



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.X.1960 (P 94 838)

Pierwszeństwo: 13.X.1959 Holandia

Opublikowano: 26.X.1964

Kl. 21 g, 11/02

MKP H 01 I

1/00

UKD

BIBLIOTeka

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Lw.

Właściciel patentu: N. V. Philips'Gloeilampenfabrieken, Eindhoven
(Holandia)

Sposób traktowania materiału stałego w szczególności półprzewodzącego

1

Wynalazek dotyczy sposobu traktowania, np. formowania pojedynczych kryształów, oczyszczania i (albo) domieszkowania w szczególności materiału, o właściwościach półprzewodnika.

W dziele „Preparation of single crystals” Lawson’a i Nielsen’a, Londyn, Butter Worths Publications Ltd. 1958 r. podany jest przegląd różnych znanych w tej dziedzinie metod. Jedną ze znanych metod jest tak zwana metoda „strefowego topnienia”, według której w wydłużonym zespole materiału, który ma być traktowany, wytwarza się stopioną strefę przez miejscowe ogrzewanie, przesuwane w kierunku wzdłużnym tego zespołu, przez co materiał poddawany traktowaniu topnieje z jednej strony strefy i wykryształizowuje ze stopionej strefy po jej drugiej stronie. Sposób ten w tej postaci jest często stosowany do oczyszczania materiału o określonych zanieczyszczeniach, których rozpuszczalność w tym materiale w stanie stopionym różni się od ich rozpuszczalności w tym samym materiale w stanie stałym i przeciwnie także dla domieszkowania materiału określonymi zanieczyszczeniami przez dostarczenie tych zanieczyszczeń do strefy stopionej w pożądanym miejscu. Ponadto okazało się, że sposób ten jest odpowiedni do wytwarzania pojedynczego kryształu z polikrystalicznego materiału, w którym stopiona strefa zaczyna się od pojedynczego krystalicznego zarodka na końcu polikrystalicznego podłużnego układu, na którym to zarodku narasta poprzez stopioną strefę

2

materiał w postaci monokrystalicznej, gdy strefa ta jest przesuwana od zarodka w kierunku podłużnym poprzez układ. Różne możliwości tej metody i specjalne jej postacie np. pozioma strefa topnienia, w której materiał traktowany jest umieszczony w poziomej łożdce, wzdłuż której strefa topnienia jest przenoszona w kierunku poziomym lub pionowa strefa topnienia bez stosowania tygla, w której to metodzie strefa topnienia jest przenoszona w kierunku pionowym wzdłuż pionowego, wolno umieszczonego na kształt pręta materiału poddawanego traktowaniu, są opisane szczegółowo w dziele „Zone melting” W. G. Pfanna, opublikowana przez firmę John Wiley and Sons, Inc. Nowy Jork. Londyn.

Jednakże wyżej opisana metoda jest praktycznie bezużyteczna dla materiałów, które w znacznym stopniu wyparowują w temperaturach bliskich temperatury topnienia, lub które sublimują, jak np. w przypadku wielu tlenków, siarczków lub selenków. W physical Review t. 72 r. 1947 str. 594 i następne, jest opisana metoda wytwarzania pojedynczych kryształów z takiego materiału jak siarczek kadmu, według której kadm w postaci pary reaguje z siarkowodorem. W tym celu ogrzewa się kadm w rurze kwarcowej, pary jego dostarczane są za pomocą nośnika gazowego do strefy reakcyjnej, o wysokiej temperaturze, w rurze, w której pary kadmu doprowadza się do reakcji z siarkowodorem, dostarczany także w postaci strumienia

gazu. Małe pojedyncze kryształki siarczku kadmu osadzają się na zimnych częściach rury, na zewnątrz strefy reakcyjnej. W wymienionym dziele Lawson'a i Nielsen'a opisane są również inne procesy, według których formowanie się pojedynczych kryształów prowadzi się przez sublimację z fazy parowej. Na stronie 25 tego dzieła opisana jest metoda, według której całą ilość substancji traktowanej ogrzewa się z jednej strony zamkniętej wydłużonej rury, wytworzona para przenosi się wskutek gradientu temperatury do zimniejszej części rury, gdzie osadza się na ścianie w postaci pojedynczych kryształów albo jeśli zimniejsza część rury zawiera już kryształy, para osadza się na tych kryształach, wskutek czego kryształy te wzrastają. Proponowano już w tej metodzie przesuwac gradient temperatury z zimnej części w kierunku gorącej części przez powolne przesunięcie rury. Na stronie 23 opisana jest metoda, według której, strumień gazu nośnego przechodzi przez wydłużoną rurę kwarcową, przy czym strumień ten jest prowadzony nad materiałem, który ma być traktowany, umieszczonym w łódce, znajdującej się całkowicie w części rury ogrzewanej do wysokiej temperatury. Pary tego materiału, przesyłane za pomocą gazu nośnego, sublimują dalej w zimniejszej części rury w postaci małych kryształów.

