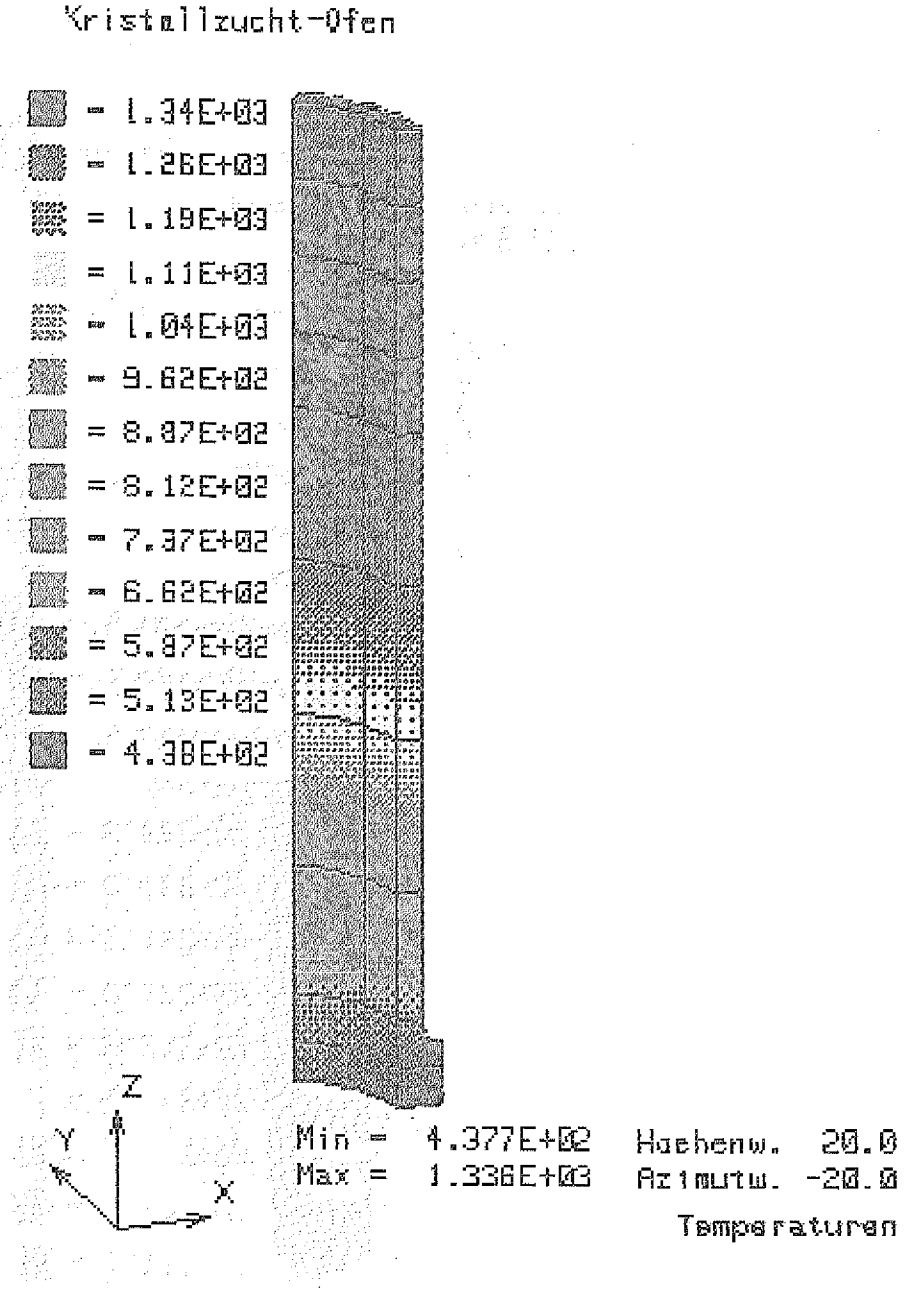


Abb.5 Heizer

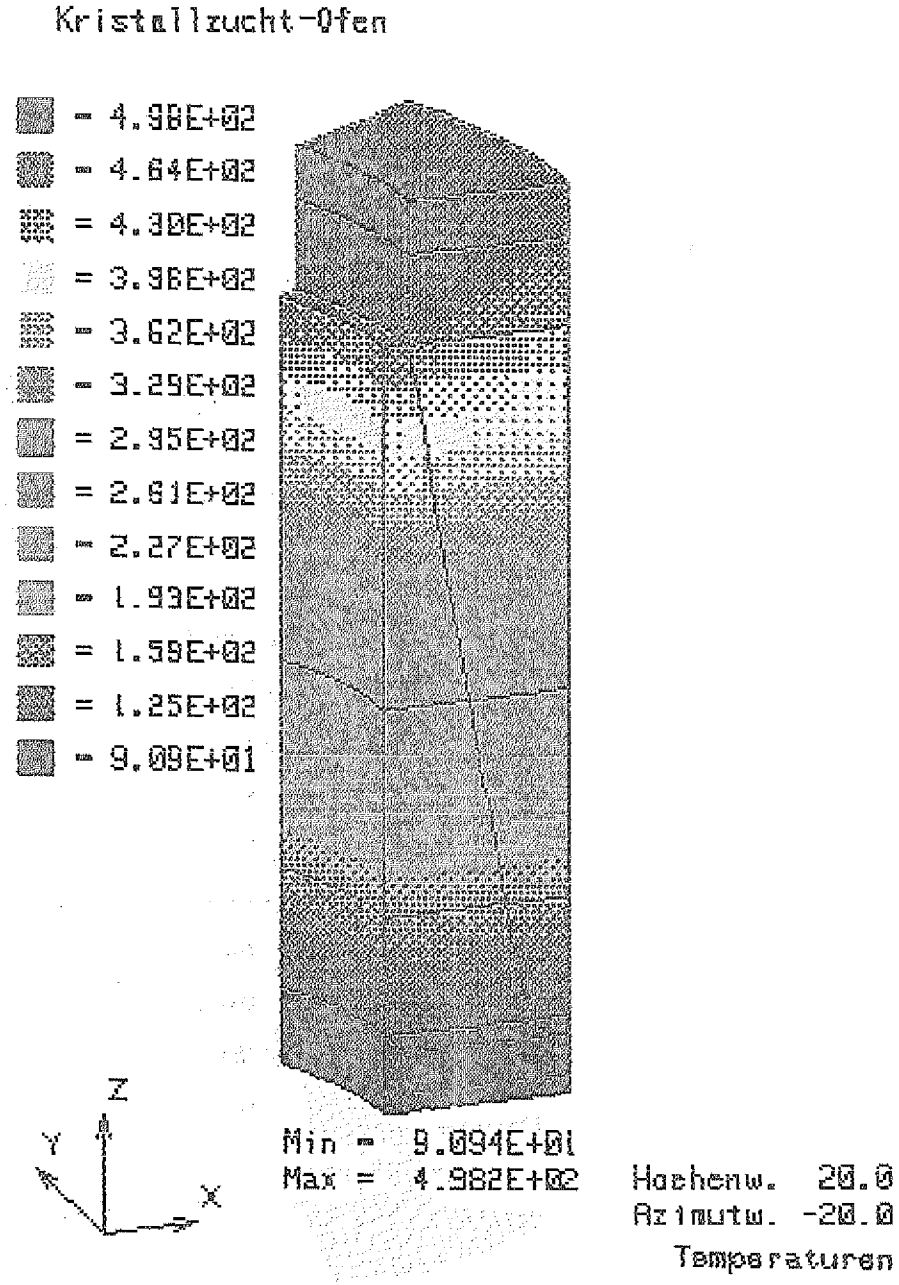


Abb.6 Halter und Kühlkanal

