

Das obige Verhalten entspricht dem eines Resonators. Die Umlenkung des ankommenden Photons in die verschiedenen Richtungen findet durch Impulsabgabe an das Gitter statt. Daß die Strahlung in diesen Richtungen (von den Reflexions- und Durchstrahlrichtungen abgesehen) nicht durch Interferenz ausge-

löscht wird, wie es bei einer glatten Oberfläche zu erwarten ist, bedarf noch der genaueren Klärung<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Nach einer persönlichen Mitteilung von Prof. R. A. FERRELL und Prof. E. A. STERN ist es notwendig, die Rauigkeit der Oberfläche in Betracht zu ziehen.

## Graphit als Schmelztiegel für Halbleiter-Silicium

A. MÜHLBAUER und H. H. KOCHER

Institut für Elektrowärme der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. 21 a, 2117—2119 [1966]; eingeg. am 3. Dezember 1966)

Stabförmige Siliciumeinkristalle größeren Durchmessers werden häufig im CZOCHRALSKI-Verfahren aus dem Tiegel gewonnen. Als Tiegelwerkstoff wird hierbei im allgemeinen besonders reines Quarzglas verwendet, das jedoch bei den zur Anwendung kommenden hohen Temperaturen mit der Schmelze reagiert und diese derart mit Sauerstoff verunreinigt, daß die Herstellung hochreinen Siliciums in solchen Tiegeln nicht möglich ist. Es ist daher von Interesse festzustellen, ob andere in Frage kommende Materialien zu besseren Ergebnissen führen. Neben Schmelztiegeln aus Berylliumoxid, Siliciumcarbid und Siliciumnitrid, über deren Verhalten beim Schmelzen von Silicium an anderer Stelle berichtet wird<sup>1</sup>, wurden von uns auch Tiegel aus verschiedenartigen Graphiten untersucht. Es standen Tiegel aus Elektrographit, die mit einer pyrolytisch aufgetragenen Hartkohleschicht versehen waren<sup>2</sup> (im folgenden Hartkohletiegel genannt), solche aus sogen. Glaskohle<sup>2,3</sup> und einige aus reinem Pyrographit<sup>3</sup> zur Verfügung (Abb. 1\*).

### Silicium und Kohlenstoff

Die große Affinität beider Elemente zueinander läßt zunächst vermuten, daß eine Verwendung von Kohletiegeln für das Schmelzen von Silicium von vornherein ausgeschlossen ist. In der Tat wird auch normaler Graphit der Dichte 1,5 bis 1,6 g/cm<sup>3</sup> vom schmelzflüssigen Silicium sehr schnell völlig durchdrungen und in Siliciumcarbid umgewandelt. Durch Verwendung von Graphiten höherer Dichte ist dies jedoch vermeidbar, wenn gleich bei Temperaturen höher als 1950 °C auch solche Graphite nicht dicht gegen Silicium sind<sup>4</sup>. SCACE und SLACK<sup>5</sup> haben sich mit diesen Verhältnissen eingehend befaßt, und das von ihnen aufgestellte Phasendiagramm des Systems Silicium—Kohlenstoff (Abb. 2) erlaubt die Erklärung vieler Erscheinungen, die bei der Untersuchung von Graphittiegeln auftreten. Da nun

andererseits bekannt ist, daß Siliciumeinkristalle durch Kohlenstoffgehalte bis zu 80 µg C/g Si nicht gestört werden<sup>6</sup>, wäre ein Schmelztiegel aus Graphit, der sich innen mit einer dünnen Schicht feinkristallinen Siliciumcarbides überzieht, als geeignet denkbar, wenn die höhere Kohlenstoffkonzentration an der heißen Tiegelfwand von der Erstarrungsfront des Kristalls ferngehalten werden kann. Sollten sich in der Schmelze an kühleren Stellen spontan Carbidgeime bilden, die aber von der Grenzfläche zwischen Schmelze und Kristall genügend weit entfernt sind, so würden diese Kristalle auf den Tiegelboden sinken und dabei je nach Umgebungstemperatur weiteren Kohlenstoff an sich binden oder wieder abgeben<sup>7</sup>. So und nur so ist ein Kristallziehvorgang im Kohletiegel denkbar, der naturgemäß in einem größeren Tiegel leichter einzuleiten ist als in einem kleinen.