Znaczną niedogodnością tej i innych znanych metod, w których stosuje się krystalizację via faza gazowa, jest to, że utworzone kryształy nawet otrzymane w tym samym procesie wykazują bardzo duże różnice. Na przykład w kryształach siarczku kadmu do celów foto-przewodności, wytworzonych według metod, kryształy wykazujące w ciemności znaczne przewodnictwo elektryczne jak i kryształy wykazujące w ciemności znaczną oporność elektryczną, znajdują się w jednym i tym samym procesie produkcyjnym, przy czym te ostatnie kryształy mimo to wykazują dużą różnicę czułości świetlnej. W wyniku tego jest konieczne następnie staranne selekcjonowanie kryształów, co jest kosztowne i pracochłonne, podczas gdy wydajność tworzenia się kryształów o określonych właściwościach jest mała.

Jednym z przedmiotów wynalazku jest prosty i korzystny sposób, w którym również stosuje się krystalizację via faza gazowa, lecz otrzymuje się daleko bardziej jednolite wyniki. Może on być korzystnie stosowany do oczyszczania lub domieszkowania stałych ciał i do wytwarzania z nich pojedynczych kryształów.

W sposobie według wynalazku traktowanie np. formowanie pojedynczych kryształów, oczyszczanie i (lub) domieszkowanie ciała stałego, w szczególności materiału o właściwościach półprzewodnika, polega na tym, że pewną ilość substancji lub jeden albo kilka składników tej substancji, uformowanej w wydłużony układ, poddaje się lokalnie strefie wysokiej temperatury, w której ta substancja przekształca się w stan pary, następnie strefę wysokiej temperatury przesuwa się wzdłuż układu, przy czym kolejne części układu przekształcają się w postać pary po jednej stronie strefy, a wykryształizowują z fazy parowej po drugiej

stronie strefy. Przenoszenie pary z jednej strony strefy, w której zostaje wytworzona, do drugiej strony strefy, gdzie przechodzi z powrotem w stan stały, odbywa się pod wpływem gradientu temperatury, który powoduje ruch pary w kierunku temperatury zmniejszającej się. Tak więc prąd nośnika gazowego przenoszący parę przechodzi przez strefę ogrzewaną przede wszystkim w kierunku przeciwnym do kierunku przesuwania się strefy ogrzewania.

Sposób według wynalazku różni się zasadniczo od znanych sposobów krystalizacji via faza gazowa tym, że w sposobie tym nie całą ilość wyjściowego materiału ogrzewa się dla wyparowania, lecz różne części materiału wyjściowego są obejmowane kolejno przez strefę wysokiej temperatury i powodują wyparowywanie, po czym przeprowadzane są z powrotem znowu do stanu stałego w tej samej kolejności po drugiej stronie strefy.