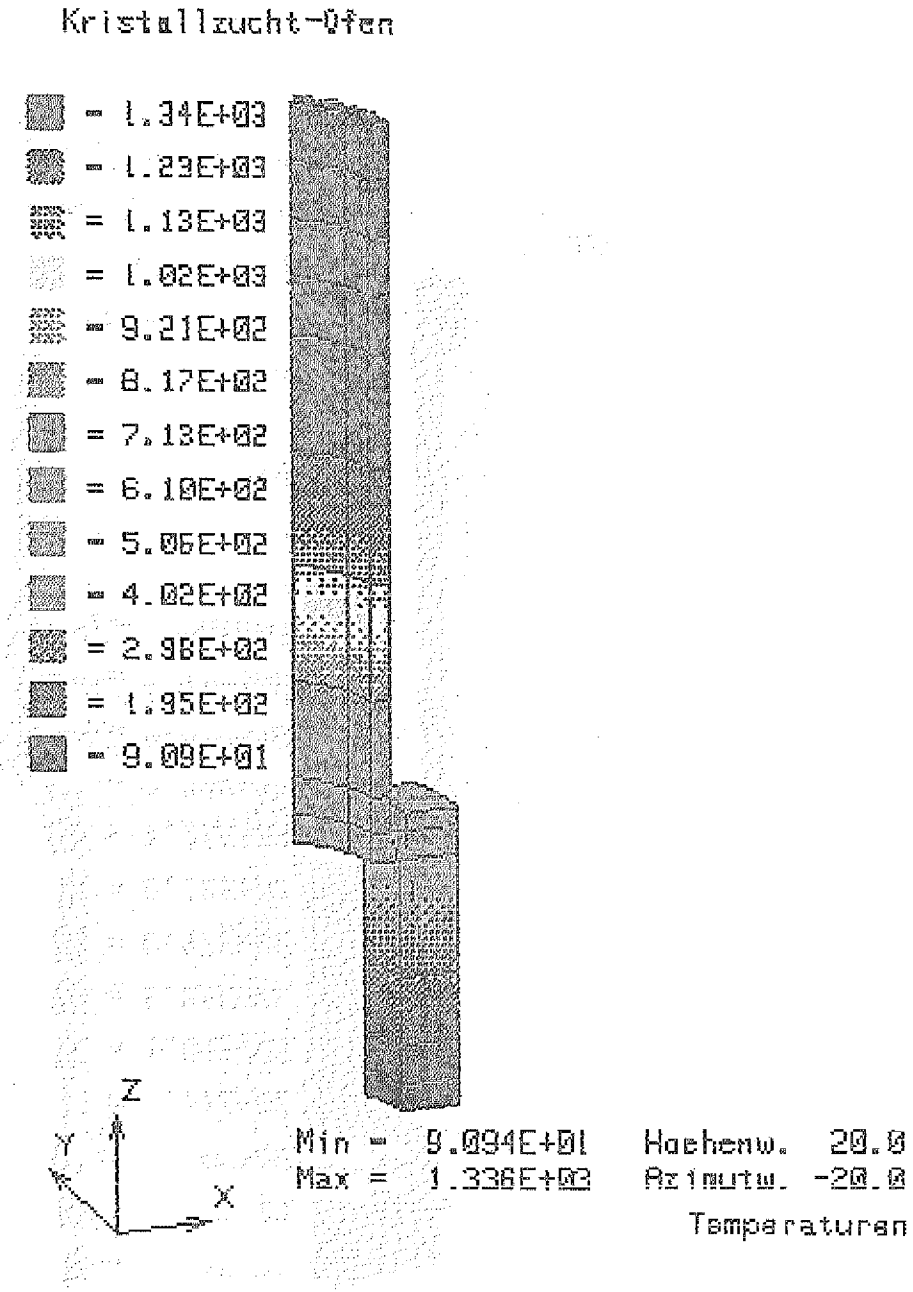


Abb.7 Heizer, Halter und Kühlkanal

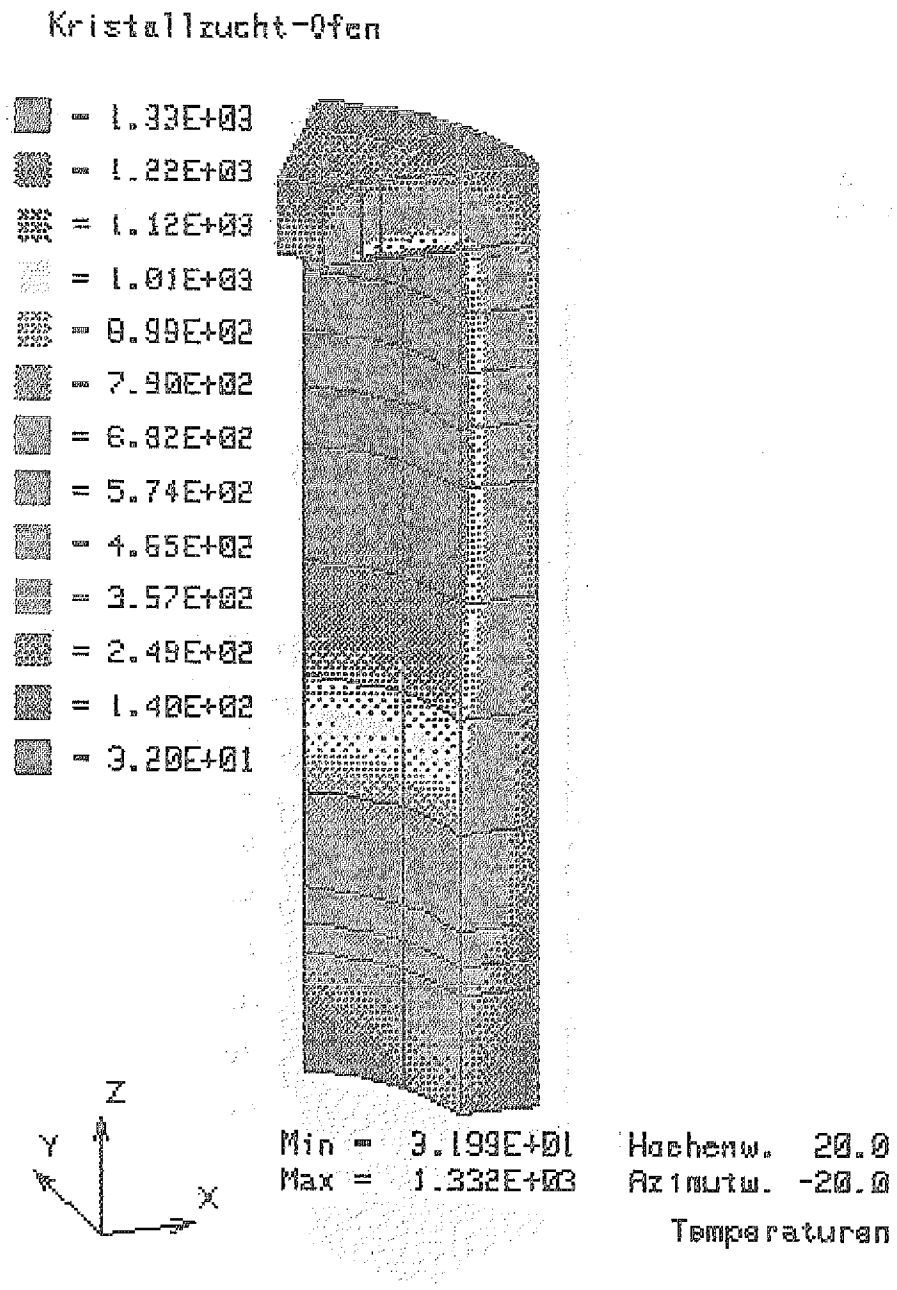


Abb.8 Graphitfilz

