

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

NÁVRH LABORATORNÍHO ZAŘÍZENÍ PRO ZONÁLNÍ ČIŠTĚNÍ A PĚSTOVÁNÍ KRYSTALŮ

MARIE MATUCHOVÁ^a, VLADIMÍR LÍSKOVEC^b a JAROSLAV MAIXNER^b

^a Ústav radiotechniky a elektroniky, Akademie věd České republiky, Chaberská 57, 182 51 Praha 8, ^b Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

Marie.Matuchova@fiscali.cz

Došlo 29.10.03, přepracováno 1.7.04, přijato 29.7.04.

Klíčová slova: odporové pece, regulace teploty, přímá syntéza, krystalizace z taveniny, zonální tavení

Obsah

1. Úvod
2. Návrh zařízení
3. Odporová pec s regulátorem teploty
4. Sestava zařízení
5. Zonální čištění
6. Závěr

1. Úvod

Pece s různými ohřevy se při termických, chemických a fyzikálních procesech používají velice často. Nejčastější způsob ohřevu je odporové nebo indukční topení, což závisí na výši teploty, které se má dosáhnout. Pro nižší teploty (cca do 1000 °C) se zpravidla používají odporové pece.

V našem příspěvku popisujeme zařízení pro přípravu superčistého výchozího materiálu pro růst polovodičových krystalů. Zařízení je složeno ze dvou odporových pecí s přesnou regulací teploty. První pec obsahuje dvě sekce s různou teplotou a slouží pro přímou syntézu materiálu. Druhá pec obsahuje základní topení a je doplněna přidávným pohyblivým topným elementem (zónou), který se pohybuje přes ampuli, v níž je ingot syntetizovaného materiálu. Tato pec slouží pro zonální čištění materiálu připraveného přímou syntézou.

Technologický proces probíhající v popisovaném zařízení se skládá z přímé syntézy materiálu z výchozích prvků a z jeho následného zonálního čištění. Použití přímé syntézy, v našem případě reakce olova a jodu, předpokládá vhodné termodynamické podmínky pro proces. Schůdnost

procesu je určována hodnotou ΔG , která musí být záporná. Podle této hodnoty jsou voleny reakční teploty, v našem případě 700 °C pro olovo a 200 °C pro jod, a to jak z hlediska hodnoty ΔG , tak i z hlediska dostatečné rychlosti chemické reakce.

Zonální čištění je technika, při které lze dosáhnout vysokého stupně čistoty separací nečistot. Je to řízené rozdělování rozpustných nečistot (příměsí) v krystalickém materiálu. Využívá se poznatku z fázových rovnováh, kdy tuhnutí krystal se liší svým složením od svého roztoku, taveniny, tj. koncentrace příměsí v tuhoucím krystalu se liší od koncentrace příměsí v tavenině. Vytváří se úzké roztavené pásmo, které se pohybuje přes délku ingotu. Během průchodu roztaveného pásma se mění v materiálu rozdělení příměsí. Na jedné straně ingotu se hromadí nečistoty, zatímco na straně druhé čistý materiál.

Cílem této práce je navrhnout spolehlivé zařízení pro zonální čištění a pěstování krystalů, které by bylo co nejméně variabilní i pro jiné obdobné procesy. Při výběru způsobu ohřevu byl použit odporový ohřev z hlediska požadovaných teplot a použitého materiálu pece, kterým bylo křemenné sklo.

2. Návrh zařízení

Zařízení bylo použito pro přípravu výchozího materiálu pro polovodičové krystalové, a sice pro jodid olovnatý. Tento materiál byl připravován přímou syntézou jodu a olova¹⁻³. Následující technologický stupeň je zonální čištění PbI_2 (cit.⁴⁻⁶), kdy se používá obdobné sestavení. Použitelnost navrhovaného zařízení závisí na mnoha dalších fyzikálních a termických procesech, kdy je nutné dosáhnout a udržovat teplotu na žádané hodnotě. Toto zařízení je popsáno pro požadované teploty do max. 900 °C v peci. Materiál pece, tj. křemenné sklo, začíná měknout při 1000 °C.