W sposobie według wynalazku rozmieszczenie substancji składowych, w szczególności rozmieszczenie stężenia zanieczyszczeń wzdłuż osi podłużnej wydłużonego układu wyjściowego powtarza się wzdłuż osi podłużnej wytworzonej partii pojedynczych kryształów. Podczas, gdy w znanych sposobach, w których ogrzewa się całość materiału wyjściowego w celu odparowania, różne zanieczyszczenia parują w kolejności ich lotności i najbardziej lotne zanieczyszczenia będą obecne w większym rozmiarze w pierwszych utworzonych kryształach, co w rezultacie powoduje nierównomierne ich rozmieszczenie w otrzymanych kryształach. W sposobie według wynalazku można utrzymać początkowy wzorec rozmieszczenia zanieczyszczeń w zadowalającym stopniu, przez prowadzenie procesu wyparowywania w pewnej kolejności. W przypadku związków dwu lub kilku składnikowych odchylenie od stechiometrii w wyjściowym materiale może być także przeniesione do produktu krystalizacji. Dlatego wynalazek jest szczególnie odpowiedni i ma specjalne znaczenie dla wytwarzania kryształów posiadających skład zasadniczo-jednorodny, przy wychodzeniu z układu mającego również skład zasadniczo-jednorodny. W tym celu można wychodzić np. ze złożonej ilości aktywowanej lub nieaktywowanej sproszkowanej substancji, będącej przedmiotem rozważań, którą można w prosty sposób przygotować jako jednorodną kompozycję za pomocą zwykle stosowanych metod, takich jak dyfuzja i rozpuszczenia. Tę jednorodność zasadniczo całkowitą lub co najmniej w dużym stopniu uzyskuje się w kryształach wytworzonych sposobem według wynalazku. Jednakże sposób według wynalazku może być szczególnie pożyteczny w określonych przypadkach jak przenoszenie danego pożądanego wzorca rozmieszczenia do partii wytwarzanych kryształów wychodząc z układu o odpowiednim wzorcu rozmieszczenia.

Oprócz tych głównych różnic, np. stosowania odmiennej fazy substancji, mianowicie fazy parowej, przez co metoda ta w pierwszym rzędzie jest szczególnie odpowiednia dla innej klasy substancji, sposób według wynalazku wykazuje pod niektórymi względami, że w pewnym stopniu odpowiada w istocie wyżej opisanym znanym metodom stre-

fowego topienia. Z niżej opisanych przykładów wynika, że pewne elementy znane w istocie z metody strefowego topienia wykazuje szczególne zalety przy zastosowaniu sposobu według wynalazku.

Wynalazek ma szczególne znaczenie dla substancji sublimujących, takich jak np. liczne tlenki, siarczki i selenki, zwłaszcza dwuwartościowych metali, jak np. siarczek kadmu, selenek kadmu i tym podobne, o wielkim znaczeniu w foto-przewodnictwie. W tym przypadku wychodzi korzystniej z układu składającego się z pożądanej substancji. Wszakże bez obniżania zalet wynalazku można wychodzić również z wydłużonego układu składnika pożądanej substancji i spowodować reakcję jego, w postaci pary w strefie ogrzewanej, z innymi składnikami związku, które mogą być dostarczane np. z gazem nośnym, tworząc w ten sposób związki w postaci pary i wytrącając go na drugiej stronie ogrzewanej strefy.

Istota wynalazku jest bliżej wyjaśniona na rysunkach w kilku przykładach. Fig. 1 przedstawia widok podłużnego przekroju jednej z postaci urządzenia, w którym można stosować sposób według wynalazku, fig. 2 przedstawia widok podłużnego przekroju drugiej postaci takiego urządzenia.

Urządzenie pokazane na fig. 1 może być stosowane np. do wytwarzania kryształów ze sproszkowanego materiału. W wydłużonej rurze kwarcowej 1, otwartej po obu stronach, umieszczona jest łódka 2, np. kwarcowa, w której znajduje się materiał obrabiany, w postaci wydłużonego układu 3. Część rury kwarcowej 1 jest umieszczona w piecu 4, przez to powstaje w tej części rury strefa ogrzewana do wysokiej temperatury. Ta strefa wysokiej temperatury może być przesuwana przez przesunięcie pieca 4 w kierunku poziomym wzdłuż rury kwarcowej 1. W tym celu silnik napędowy 5 jest zmontowany w znany sposób i porusza poprzez przekładnię 6 śrubę napędową 7. Przesunięcie strefy wysokiej temperatury można także naturalnie dokonać przez przesunięcie rury kwarcowej 1 w przypadku trwale wmontowanego pieca 4. Podczas traktowania, łódkę 2 zawierającą wydłużony układ 3 wprowadza się powoli do strefy wysokiej temperatury, w wyniku czego układ 3 poddaje się lokalnemu działaniu sfery wysokiej temperatury, rozpoczynając od jednego końca układu, tak że materiał partiami przechodzi w tej małej strefie w postać pary, jak to wskazane jest przerywanymi liniami. W kierunku przeciwnym do kierunku przesuwania strefy wysokiej temperatury (patrz strzałka nad piecem 4), powolny strumień obojętnego gazu przechodzi przez rurę kwarcową 1 poprzez wlot 8 do wylotu 9. Ten strumień gazu unosi parę z jednej strony strefy, w miejscu jej tworzenia się do drugiej strony strefy. Para na drugiej stronie strefy osiąga odpowiednio niską temperaturę, tam następuje krystalizacja i kryształy osiadają, na przykład w ścianach rury kwarcowej. Przez przesunięcie pieca 4, ogrzewana strefa przesuwa się wzdłuż układu 3, w wyniku czego kolejne partie układu są poddawane w kolejności czasu procesowi parowania, zgodnie z przesuwaniem się czołowej strony strefy i opary osadzają się w po-