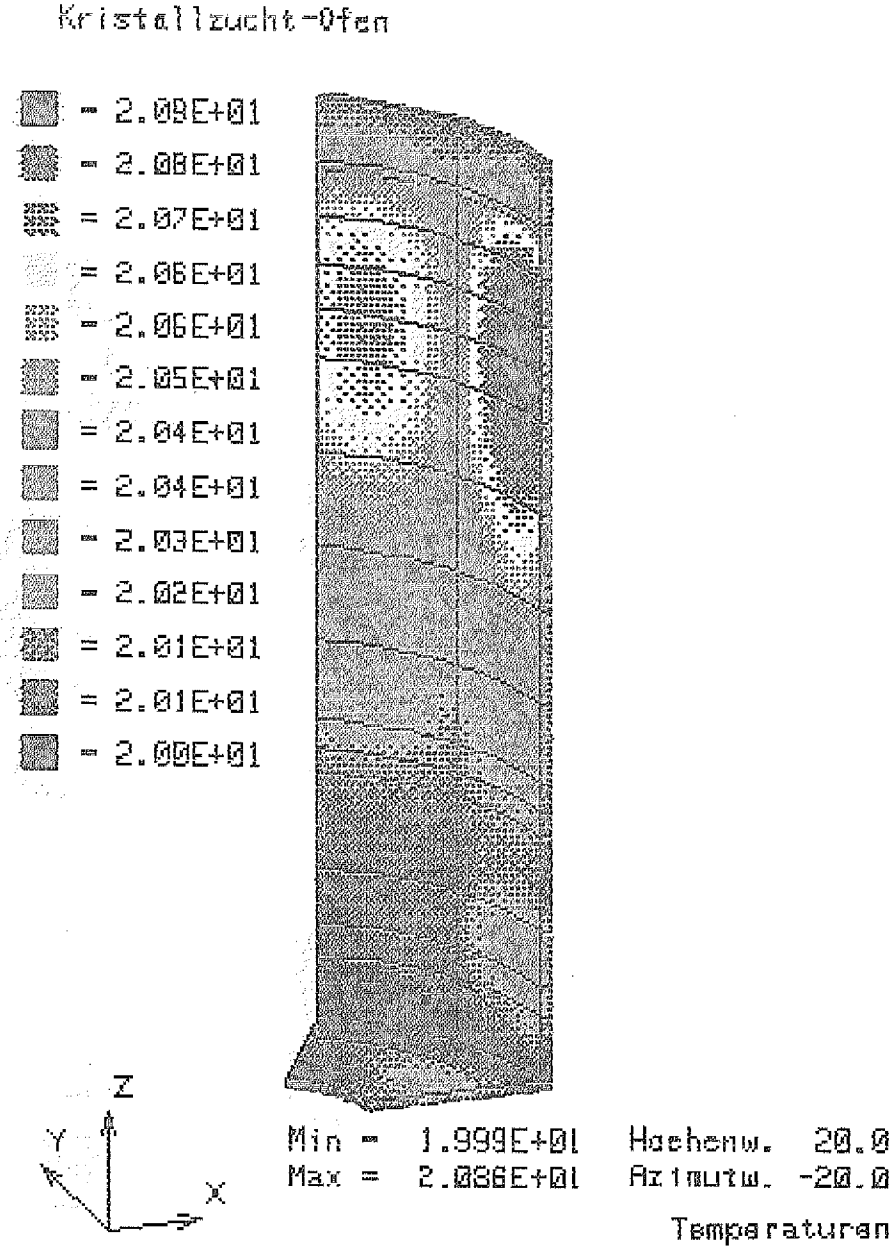


Abb.9 Gefäßwand und Boden

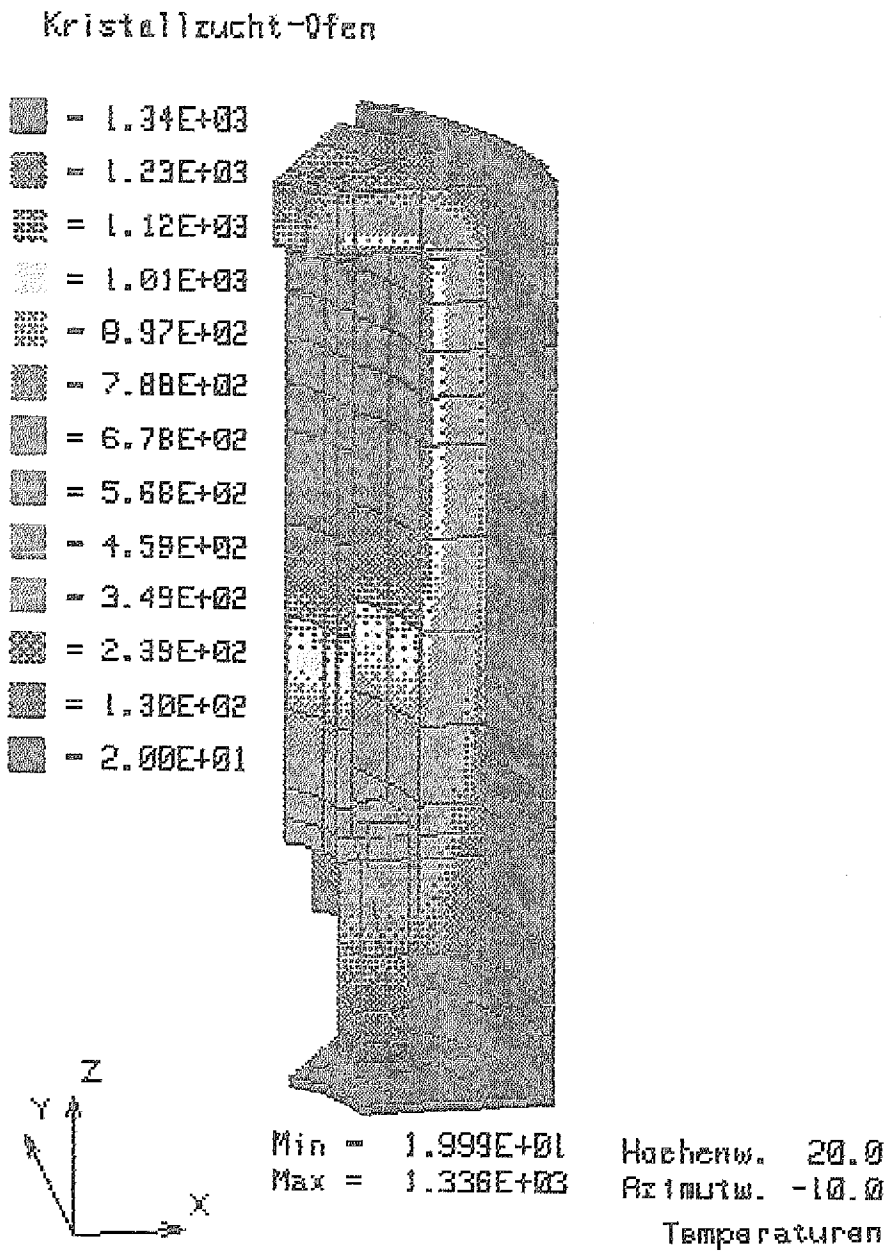


Abb.10 Gesamtstruktur
(ohne Strahlungselemente)