Pec pro přímou syntézu¹⁻³ se skládá z křemenné trubice, která musí být rozdělena na dvě sekce, a to sekci jodu a sekci olova, ve které zároveň probíhá syntéza. Parciální tlak jodu roste s teplotou velmi prudce a tudíž teplota sekce jodu nesmí být příliš veliká, aby nedošlo k prasknutí ampule. Teplota v sekci olova (syntézy) musí být naopak dostatečně vysoká, a to z toho důvodu, že olovo musí být v kapalném stavu a zároveň teplota pro syntézu musí být tak vysoká, aby chemická reakce (difúze jodu do taveniny olova) byla dostatečně rychlá. Ta byla termodynamickými výpočty stanovena na 700 °C. Sekce jodu a sekce vznikajícího jodidu olovnatého musí být oddělena. V sekci jodu jsme používali teplotu 200 °C, v sekci olova teplotu 700 °C.

Pec pro zonální čištění⁴⁻⁶ je v principu velmi obdobná. Skládá se rovněž z odporové pece, ve které je teplota 200 až 250 °C a zóny, která obsahuje prsteneček s dalším

přídavným odporovým topením, kde je dosahována teplota 420 °C, tj. teplota mírně nad bodem tání PbI_2 .

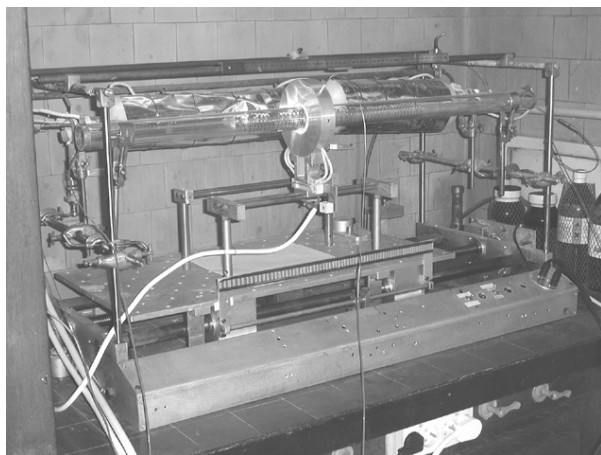
V obou pecích je velice důležitá regulace a udržování teploty. Na základě těchto požadavků a výchozích technologických parametrů bylo navrženo vhodné a konstrukčně jednoduché zařízení.

Pro oba dva typy pecí byl pro udržování žádaných teplot použit regulátor EURO THERM 2216e s tyristorovým výkonovým stupněm TE10A v základním zapojení, a to pro jednotlivé sekce nebo zóny jak při syntéze, tak i při čištění. Každá regulační jednotka obsahuje dva regulátory, dva tyristorové výkonové stupně a dva termočlánky.

Odporové pece jsou tvořeny křemennou trubkou s vinutím kantalového drátu o průměru $d = 0,8$ mm. V případě přímé syntézy je drát navinut vně trubky ve dvou oddělených sekcích jodu a olova a izolován cca 10 cm vrstvou křemenné vaty, která je obalena hliníkovou fólií. V případě zonálního tavení je spirála pece umístěna uvnitř trubice, jelikož vně se pohybuje prstenec, v jehož keramickém kotouči je navinut přídavný drát pro topení v zóně.

Velikost spirál je dána velikostí ampule a z konstrukčních důvodů je navinuta silnějším odporovým drátem. Je proto třeba, aby spirály byly napájeny nižším napětím než je síťové. Toho se dosáhne použitím dvou transformátorů pro přímou syntézu a dvou pro zonální tavení. Dalším důvodem pro zařazení transformátorů je optimální přizpůsobení topných výkonů požadovaným teplotám a regulačnímu rozsahu regulátoru, což umožňuje víceúčelové použití.