staci kryształów (wskazane na rysunku cyfrą 10) w tyle strefy. Ponieważ w tym przypadku produkt krystalizacji 10 wychodzi ze strefy ogrzewanej, z tą samą szybkością z jaką układ wprowadza się do strefy ogrzewanej, zasadniczo, całkowite odtworzenie stanu układu, z którego się wyszło, może być otrzymane w postaci produktu krystalizacji 10, w idealnym przypadku całkowicie symetrycznego urządzenia. W praktyce można to zrealizować w znacznej mierze powodując, żeby przesuwanie zachodziło tak powoli, ażeby z każdym przesunięciem ogrzewanej strefy powstawały kryształy z pary przesyłanej z tej ogrzewanej strefy. Wzdłuż osi podłużnej produkt krystalizacji ma zasadniczo ten sam układ rozmieszczenia zanieczyszczeń, co produkt wyjściowy, ponieważ niezmiennie i w każdej chwili produkt krystalizacji wzrasta w takich samych warunkach temperatury i atmosfery, gdyż wzrastająca część produktu krystalizacji, pozostaje w tym samym miejscu, względem strefy ogrzewanej, tak że jeśli wychodzi się z produktu jednorodnego, otrzymuje się produkt zasadniczo jednorodny. W celu odtworzenia układu zanieczyszczeń wzdłuż osi podłużnej układu w końcowym produkcie krystalizacji, którego odtworzenie jest tak wierne, jak tylko to jest możliwe, korzystne jest, aby gradient temperatury na stronie frontowej, gdzie materiał jest zamieniany w postaci pary, był tak stromy jak tylko to jest możliwe, aby strefa, w której odbywa się odparowywanie była bardzo wąska. To ma szczególne znaczenie w przypadkach, w których wzorec aktywatora niejednorodnego, rozmieszczenia ma być przeniesiony z układu do produktu krystalizacji. Stosowanie tego sposobu jest naturalnie szczególnie korzystne w traktowaniu jednorodnego produktu wyjściowego. Specjalnie w przypadku przenoszenia wzorca niejednorodnych zanieczyszczeń, gradient temperatury, po drugiej stronie ogrzewanej strefy, w której zachodzi krystalizacja, korzystnie wybiera się o zasadniczo takiej samej wielkości lub rzędzie wielkości, w wyniku tego zapobiega się rozciąganiu lub zachodzeniu jednej na drugą części produktu krystalizacji. Jeżeli po stronie krystalizacji strefy pożądane jest powstawanie większych, pojedynczych kryształów, może być korzystnym w takich przypadkach spowodowanie, żeby gradient temperatury na stronie krystalizacji nie był zbyt wielki.

Na fig. 1 przedstawiono sposób, w jaki otrzymano kryształy siarczku kadmu, wychodząc z czystego sproszkowanego siarczku kadmu, znajdującego się w łódce o wydłużonym kształcie. Analiza spektrograficzna zanieczyszczeń jeszcze obecnych w materiale wyjściowym dała następujące wyniki: $\text{Si} \leq 0,001\%$ wagowo, $\text{Fe} \leq 0,0002\%$ wagowo, $\text{Mg} \leq 0,0002\%$ wagowo, $\text{Al} \leq 0,0005\%$ wagowo, $\text{Cu} \approx 0,00005\%$ wagowo, $\text{Ag} \approx 0,0002\%$ wagowo, $\text{Zn} \approx 0,01\%$ wagowo. Gaz nośny składał się z azotu pozbawionego tlenu. Temperaturę pieca utrzymywano stałą 1100°C i szybkość przesuwania pieca wynosiła w przybliżeniu $2,6 \text{ cm/godzinę}$. W ten sposób otrzymany produkt krystalizacji składał się z dużej ilości kryształów w postaci igieł, taśm