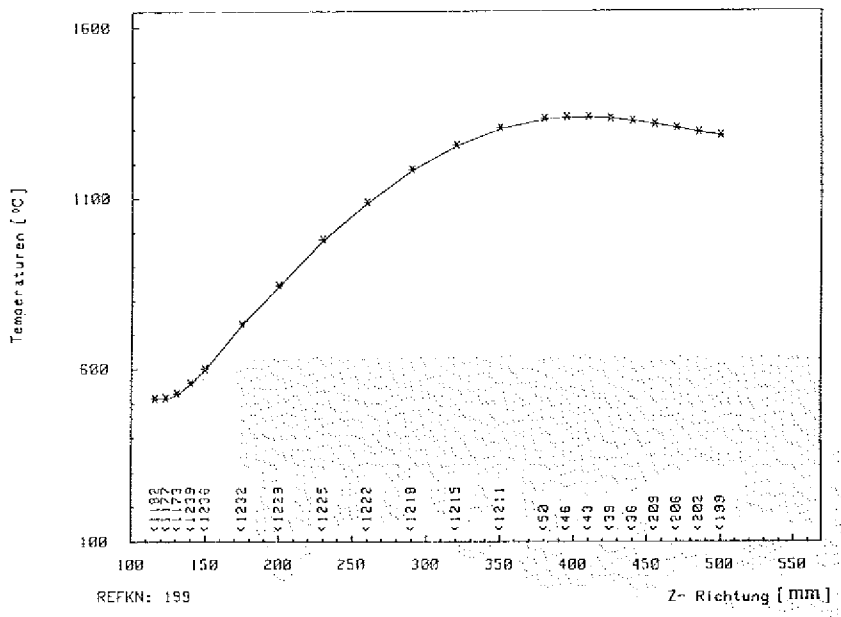


Abb. 11
$\lambda_{Filz} = f(T)$

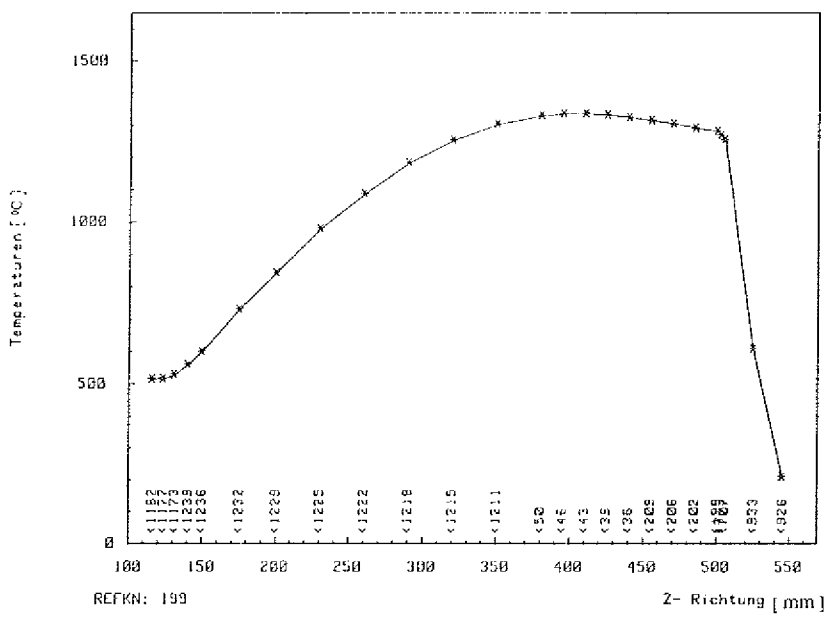


Abb. 12
$\lambda_{Filz} = f(T)$,
mit Graphitfilzelementen

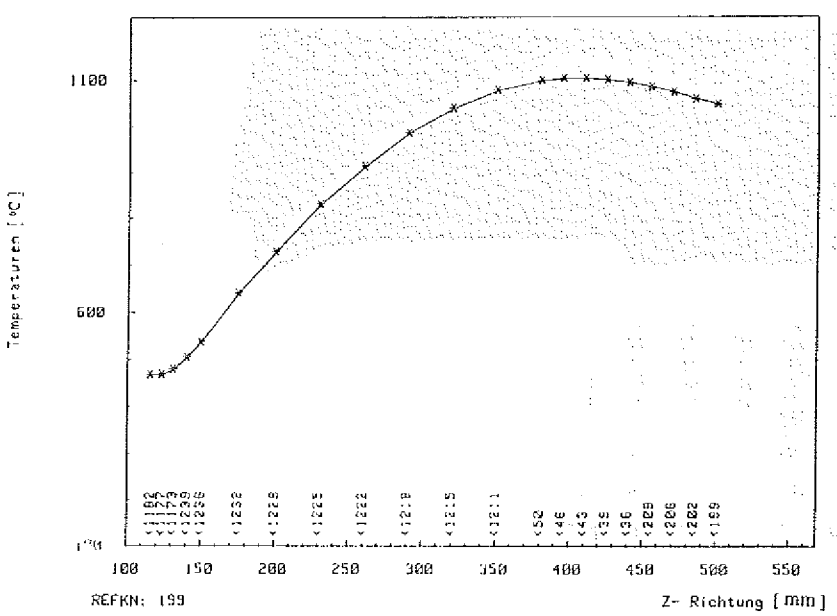


Abb. 13
$\lambda_{Filz} = \text{const.}$

```
*****************************************************************************
*                                                                           *
*  ROTATION UND TRANSLATION EINES TEMPERATURFÜHLERS MIT MESSWERTAUFNAHME   *
*                                                                           *
*              E.KARTHAUS,IFF,FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH                      *
*                                                                           *
*              PROGRAMMIERSPRACHE:     TURBO BASIC 1.0                      *
*                                                                           *
*              SCHRITTMOTORSTEUERUNG:  ISEL 3.0, Fa. Isert                  *
*                                                                           *
*              INTERFACE:              IEEE-488, Fa. Keithley               *
*                                                                           *
*              MULTIMETER:             DMM 196, Fa. Keithley                *
*****************************************************************************

$INCLUDE "TB488.BAS"                REM Unterprogramm für IEEE-488 Karte
cls

                                    REM Einlesen der Grundwerte für EL18
dim T(120)                          REM Temperatur
dim Uth(120)                        REM Thermospannung
dim dU(120)                         REM Spannungsänderung

open "a:\ek1tb\GR_EL18.dat" for input as #1
for x=1 to 119
input #1,T(x)
input #1,Uth(x)
input #1,dU(x)
next x
close #1

                                    REM Programm für Schrittmotorsteuerung
$com1 10
REM open "com1: 9600,N,8,1,RS,CD,DS,CS" as #3
print #3,"@03"
gosub 3000
print #3,"@0d 21,400"
gosub 3000
ref:
input "Referenzfahrt [j] oder [n]",Ref$
if Ref$="j" then
        print #3,"@0i"
        gosub 3000
        print #3,"0 4,21,0,400"
```

```
        gosub 3000
        print #3,"7 3"
        gosub 3000
        print #3,"9"
        gosub 3000
        print #3,"@0S"
        gosub 3000
        r=-18                    REM r=Winkelposition in Einzelschritten
        w=0                      REM w=Verfahrweg in mm
        goto start
end if
if Ref$="n" then
        input "aktuelle Position Z-Achse ";w
        input "aktuelle Position Rotation";r
        goto start
end if
goto ref
start:
print #3,"@0i"
gosub 3000
print #3,"2 33,10"                REM 33=Bewegung z-Achse
gosub 3000
print #3,"2 34,5"                 REM 34=Aufwärts,35=Abwärts
gosub 3000
print #3,"0 0,21,200,400"
gosub 3000
print #3,"1 125"
gosub 3000
print #3,"3 1,-1"
gosub 3000
print #3,"3 0,-6"                 REM  Rücksprung zum Start
gosub 3000
print #3,"0 0,21,-200,400"
gosub 3000
print #3,"1 124"
gosub 3000
print #3,"3 1,-1"
gosub 3000                        REM  Rücksprung zum Start
print #3,"3 0,-10"
gosub 3000
print #3,"2 37,5"                 REM  37=Warten für 1s,
gosub 3000                        REM >37=Referenzfahrt z-Achse
print #3,"5 510"
gosub 3000
```

```
print #3,"1 123 "
gosub 3000
print #3,"3 1,-1"
gosub 3000                          REM  Rücksprung zum Start
print #3,"3 0,-15"
gosub 3000
print #3,"2 38,4"
gosub 3000
print #3,"0 4,21,0,400"
gosub 3000
print #3,"7 3"
gosub 3000                          REM   Referenzfahrt
print #3,"3 0,-19"
gosub 3000
print #3,"2 39,5"
gosub 3000
print #3,"0 1,21,0,400"             REM Rotation um 1 Schritt
gosub 3000
print #3,"1 122"
gosub 3000
print #3,"3 1,-1"
gosub 3000
print #3,"3 0,-24"
gosub 3000
print #3,"0 -1,21,0,400"            REM  Rotation um -1 Schritt
gosub 3000
print #3,"1 121"
gosub 3000
print #3,"3 1,-1"
gosub 3000
print #3,"3 0,-28"
gosub 3000
print #3,"9"
gosub 3000
t=0

60:                                 REM Eingabeprozedur
     cls
     close #2
     input "maximaler Verfahrweg [mm]";m
     if m>285 then
        print, "Verfahrweg ist zu groß gewählt"
        goto 60
     end if
```

```
     if m<0 then goto 60
70: input "tiefster Punkt [mm]";tp
    if tp>m then 80
    input "höchster Punkt [mm]";hp
    if hp<0 then 80
    goto 90
80: print,"falsche Eingabe"
    goto 70
90: input "Abstand der Meßpunkte[mm]";dp
    if dp>30 then
        print,"Abstand ist zu groß gewählt"
        goto 90
    end if

i=(tp-hp)/dp                        REM Intervallberechnung
if i-int(i)>0 then goto intervall
goto 150
intervall:
        e=int(i)
        for x=e to 1 step -1
        dol=(tp-hp)/x
        if dol-int(dol)=0 then x=1
        next x
        g=int(i)+1
        for y=g to (tp-hp)
        dul=(tp-hp)/y
        if dul-int(dul)=0 then y=tp-hp
        next y
        print"Anzahl der Messwerte ist nicht ganzzahlig"
        print using "wähle ###mm oder###mm";dol;dul
        goto 90

150:    input"Tiegel ? [up] oder [down] ",ti$
        if ti$="down" then
                cls
                screen 9            REM Darstellung des Tiegels in der
                pi=4*atn(1)         REM Aufsicht
                circle (300,100),30,12
                circle (300,100),50,12
                paint (260,100),12
                circle (300,100),60,3
                circle (300,100),4
                paint (300,100)
                circle (245,104),4
```

```
        paint (245,104)
        circle (355,104),4
        paint (355,104)
        circle (300,300),274,14,-0.4*pi,-0.6*pi
        locate 3,25
        print "18          0          -18"
        line (300,100)-(300,45),10
        line (355,104)-(400,45),10
        line (245,104)-(200,45),10