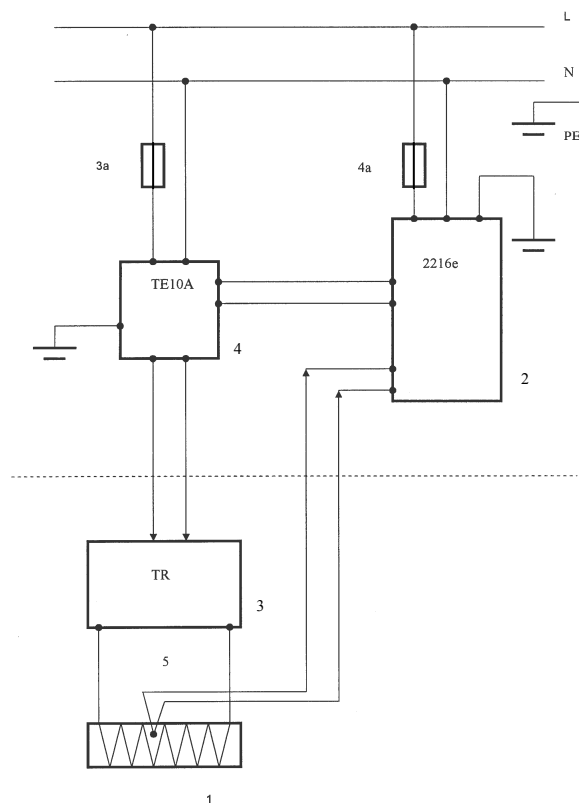
Délka zón v peci pro přímou syntézu je dána délkou ampulí a působením chladnějších konců sekcí. Celková délka pece je dále ovlivněna rozměry stojanu, na kterém jsou obě zařízení umístěna. Z konstrukčních a prostorových důvodů není možné oddálit od sebe sekce jodu a olova. Tudíž se obě sekce u styku sekcí vzájemně ovlivňují. Sestava odporové pece s regulátorem a pece pro přímou syntézu je na obr. 1.



Obr. 1. Sestava odporové pece a pece pro přímou syntézu

3. Odporová pec s regulátorem teploty

Základní zapojení regulátoru 2216e s tyristorovou jednotkou TE10A je použito pro napájení topných spirál jednotlivých sekcí při syntéze a zonálním čištění. K nastavení optimálního žádaného proudu, který určuje uvolňovaný výkon v topných spirálách, je pro každou sekci (nebo zónu) zařazen za tyristorovou jednotkou regulační transformátor. Výstupní napětí regulačního transformátoru musí být v relaci s požadovaným optimálním výkonem uvolňovaným v sekci peci k dosažení žádané teploty. K přesnému udržování žádané teploty je naprogramován regulátor 2216e. Dvojice shodně zapojených regulátorů je vestavěna vždy v jedné ze dvou skříněk. Výstupy dvojic regulátorů v každé z používaných skříněk jsou ukončeny silnoproudou 16A zásuvkou. Regulační transformátory jsou opatřeny přívody se silnoproudou 16A vidlicí. U regulátoru 2216e je, pro náš případ, možné nastavit počáteční a konečnou teplotu, rampu a její časovou délku, za jakou se má dosáhnout konečné teploty, rovněž rampu s dobou pro pokles teploty a prodlevu na požadované teplotě s požadovanou dobou. Schéma odporové pece je znázorněno na obr. 2.

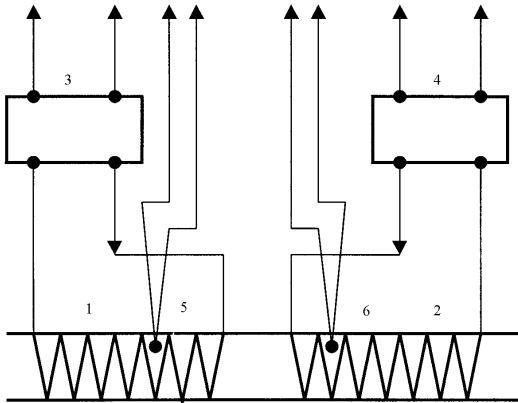


Obr. 2. Schéma odporové pece s regulátorem; 1 – pec, 2 – regulátor EURO THERM 2216e, 3 – regulační transformátor, 4 – tyristorový výkonový člen TE10A, 3a, 4a – pojistky, 5 – termočlánek, L – síťový přívod, N – síťový přívod, PE – ochranný vodič

4. Sestava zařízení

Sestava zařízení je zobrazena na obr. 3.

Regulační transformátory 3,4 slouží k nastavení napětí pro sekce odporové pece a jsou připojeny k regulátorům teploty EURO THERM. Oba regulátory jsou shodné.