i tym podobnych. Analiza spektrograficzna produktu krystalizacji dała takie same wyniki jak wyżej opisane. Kryształy nie naświetlane promieniami miały oporność właściwą w przybliżeniu $1\ \Omega\text{ cm}$ i tylko małe zmiany występowały między poszczególnymi kryształami. Graniczne wartości oporności właściwej kryształów różniły się tylko współczynnikiem 10, przy czym należy wziąć pod uwagę, że część tej różnicy należy przypisać niedokładności pomiaru powierzchni poprzecznego przekroju kryształów. „Ciemna” przewodność wytworzonych kryształów jest prawdopodobnie wynikiem niedoboru siarki w siatce krystalicznej. Po termicznej obróbce w atmosferze siarkowodoru w temperaturze 800°C , kryształy nabywają właściwości izolacyjne i wykazują fotoprzewodność z wybitnie zaznaczonym szczytem w przybliżeniu dla 515 milimikronów z malejącą charakterystyką dla większych długości fali. A więc po tym traktowaniu temperaturą wystąpiła w większym zakresie równość odpowiednich krzywych pomiędzy różnymi kryształami i absolutne wartości oporności właściwej różnych kryształów w przypadku nie naświetlania promieniami różniły się w większości przypadków mniejszym współczynnikiem od współczynnika równego 10. W związku z tym należy wziąć pod uwagę, że jeśli stosuje się według wynalazku sposób ze strefą sublimacji do związków, które rozkładają się wskutek lotności jednego lub kilku składników, korzystnie można stosować gaz nośny z jednym lub kilku tymi składnikami, tak jak na przykład w wyżej opisanym przypadku, mieszaninę wodoru i siarkowodoru przez co można się zabezpieczyć przed niedoborem siarki w utworzonych kryształach lub co najmniej ten niedobór zmniejszyć.

Oprócz zastosowania sposobu według wynalazku do tworzenia pojedynczych kryształów z odtworzonymi jednolitymi właściwościami, sposób ten jest szczególnie odpowiedni do domieszkowania materiału, w którym dodawanie składnika może być połączone np. z tworzeniem się pojedynczych kryształów. Można na przykład dodać do strumienia gazu nośnego określone pożąlane substancje czynne, takie jak zanieczyszczenia lub składniki związku, które zostają włączone do produktu krystalizacji podczas krystalizacji. Np. kryształy siarczku kadmu, aktywowane chlorem, wytworzono w wyżej opisany sposób, z ~~ty~~ tylko różnicą, że gaz nośny wstępnie przepuszcza się przez zbiornik, utrzymywany w przybliżeniu w temperaturze pokojowej, zawierający S_2Cl_2 . Po przesunięciu strefy w tych warunkach z jednej strony układu traktowanego do drugiej, otrzymano zasadniczo jednorodny produkt krystalizacji, przy czym oporność właściwą kryształów i stężenie wchłoniętego chlorku, przy bardzo małych różnicach między kryształami wynosiły odpowiednio w przybliżeniu $0,03\ \Omega\text{ cm}$ i w przybliżeniu 5×10^{-5} atomów chloru na 1 mol CdS . W analogiczny sposób przeprowadzono aktywowanie jodem. Ten sposób domieszkowania za pomocą nośnika gazowego może być wykorzystany do wprowadzania do końcowego produktu krystalizacji określonego pożądanego

wzorca rozmieszczenia centrów aktywnych przez zmianę stężenia aktywnych centrów lub natury tych centrów w nośniku gazowym według żądanego wzorca podczas traktowania.

W ten sposób kolejne strefy, mające różne zaktwowanie i różną przewodność elektryczną można otrzymać w produkcie krystalizacji.