        locate 1,25
        print using "aktuelle Winkelposition ###";r
        locate 23,22
        input "erste Winkelposition";ewp
        if ewp>18 then ewp=18
        if ewp<-18 then ewp=-18
        locate 23,22
        input"letzte Winkelposition ";lwp
        if ewp>lwp then
                lwp1=lwp
                lwp=ewp
                ewp=lwp1
        end if
        if lwp>18 then lwp=18
        if lwp<-18 then lwp=-18
        locate 23,22
        input"Winkelabstand ?           ",dwp
        if dwp<=0 then dwp=1
        iwp=int((lwp-ewp)/dwp)
        r0=ewp
        cls
        goto 100
end if

input"Menü für Rotation [j] oder [n]";R$
if R$="n" then
        rx=1
        cls
        screen 9
        pi=4*atn(1)
        circle (300,100),30,12
        circle (300,100),50,12
        paint (260,100),12
        circle (300,100),60,3
        circle (300,100),4
```

```
        paint (300,100)
        circle (245,104),4
        paint (245,104)
        circle (355,104),4
        paint (355,104)
        circle (300,300),274,14,-0.4*pi,-0.6*pi
        locate 3,25
        print "18          0          -18"
        line (300,100)-(300,45),10
        line (355,104)-(400,45),10
        line (245,104)-(200,45),10
        locate 1,25
        print using "aktuelle Winkelposition ###";r
        locate 23,22
        input "neue Winkelposition [-18 bis +18]";r0
        cls
        if abs(r0)>18 then
                if r0>=18 then r0=18
                if r0<=18 then r0=-18
        end if
        if abs(r0)>8 then
                if abs(r0)<18 then
                        if tp>40 then
                                if r0>8 then r0=8
                                if r0<-8 then r0=-8
                        end if
                end if
        end if
        i=int((tp-hp)/dp)
end if
if R$="j" then
        dim rv(5)
        dim zr(5)
        CLS
        screen 9
        locate 12,10
        print "Menü 2                    Menü 1                    Menü 3"
        pi=4*atn(1)
        circle (100,100),30,12
        circle (100,100),50,12
        paint (60,100),12
        circle (100,100),60,3
        circle (100,100),4
        paint (100,100)
```

```
circle (75,101),4
paint (75,101)
circle (125,101),4
paint (125,101)
circle (100,300),274,14,-0.4*pi,-0.6*pi
circle (300,100),30,12
circle (300,100),50,12
paint (260,100),12
circle (300,100),60,3
circle (300,100),4
paint (300,100)
circle (245,104),4
paint (245,104)
circle (355,104),4
paint (355,104)
circle (300,300),274,14,-0.4*pi,-0.6*pi
locate 3,25
print "18          0          -18"
line (300,100)-(300,45),10
line (355,104)-(400,45),10
line (245,104)-(200,45),10
circle (500,100),30,12
circle (500,100),50,12
paint (460,100),12
circle (500,100),60,3
circle (500,100),4
paint (500,100)
circle (445,104),4
paint (445,104)
circle (555,104),4
paint (555,104)
circle (475,101),4
paint (475,101)
circle (525,101),4
paint (525,101)
circle (500,300),274,14,-0.4*pi,-0.6*pi
locate 1,25
print using "aktuelle Winkelposition ###";r
locate 23,30
input "Menü 1,2 oder 3";mr$
cls
rv(1)=-18
zr(1)=tp
rv(2)=-8
```

```
                zr(2)=130
                zr(3)=150
                rv(3)=0
                rv(4)=8
                zr(4)=130
                rv(5)=18
                zr(5)=tp
                rx=1
        end if

100:
input "Wartezeit am Meßpunkt [min] (0=Einzelmessung)";tw
     if tw=0 then goto 200
     if tw<1 then
        print"Wartezeit ist zu kurz"
        goto 100
     end if

200:
input"2.Themoelement [j] oder [n]";te2$

cls
if R$="j" then print using "Menü !";mr$
print using "Winkelposition ###";r0
print using "tiefster Meßpunkt ### [mm]";tp
print using "höchster Meßpunkt ### [mm]";hp
print using "Meßwertabstand ### [mm]";dp
print using "Wartezeit am Meßpunkt ##[min]";tw
print using "2.Thermoelement !";te2$
print
input "Meßwertaufnahme [J] oder [N] ";ma$
if ma$="J" then goto 5000
if ma$="j" then goto 5000
kk=0
5001:
input "Start der Messung [J] oder [N] ";s$
if s$="J" then 5002
if s$="j" then 5002
        input "Abbruch der Messung [A] oder Neueingabe [E] ";a$
        if a$="A" then
                print "Abbruch der Messung"
                stop
        end if
        if a$="E" then goto 60
```

```
        print "falsche Eingabe"
        goto 60


5002: cls                          REM Dateieröffnung für 2. Thermoelement
      if te2$="j" then
        open "a:\ek1tb\werte2"+z1$+".dat" for random as #4 len=4
        field #4, 4 as temp2$
      end if

400:
        if mr$="1" then
                if rx=7 then goto 4000
                r0=rv(rx)
                tp=zr(rx)
                i=int((tp-hp)/dp)
                rx=rx+2
        end if
        if mr$="2" then
                if rx=4 then goto 4000
                r0=rv(rx+1)
                tp=zr(rx+1)
                i=int((tp-hp)/dp)
                rx=rx+1
        end if
        if mr$="3" then
                if rx=6 then goto 4000
                r0=rv(rx)
                tp=zr(rx)
                i=int((tp-hp)/dp)
                rx=rx+1
        end if
        if R$="n" then
                if rx=0 then goto 4000
                rx=0
        end if

if w>40 then
        if abs(r)<=8 then
                if abs(r0)<=8 then r0=r0
                if abs(r0)=18 then r0=r
        end if
        if abs(r)=18 then r0=r
end if
```

```
if ti$="down" then
        if iwp<=-1 then goto 4000
        r0=ewp
        rx=2
        ewp=ewp+dwp
        iwp=iwp-1
        i=int((tp-hp)/dp)
end if
if kk=1 then
        if rx>1 then close #2
        st$=str$(r0)                REM Dateieröffnung für 1.Themoelement
        stl=len(st$)-1
        if r0>=0 then st$="+"+right$(st$,stl)
        z3$=z1$+st$(r0)
        z$="a:\ek1tb\werte"+z3$+".dat"
        z2$=right$(z$,13)