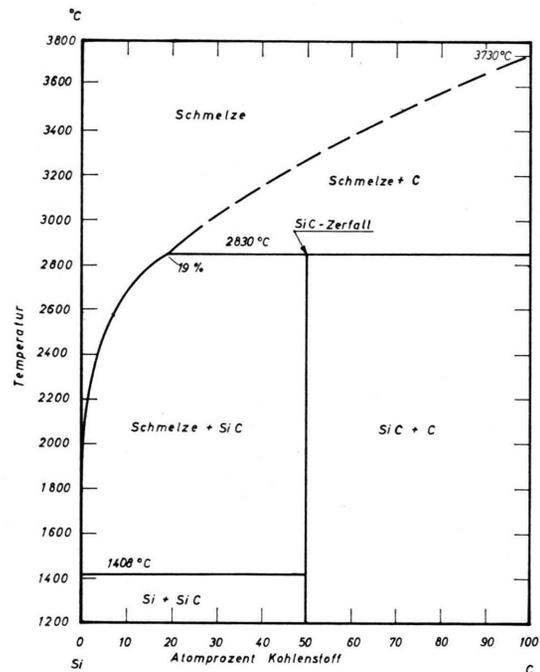


Abb. 2. Phasendiagramm des Systems Silicium—Kohlenstoff für Drücke über 108 Atmosphären (nach SCACE und SLACK<sup>5</sup>).

<sup>1</sup> H. H. KOCHER u. A. MÜHLBAUER, Int. Z. Elektrowärme 25, H. 2 [1967].

<sup>2</sup> Fabrikat der Schunk & Ebe GmbH, Gießen.

<sup>3</sup> Fabrikat der Deutschen Carbone AG, Frankfurt a. M.

\* Abb. 1 und 3—8 auf Tafel S. 2120 a, b.

<sup>4</sup> R. C. ELLIS, JR., Silicon Carbide a High Temperature Semiconductor, Pergamon Press, Oxford 1960.

<sup>5</sup> R. I. SCACE u. G. A. SLACK, J. Chem. Phys. 30, 1551 [1959].

<sup>6</sup> N. SCHINK, Solid-State Electron. 8, 767 [1965].

<sup>7</sup> W. C. DASH, J. Appl. Phys. 29, 736 [1958].

### Hartkohletiegel

Die pyrolytisch auf einen Formkörper aus Elektrographit aufgebraute Hartkohleschicht besitzt eine außerordentlich dichte Struktur, wenn die Abscheidung genügend langsam erfolgt<sup>8,9</sup>. Sie ist jedoch infolge der kristallographisch sehr unvollkommenen Unterlage selbst ebenfalls stark gestört und keineswegs an allen Stellen gegenüber der Siliciumschmelze gleich undurchlässig und reaktionsträge. Außerdem muß die Schichtdicke auf maximal 100  $\mu\text{m}$  beschränkt werden, wenn eine befriedigende Temperaturwechselbeständigkeit erhalten werden soll<sup>8</sup>. Dadurch wird die Verwendbarkeit dieses Tiegels für das Schmelzen von Silicium erheblich eingeschränkt. Nach etwa zehn Ziehversuchen mit ein und demselben Tiegel wurde dieser vom Silicium merklich stärker angegriffen und schließlich zerstört.

Immerhin konnten aus Hartkohletiegeln nach einiger Erfahrung Siliciumstäbe mit einkristallinen Bereichen gezogen werden. Bei jeder neuen Leerung des Tiegels fanden sich am Boden mehr Siliciumcarbidkristalle vor. Dies weist auf die Richtigkeit unserer Vermutung über den Ausfall von Siliciumcarbid an kühleren Stellen der Schmelze hin. Die Bildung immer weiteren Siliciumcarbides an der heißen Tiegelwand hängt offenbar nicht nur von der Dichte der Kohle, sondern ebenso sehr von der Dichte der gebildeten Carbidschicht ab. Im Idealfall würde das Carbid die Kohle vollkommen schützen, soweit es nicht selbst im Silicium gelöst wird. Auf jeden Fall entsteht auf der Hartkohle eine wesentlich dichtere Schicht von Siliciumcarbid als dies durch Sinterung der Elemente möglich wäre. Abb. 3 läßt außer der Hartkohleschicht deutlich eine parallel laufende Zone von Siliciumcarbid erkennen, an der dann beim Abkühlen aus der Schmelze ausfallende größere Kristalle angesetzt haben. Daß die Schmelze nicht frei von Keimen war, zeigt das Auftreten von isoliert gewachsenen Carbidkristallen (Abb. 3).

### Glaskohletiegel

Glaskohle<sup>10,11</sup> ist eine neuartige Form des Kohlenstoffs. Sie ist spröde, vollkommen undurchlässig für Gase und infolge völlig geschlossener Mikroporen ist auch ihre chemische Aktivität sehr gering. Diese submikroskopischen Fehlstellen führen zu der niedrigen Dichte von nur 1,5  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Die Herstellung dieses Werkstoffes beruht auf der Verkohlung und nachfolgenden Wärmebehandlung von Kunststoffkörpern<sup>11</sup>, wobei Größe und Wandstärke der Glaskohleteile noch sehr begrenzt sind.