Oprócz domieszkowania produktu krystalizacji za pomocą nośnika gazowego, można sposobem według wynalazku przeprowadzać domieszkowanie jeszcze inaczej. Szczególnie odpowiednią metodą jest taka, w której aktywne centra włącza się do układu wyjściowego i w której warunkiem jest, że w sposobie według wynalazku rozmieszczenie tych centrów w kierunku przesuwania w produkcie krystalizacji jest odtworzeniem rozmieszczenia w układzie wyjściowym. Na przykład kryształy siarczku kadmu aktywowane indem wytworzono wychodząc z proszku aktywowanego indem i cały proces prowadzono w sposób wyżej opisany jak dla czystego siarczku kadmu. Wyjściowy proszek otrzymano w tym przypadku przez dodawanie roztworu siarczku kadmu do czystego siarczku kadmu, suszenie utworzonej mieszaniny i następnie ogrzewanie do temperatury 900°C w prądzie gazowego H_2S w przybliżeniu 60 minut. W ten sposób otrzymano jednorodny proszek aktywowany indem, który następnie poddano według wynalazku strefie sublimacji, przy czym szybkość przesuwania strefy wynosiła w przybliżeniu $1,2\text{ cm/godzinę}$. Otrzymano partię kryształów siarczku kadmu aktywowanego indem, w których stężenie zawartego indu wynosiło mniej więcej 2×10^{-4} a ich oporność właściwa mniej więcej $0,01\ \Omega\text{ cm}$. Większość kryształów miała powierzchnię poprzecznego przekroju w przybliżeniu $1 \times 1\text{ mm}^2$ i $4-7\text{ mm}$ długości. W przypadku tego sposobu domieszkowania można również wyjść z określonego wzorca z niejednolitym rozmieszczeniem aktywatora w układzie wyjściowym, w celu przeniesienia tego wzorca do produktu krystalizacji.

Dzięki faktowi, że w sposobie według wynalazku miejsce krystalizacji także przesuwają się, ma on dodatkową korzyść nad znanymi metodami, że większe partie materiału mogą być traktowane bez występowania zatykania się rury.

Możliwe są liczne odmiany sposobu opisanego w odniesieniu do fig. 1. Może być np. stosowana duża łódka, umieszczona w strefie krystalizacji, w której materiał przeprowadza się w jednej części łódki w parę, a krystalizuje w drugiej części łódki, znajdującej się po drugiej stronie strefy wysokiej temperatury.

W celu ułatwienia formowania się pojedynczych kryształów, wszystkie znane metody mogą być stosowane. Np. na początku traktowania może być zastosowany tak zwany „zimny palec” (cold finger) po stronie krystalizacji, w wyniku czego wzrost kryształu jest w ten sposób pobudzany. W tym celu może być korzystnie stosowany pojedynczy zarodek kryształu takiego samego materiału, który ma być traktowany. Stosowanie łódki, która sama może być źródłem zanieczyszczenia materiału poddawanego traktowaniu, można za-

stąpić wychodząc z materiału ukształtowanego w postaci pręta, np. przez spieknięcie materiału. Wskutek tego w urządzeniu według fig. 1, łódkę 2 zawierającą materiał 3, zastępuje się kształtowanym w postaci pręta materiałem, który poddaje się traktowaniu.

Podczas, gdy w wyżej opisanym sposobie według wynalazku wydłużony układ jest umieszczony poziomo i strefa ogrzewania posuwa się w kierunku poziomym od jednej strony układu do drugiej i metody te okazały się szczególnie korzystne, gdy rozporządza się materiałem wyjściowym, w postaci proszku, odmiany tych sposobów można stosować w niektórych przypadkach, gdy możliwe jest wytworzenie materiału poddawanego traktowaniu w kształcie pręta, przy czym strefa wysokiej temperatury przesuwa się w kierunku pionowym wzdłuż umieszczonego wolno pionowego pręta. Szczególną korzyścią w tym przypadku jest np. szansa mniejszego zanieczyszczenia.

Fig. 2 przedstawia widok podłużnego przekroju takiego urządzenia.