        open z$  for random AS #2 len=12
        field #2, 4 as temp$,2 as w$,2 as h1$,2 as m2$,2 as s1$
        m1x=(i+3)*tw*60/ti
        if m1x>mx then mx=m1x
        cls
end if

on com(1) gosub zeit
com(1) on
rd=r0-r
                                    REM Thermoelementbewegung zum
if rd>0 then                        REM      1.Meßpunkt
        com(1) off
        print #3,"@0S"
        print #3,chr$(34),chr$(38),chr$(39),chr$(39)
        com(1) on
end if
if rd<0 then
        com(1) off
        print #3,"@0S"
        print #3,chr$(34),chr$(38),chr$(39),chr$(40)
        com(1) on
end if
300:
if rd=0 then
        tw1=tw
        tw=2*tw
```

```
        x=tp-w
        if x>0 then
                dp1=dp
                tp=x+w
                com(1) off
                print #3,"@0S"
                print #3,chr$(33),chr$(34)
                com(1) on

        end if
        if x<0 then
                dp1=dp
                i=i
                dp=-x
                com(1) off
                print #3,"@0S"
                print #3,chr$(33),chr$(35)
                com(1) on
        end if
        if x=0 then
                if tw>0 then
                        dp1=dp
                        tp=tp-hp
                        com(1) off
                        print #3,"@0S"
                        print #3,chr$(34),chr$(37)
                        com(1) on
                end if
                if tw=0 then goto 4000
        end if

end if
if kk=0 then  3
                                        REM Temperaturmessung
Messung :

                                        REM Grundeinstellung
                                        REM DMM Initialisieren

call find                               REM Basisadresse Keithley-Karte
def seg=pc488seg%                       REM Speicheradresse Eprom
initialize=0
my.address%=21                          REM Controlleradresse
controller%=0                           REM System Controller
```

```
call absolute initialize(my.address%,controller%)
address%=7                          REM Multimeteradresse
A1$="F0R0S3T0G1X"                   REM Befehlsstring für DMM 196
call send(address%,A1$,status%)     REM Steuerbefehl uebergeben

        tG=0
        sku=tb-10*dG
        sko=tb+10*dG
        ta=tb
        xa=0
        xe=mps
        zaehler=0
        mbx=1
        x0=-100
        y0=-100

        kookreuz:                   REM Aufbau des Koordinatenkreuzes
                my=(sko-sku)/dG
                screen 9
                locate 3,1
                print using "####";sko
                print
                print
                print
                print "T"
                print "E"
                print "M"
                print "P"
                print "E"
                print "R"
                print "A"
                print "T"
                print "U"
                print "R"
                print
                print using"!!!!";chr$(91),chr$(248),chr$(67),chr$(93)
                print
                print
                print
                print
                print
                print using "####";sku
                locate 24,5
                print xa
```

```
                locate 23,34
                print "MESSWERT NR."
                locate 23,74
                print xe
                line (40,300)-(640,300),2
                line (40,300)-(40,0),2
                maz=mps/max
                for iG=1 to maz+1
                xG=40+(iG-1)*560/maz
                line (xG,300)-(xG,305),2
                next iG
                for y=1 to my+1
                da=300-(y-1)*300/my
                line (40,da)-(30,da),2
                next y
                screen 9
                pset (x0,y0),3
                tb=ta

on timer (1) gosub 1100
timer on
muell:
if tG=ti then goto 110
zeitl:
if zaehler=mx then ende
goto muell
ende:
timer off
close #2
close #4
GOTO 4001

1100:                           REM Sekundenzähler
        tG=tG+1
        return

110:                            REM Sprung zur Leseprozedur
    gosub 30000
    tG=0
    for xG2=1 to 119
                                REM Umrechnung Thermospannung
    if UM<Uth(xG2) then         REM       in Temperatur
        a=Uth(xG2-1)
        b=dU(xG2-1)
```

```
        c=T(xG2-1)
        xG2=99
    end if
    next xG2

Ta=c+(UM-a)/b
    u$=time$
    locate 1,70
    print u$
    locate 1,57
    print using "Pos.:###mm ##";w
    locate 1,38
    print using"Temp.:####.##!!";Ta,CHR$(248),CHR$(67)
    locate 1,18
    print using"File:\           \ ";z2$
    locate 23,46
    print zaehler
    h$=left$(u$,2)                  REM Speicherung der Daten
    m1$=right$(u$,5)
    m$=left$(m1$,2)
    s$=right$(u$,2)
    m=val(m$)
    h=val(h$)
    s=val(s$)
    lset temp$ = mks$(Ta)           REM Temperatur
    lset w$=mki$(w)                 REM z-Position
    lset h1$=mki$(h)                REM Stunde
    lset m2$=mki$(m)                REM Minute
    lset s1$=mki$(s)                REM Sekunde
    put #2,zaehler

        x0=40+mbx*560/mps           REM auto. Bildschirmumbruch
        y0=300-((Ta-sku)*300/(sko-sku))
        if Ta > sko then a
        if Ta < sku then b
        if mbx > mps then c
        if mbx>1 then
                x2=x1
                y2=y1
        end if
        x1=x0
        y1=y0
        if mbx>1 then line (x1,y1)-(x2,y2),12
        pset (x0,y0),12
```

```
        if te2$="j" then
                y20=300-((c2-sku)*300/(sko-sku))
                if y20>0 then
                        if y20 <300 then pset (x0,y20)
                end if
        end if
        mbx=mbx+1
    goto zeit1

a:
        sku=int(Ta-dG)
        sko=sku+20*dG
        xa=zaehler
        xe=xa+mps
        x0=40
        y0=300-(Ta-sku)*10