Für unsere Versuche standen uns einige, allerdings nur sehr kleine Glaskohletiegel zur Verfügung, aus denen nach anfänglichen Schwierigkeiten, die mit dem geringen Tiegelvolumen zusammenhingen, Siliciumeinkristalle gezogen wurden. Es war möglich, aus einem Tiegel mehrere dünne Einkristalle zu gewinnen.

<sup>8</sup> F. FITZER, O. VOHLER u. K. W. F. ETZEL, *Atomkernenergie* **6**, 137 [1961].

<sup>9</sup> A. H. SMITH, *Silicon Carbide a High Temperature Semiconductor*, Pergamon Press, Oxford 1960.

Die das Tiegelmaterial von der Schmelze trennende und die beim Abkühlen auskristallisierte Siliciumcarbidschicht ist von gleicher Größenordnung wie beim Hartkohletiegel. Deutlich erkennt man, daß die zuerst erstarrenden Zonen der Schmelze besonders viel Siliciumcarbid auskristallisieren lassen (siehe Abb. 4). Gleichzeitig sammelt sich auch bei diesem Tiegel mit jedem Ziehversuch ständig mehr Siliciumcarbid am Tiegelboden an. Im Gegensatz zum Hartkohletiegel wäre aber hier wegen des homogenen Materials eine chemische Entfernung, beispielsweise mit geschmolzenem Natriumhydroxid, gut möglich.

Bemerkenswert ist, daß die sich völlig gleich verhaltenden Glaskohletiegel beider Hersteller einige wenige Stellen aufweisen, an denen die Kohle wenig oder gar nur unmerklich von der Siliciumschmelze angegriffen und dadurch nur eine dünne oder gar keine Siliciumcarbidschicht gebildet worden ist (Abb. 5). Auch beobachtet man teils feine, teils grobe Struktur der schützenden Carbidschicht (Abb. 6). Die Ursache hierfür kann nur in ungleicher Beschaffenheit der Tiegeloberfläche zu suchen sein. Eine Verbesserung der Glaskohlequalität derart, daß sie sich für Siliciumschmelzzwecke besser eignet, ist deshalb durchaus denkbar.

Im übrigen läßt auch die große Reinheit der Glaskohle (Bor kann auf 0,08 ppm beschränkt werden) die Züchtung stark kohlenstoffhaltiger Siliciumeinkristalle aus genügend großen Glaskohletiegeln aussichtsreich erscheinen. Bei kleinen Tiegeln mit nur 2  $\text{cm}^3$  Fassungsvermögen jedoch kann an das Ziehen von längeren Einkristallen nicht gedacht werden.

### Pyrographittiegel

Als besonders hoch qualifiziertes Tiegelmaterial kommt noch reiner Pyrographit in Frage<sup>8</sup>, dessen geschichteter Aufbau die Durchdringung mit flüssigem Silicium weitgehend verhindern sollte. An den uns zur Verfügung stehenden Tiegeln zeigte sich jedoch, daß die typische Pyrographitstruktur für Siliciumschmelzzwecke nicht günstig ist. Zunächst ist der Benetzungseffekt etwa ebenso stark wie bei der Hart- und Glaskohle. Daneben aber hat die Benetzung in diesem Fall die Folge, daß Silicium, sobald es die Tiegeloberkante erreicht, zwischen die Graphitschichten gesogen wird und damit den Tiegel vom Materialinneren heraus zerstört.

Eine weitere Eigenheit ist, daß die entstehende Siliciumcarbidschicht so zerklüftet und schwammig ist (Abb. 7), daß dem Angriff des Siliciums offenbar keine Grenze gesetzt wird. Die Reaktionsschicht war nach einer halben Stunde Reaktionsdauer, bei einer Schmelzentemperatur von etwa 1500 °C, 60  $\mu\text{m}$  stark, nach einer ganzen Stunde bei gleicher Temperatur in einem zweiten Versuch dagegen bereits 400  $\mu\text{m}$ . Offenbar kann sich auf der Pyrographitoberfläche kein so feinkristallines Siliciumcarbid bilden, das bei erreichter

<sup>10</sup> J. C. LEWIS B. REDFERN u. F. C. COWLAND, *Solid-State Electron.* **6**, 251 [1963].

<sup>11</sup> S. YAMADA, H. SATO u. T. ISHII, *Carbon* **2**, 253 [1964].

Kohlenstoffsättigung der Schmelze eine unlösliche, dichte Trennschicht zwischen Kohle und flüssigem Silicium darstellen würde.

Überraschend erscheint die Resistenz des Pyrographits in der Kante Boden-Tiegelwand, wo die äußerste Kohlenstoffschicht erhalten blieb und demzufolge keine Reaktionsprodukte entstanden (Abb. 8). Die Siliciumeinschlüsse in der Carbidschicht sind beträchtlich und führen beim Abkühlen infolge ihrer Ausdehnung beim Erstarren zu erheblichen mechanischen Spannungen, die in Abb. 7 als Spannungskegel sichtbar sind.