W pionowo umieszczonej rurze kwarcowej 11, mającej wlot 15 i wylot 16 dla strumienia gazowego, jest umieszczony pręt z materiału poddanego traktowaniu. W tym urządzeniu albo piec 13 pozostaje w stałym położeniu a cała rura kwarcowa 11 ze swoją zawartością przesuwana jest w kierunku pionowym, albo posuwa się pręt w tym kierunku. W wyniku tego, ogrzewana strefa może się przesuwać w kierunku pionowym. Powstawanie kryształów zachodzi lepiej w kierunku ku dołowi i strefa wysokiej temperatury przesuwa się w kierunku ku dołowi. W ten sposób strefa ogrzewana zaczyna się w górnej części rury kwarcowej, w której w celu pobudzania wzrostu kryształu w kształcie pręta, zarodek np. pojedynczy kryształek materiału podawanego traktowaniu jest umieszczony po tej stronie strefy wysokiej temperatury, gdzie zachodzi krystalizacja, na początku traktowania, po czym strefę ogrzewaną przesuwa się powoli w kierunku ku dołowi, do niższej strony pręta. Z tego kierunku przesuwania otrzymuje się dodatkową korzyść, ponieważ ruch pary w kierunku ku górze pobudza wzrost kryształu w kształcie pręta, zwłaszcza gdy stosuje się bardzo wąską strefę ogrzewaną. Podczas gdy części pręta 12 i 14 mogą obie przechodzić przez ogrzewaną strefę z tą samą szybkością, jest także możliwość doprowadzenia części pręta 12 i 14 do ogrzewanej strefy i usuwanie ich z tej strefy z różną szybkością. W dodatku możliwe jest, przez zmianę temperatury w strefie ogrzewanej modyfikować lub nastawiać korzystną szerokość strefy wyparowywania podczas traktowania.

Sposób według wynalazku jest szczególnie odpowiedni do wytworzenia pojedynczych kryształów i (albo) domieszkowania ciała stałego. Jakkolwiek może być także stosowany korzystnie do oczyszczania ciał stałych, ponieważ nielotne zanieczyszczenia takie jak np. miedź, lub zanieczyszczenia bardzo mało lotne w porównaniu z lotnością traktowanej substancji, nie przechodzą więc

wcale lub w bardzo małym stężeniu do produktu krystalizacji.

Sposób według wynalazku jest szczególnie odpowiedni do materiałów półprzewodnikowych, w których dokładne kontrolowanie zawartości zanieczyszczeń ma ogromne znaczenie. Sposób ten może na przykład być także stosowany do siarczku cynku lub selenku cynku węgliku krzemu itp. — jak również do pierwiastków jak np. arsen.

Strefę wysokiej temperatury, służącą do odparowania substancji można wytwarzać w różny sposób, w zależności od traktowanej substancji, np. stosując piec z ogrzewaniem radiacyjnym lub ogrzewaniem konwekcyjnym lub za pomocą indukcyjnego grzania wysokiej częstotliwości. Także do tego celu można stosować miejscowe bombardowanie cząsteczkami, np. bombardowanie elektronowe lub jakiegokolwiek inny sposób znany, umożliwiając lokalne wyparowywanie ciała stałego. Stwierdzono, że sposób według wynalazku ma na ogół zastosowanie w traktowaniu substancji mających zdolność do przechodzenia w postać pary lub innych substancji. Możliwe jest np. stosowanie sposobu tego do substancji, które same nie mogą przechodzić wprost w stan pary, lecz ich związki lotne mogą być wytworzone w temperaturze wyższej znacznie od pokojowej i które w wyższej temperaturze rozkładają się z powrotem na swoje składniki. W tym przypadku, substancje te mogą być przeprowadzane w części strefy ogrzewanej, przylegającej do wyjściowego materiału, za pomocą gazu nośnego w lotny związek, a w części wyższej temperatury, od temperatury strefy ogrzewanej, leżącej dalej od tej strefy, mogą być rozkładane z powrotem na składniki, które po stronie krystalizacji osadzają się w postaci stałej. W ten sposób np. krzem w kształcie pręta można przeprowadzić w jodek krzemu w pierwszej części strefy ogrzewanej, stosując gaz nośny zawierający jod, np. w temperaturze około 500°C, po czym w części strefy ogrzewanej dalej położonej, w której temperatura jest wyższa, np. około 1100°C pary rozkładają się i osadza się krzem w postaci stałej po stronie krystalizacji ogrzewanej strefy. Należy także zauważyć, że możliwe jest także w strefie sublimacji, w sposobie według wynalazku wybrać taką temperaturę w strefie ogrzewanej, żeby wyparowywanie nie zachodziło w całej płaszczyźnie poprzecznego przekroju pręta, lecz tylko do ograniczonej głębokości tego przekroju, w wyniku tego, można przez przesuwanie strefy, poddawać tylko warstwę powierzchniową pręta traktowaniu.