        mbx=1
        cls
        goto kookreuz

b:
        sko=int(Ta+dG)
        sku=sko-20*dG
        xa=zaehler
        xe=xa+mps
        x0=40
        y0=300-(Ta-sku)*10
        mbx=1
        cls
        goto kookreuz

c:
        if Ta > Tb then a
        if Ta <= Tb then b
return

3:                                  REM Bildschirmanzeige von
u$=time$                            REM Zeit, z-Position und
    locate 1,70                     REM Temperatur
    print u$
    locate 1,57
    print using "Pos.:###mm ##";w
    locate 1,38
    print using"Temp.:####.##!!";Ta,CHR$(248),CHR$(67)
```

```
goto 3
        zeit:                       REM Kommunikation mit der
        a$=input$(1,3)              REM   Interfacekarte
        y=loc(3)
        if a$=chr$(124) then
                b$=input$(1,3)
                if tw=0 then dp=-x
                w=w-1
                d=d+1
                if d<dp then
                        com(1) off
                        print #3,"@OS"
                        print #3,chr$(33),chr$(35)
                        com(1) on
                        return
                end if
                dp=dp1
                d=0
                if tw=0 then
                         com(1) off
                         goto 400
                         return
                end if
                t=0
                com(1) off
                print #3,"@OS"
                print #3,chr$(34),chr$(37)
                com(1) on
                return
        end if

        if a$=chr$(123) then
                        b$=input$(1,3)
                        t=t+1
                        if t<tw then
                                com(1) off
                                print #3,"@OS"
                                print #3,chr$(34),chr$(37)
                                com(1) on
                                return
                        end if
                        if t=tw then
                                i=i-1
```

```
                        if i<=-1 then
                                tw=tw1
                                t=0
                                com(1) off
                                goto 400
                        end if
                        com(1) off
                        print #3,"@OS"
                        print #3,chr$(33),chr$(35)
                        com (1) on
                        d=0
                        tw=tw1
                        return
                end if
end if

if a$=chr$(125) then
        b$=input$(1,3)
        w=w+1
        if w<tp then
                com(1) off
                print #3,"@OS"
                print #3,chr$(33),chr$(34)
                com(1) on
                return
        end if
                if tw=0 then
                        com(1) off
                        goto 400
                        return
                end if
                com(1) off
                print #3,"@OS"
                print #3,chr$(34),chr$(37)
                com(1) on
                return
end if

if a$=chr$(122) then
        b$=input$(1,3)
        rd=rd-1
        if rd>0 then
                com(1) off
                print #3,"@OS"
```

```
                        print #3,chr$(34),chr$(38),chr$(39),chr$(39)
                        com(1) on
                        return
                end if
                r=r0
                goto 300
        end if
        if a$=chr$(121) then
                b$=input$(1,3)
                rd=rd+1
                if rd<0 then
                        com(1) off
                        print #3,"@0S"
                        print #3,chr$(34),chr$(38),chr$(39),chr$(40)
                        com(1) on
                        return
                end if
                r=r0
                goto 300
        end if
return

3000:
        c$=input$(1,3)
        if loc(3)<0 then goto 3000
        return

4000:                                   REM Ende der Messung
        if kk=1 then goto muell

4001:   locate 6,30
        print using "max. Verfahrweg ### mm";m
        locate 7,30
        print using "aktuelle Position Z:### mm  R:###";w,r0
        locate 8,22
        input "Referenzfahrt [R] oder neue Position[P]";x$
        if x$="R" then
                print #3,"@0s"
                print #3,chr$(34),chr$(38),chr$(38)
                b$=input$(1,3)
                w=0
                t=0
                r=-18
                cls
```

```
                goto 60
        end if
        if x$="P" then goto 60
        goto 4000
        return

5000:                                   REM Hauptprogramm
input "Dateiname";z1$
input "Anzahl der Messwerte"; mx
input "Meßwerte pro Seite";mps
input "Marke nach x Werten";max
input "Zeitintervall [s]";ti
input"Startpunkt [C]";tb
input"Auflösung [C/Skt]";dG
kk=1
cls
goto 5001

30000:                                  REM Einlesen der 1.Thermospannung
30020: UM = 0
        t$=space$(30)
        address%=7                      REM Datenstring einlesen DMM 196
        call enter (t$,length%,address%,status%)
        t$=left$(t$,length%)
        UM=VAL(t$)

        if te2$="j" then                REM Einlesen der 2.Thermospannung
                t2$=space$(33)
                address%=17             REM Adresse für Multireg 1732
                a2$="MESSE? 20"
                call send(address%,a2$,status%)
                call enter(t2$,length%,address%,status%)
                c2$=right$(t2$,24)
                c2$=left$(c2$,8)
                c2=val(c2$)
                lset temp2$=mks$(c2)
                put #4
        end if

30170:                                  REM  Spannungsausgabe in Mikrovolt
        UM=UM*1000000
        zaehler =zaehler +1
return
```