Die Versuche zeigten eindeutig, daß die aus mehreren Schichten aufgebauten Pyrographittiegel zum Schmelzen von Silicium, jedenfalls in der verwendeten zylindrischen Form, keinerlei Vorteile gegenüber Glaskohletiegeln aufweisen.

### Diskussion

Es darf nicht verwundern, daß die Löslichkeit von Kohlenstoff am Schmelzpunkt des Siliciums auf experimentellem Wege nicht genauer als auf eine Zehnerpotenz bestimmt werden konnte. Die Grenzlinie für den Ausfall von Carbidekristallen verläuft in der Nähe des Schmelzpunktes so steil, daß eine experimentelle Bestimmung kaum genauere Ergebnisse erwarten läßt (Abb. 2), zumal auch die Erstarrungsgeschwindigkeit und die Kristallorientierung diese erheblich beeinflussen.

Der bei Verwendung von Graphittiegeln in relativ hoher Konzentration ( $80 \mu\text{g C}/1 \text{g Si}$ ) entsprechenden Wege nicht genauer als auf eine Zehnerpotenz bestimmt werden konnte. Die Grenzlinie für den Ausfall von Carbidekristallen verläuft in der Nähe des Schmelzpunktes so steil, daß eine experimentelle Bestimmung kaum genauere Ergebnisse erwarten läßt (Abb. 2), zumal auch die Erstarrungsgeschwindigkeit und die Kristallorientierung diese erheblich beeinflussen.

Entscheidend für das Einkristallwachstum ist, daß die Schmelze in der Nähe der Erstarrungsfront keinerlei Keime enthält, was nach SCHINK<sup>6</sup> ein Ausfallen von Siliciumcarbid auch beim Tempern des fertigen Kri-

stalls unmöglich machen sollte. Dies leuchtet sofort ein, wenn man die Verteilung der Kohlenstoffatome an Hand der in<sup>6</sup> analysierten Kristalle betrachtet, für die Konzentrationen von 0,006 bis 0,018 Atomprozent Kohlenstoff gefunden worden sind. Damit trifft ein Kohlenstoffatom auf 17 000 bis 5500 Siliciumatome, oder, linear betrachtet, es liegen zwischen zwei Kohlenstoffatomen 26 bis 18 Siliciumatome. Bei völlig gleichmäßiger Verteilung ist es sehr unwahrscheinlich, daß Teilchen aus Silicium- und Kohlenstoffatomen durch Diffusion zusammenwachsen und damit zu einem teilweisen Umbau des kubischen Wirtgitters in das hexagonale Gitter des Siliciumcarbides führen. Mit diesem Bild wird jetzt auch verständlich, warum ein homogen mit Kohlenstoffatomen durchsetzter Siliciumkristall elektrisch einwandfrei ist. Die kleinen, elektrisch völlig neutralen Kohlenstoffatome können sich bei gleichmäßiger Verteilung offenbar an Zwischengitterplätzen aufhalten, wobei sie aus Symmetriegründen das Siliciumgitter nicht verändern. Dagegen bilden bereits zwei aneinandergewundene Kohlenstoffatome die Keimzelle eines Siliciumcarbidekristalls, der das Gitter des Siliciums insbesondere beim Kristallwachstum entscheidend stört.

Abschließend kann festgestellt werden, daß Kohlenstoffmodifikationen denkbar sind, deren Verwendung als Schmelztiegel für Halbleiter-Silicium vorteilhaft wäre und aus denen dann auch hochreine Einkristalle gezüchtet werden könnten. Die von uns untersuchten Graphitarten in der Form kleiner Tiegel (Abb. 1) erfüllen diesen Zweck allerdings nur sehr unvollkommen, sie sind daher auch nicht geeignet, den beim Züchten von Silicium nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren verwendeten Quarzglasiegel zu ersetzen.

Herrn Dr. SPENKE vom Laboratorium Pretzfeld der Siemens AG sind wir für die großzügige Überlassung von Hartkohletiegeln und Siliciumkristallen dankbar; seinen Mitarbeitern Dr. REUSCHEL und Dr. SCHINK danken wir für ihre Unterstützung bei der Auswertung unserer Versuchsergebnisse. Herrn Dr. GECK und der Schunk & Ebe GmbH, Gießen, sowie Herrn MISSKE und der Deutschen Carbone AG, Frankfurt a. M., sind wir für die uns überlassenen Glaskohletiegel und viele Hinweise zu Dank verpflichtet. Dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. RUMMEL, danken wir für Diskussionen und förderndes Interesse.

<sup>12</sup> R. C. NEWMAN u. J. WAKEFIELD, J. Phys. Chem. Solids **19**, 230 [1961].