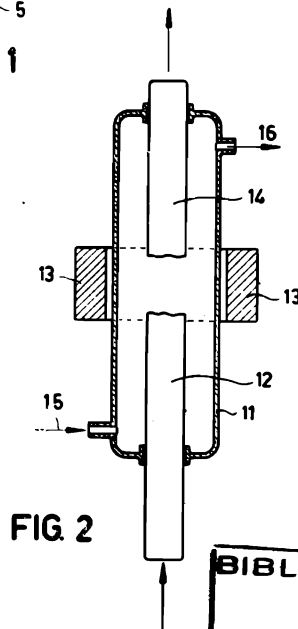
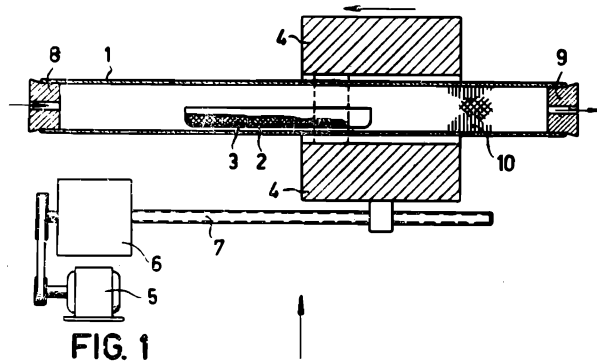
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób traktowania materiału stałego, w szczególności półprzewodzącego, na przykład wytwarzania pojedynczych kryształów, oczyszczania i (lub) domieszkowania, w którym to sposobie materiał stały jest zamieniany w postać pary przez ogrzewanie w piecu i jest rekrytalizowany z fazy parowej, w postać stałą, znamieny tym, że określoną ilość ma-

teriału stałego albo jednego lub więcej niż jednego składnika tego materiału stałego ukształtowany się w postać podłużnego układu, a ten podłużny układ wyjściowy poddaje się za pomocą pieca tylko lokalnie działaniu strefy wysokiej temperatury, w której materiał stały lub jego składniki są zamieniane w postać pary, przy czym strefa wysokiej temperatury jest przemieszczana dzięki przesuwaniu pieca i (lub) układu jeden względem drugiego wzdłuż podłużnego układu tak, aby kolejne części układu zostały poddawane kolejno działaniu strefy wysokiej temperatury, wskutek czego na jednej stronie strefy kolejne części wydłużonego układu są zamieniane w postać pary, podczas gdy na drugiej stronie strefy materiał wykryształizowuje z fazy parowej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu przenoszenia pary z jednej strony strefy do drugiej, gaz nośny przepuszcza się przez ogrzewaną strefę w kierunku przeciwnym do kierunku przesuwania strefy.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że w strefie wysokiej temperatury materiał wyparowuje na całej powierzchni przekroju poprzecznego układu.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że produkt krystalizacji usuwa się ze strefy wysokiej temperatury z taką samą szybkością, z jaką jest wprowadzany układ do tej strefy.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że wydłużony układ umieszcza się poziomo, a strefę ogrzewaną przesuwają się w kierunku poziomym od jednej strony układu do drugiej.
6. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że strefę wysokiej temperatury przesuwają się w kierunku pionowym wzdłuż materiału w kształcie pionowego pręta wolno umieszczonego.
7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tym, że strefę ogrzewania przesuwają się w kierunku ku dołowi.
8. Sposób według zastrz. 1—7, znamienny tym, że gradient temperatury reguluje się aby był zasadniczo tego samego rzędu wielkości po obu stronach strefy wysokiej temperatury.
9. Sposób według zastrz. 1—8, znamienny tym, że wychodzi się z układu, mającego zasadniczo jednorodny skład.
10. Sposób według zastrz. 1—9, znamienny tym, że domieszkujące substancje aktywne dodaje się do nośnika gazowego.
11. Sposób według zastrz. 1—10, znamienny tym, że substancja traktowana ma postać tlenku, siarczku albo selenku.
12. Sposób według zastrz. 11, znamienny tym, że substancja traktowana ma postać tlenku, siarczku albo selenku dwuwartościowego metalu jak np. kadmu albo cynku.



BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Państwa Powszechnego