Danksagung

Für die Anregung zu dieser interessanten Arbeit und für die Möglichkeit diese im Institut für Festkörperforschung durchzuführen, möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. H.Wenzl bedanken.

Die vielen guten Hinweise und die häufigen Diskussionen mit Herrn Dipl.–Physiker A. Dahlen hatten für mich während der gesamten Zeit einen besonders hohen Wert.

Für die Überlassung der elektronenmikroskopischen Ergebnisse und für die vielen interesanten Fachgespräche möchte ich Herrn Dipl.–Physiker D. Stenkamp danksagen.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der technischen Einrichtungen des Forschungszentrums Jülich bedanken. Besonders hervorheben möchte ich die gute Zusammenarbeit mit der mechanischen Werkstatt im Institut für Festkörperforschung, mit Herrn Dipl.–Physiker R. Welzel und der Werkstatt für Glastechnik aus der Zentralabteilung Allgemeine Technologie sowie mit den Herren Dr. H. Fechner, H. Meier und Dipl.–Ing. R. Schlösser vom Zentrallabor für Elektronik.

Die Tips und Hilfestellungen von Herrn Dipl.–Ing. M. Beyß, Herrn H. Bierfeld und von Herrn Dr. S.J.H. Bukhari waren mir bei den experimentellen Arbeiten eine große Hilfe.

Für die Leistung, diese Arbeit, selbst bei tropischer Temperaturen, schnell und korrekt in eine lesbare Form gebracht zu haben, gehört Frau S. Brauner besondere Anerkennung.

Abschließend möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Materialentwicklung bedanken. Durch die häufig erfahrene Hilfsbereitschaft und durch das von ihnen geprägte gute Arbeitsklima habe ich trotz mancher Rückschläge den Spaß an dieser Arbeit nie verloren.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2418
Januar 1991
ISSN 0366-0885