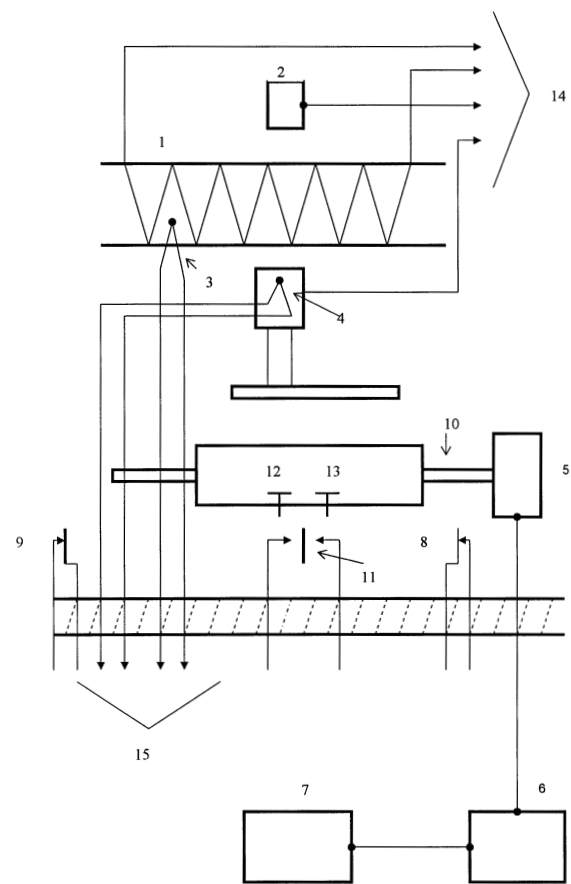
Obr. 3. Sestava zařízení; 1 – odporová pec, sekce jodu, 2 – odporová pec, sekce olova, 3 – regulační autotransfornátor pro sekce jodu, 4 – regulační autotransfornátor pro sekci olova, 5,6 – termočlánky regulace

5. Zonální čištění

Spirála pece 1 zajišťuje základní předehřátí. Vytápný prstenec zóny 2 je posuvný v obou směrech po celé délce ingotu jodidu olovnatého. Realizace topení je obdobná jako u pece pro přímou syntézu. Pro posun zóny je používána řídicí jednotka SD11 firmy JMF z České Skalice, která ovládá krokový motor. Tato jednotka je připojena k počítači, odkud je řízena. V programu jsou nastaveny rychlosti posunu zóny a celkový počet průchodů prstence vytvářejícího zónu čištění. Rychlost posuvu prstence po tyči je odvozena od krokového motoru. Prstenec je posouván po tyči se šroubovicí poháněné krokovým motorem. Změna směru posuvu prstence z jedné krajní polohy do druhé je dána stavem přepínače na základní desce aparatury umístěného pod pohyblivou částí nesoucí prstenec. Na páčku působí palec spojený s pohyblivou částí. Stav přepínače vyhodnocuje ovladač krokového motoru SD11, a tím určuje směr pohybu prstence.

Spirála pece 1, spirála prstence a ovladač krokového motoru SD11 jsou napájeny přes stykač. Pro případ selhání zmíněného přepínače, což by znamenalo stálý posun prstence mimo žádaný rozsah, jsou umístěny na pohyblivé části nesoucí prstenec dva nárazníky s možností změny krajních poloh prstence. Tyto nárazníky narazí na jeden z krajních koncových spínačů umístěných na pevném

rámu nepohyblivé části zapojených do obvodu budícího obvodu proudu stykače, který působí na jeho stav. Ten odpojí napájení ovladače a topných spirál. Stykač se svým příslušenstvím je umístěn ve zvláštní skřínce. Toto uspořádání je doplněno ještě obvodem, který přeruší napájení spirál i ovladače SD11 krokového motoru při případném výpadku dodávky elektrické energie. Při obnovení dodávky elektrické energie je stykač vypnutý a napájení SD11 a spirál se neobnoví. Je nutno program opět nastartovat a ovládním stykače obnovit jeho zapnutí. K přerušení napájení krokového motoru i topných spirál dojde i při ukončení posledního cyklu v programu. Program je ukončen koncovým povel, který způsobí přerušení budícího proudu stykače. Důsledek je stejný jako při výskytu hava-



Obr. 4. Aparatura pro zonální čištění; 1 – pec, 2 – prstenec zóny, 3 – termočlánek, 4 – termočlánek, 5 – krokový motor, 6 – regulátor krokového motoru SD11, 7 – počítač pro řízení, 8 – bezpečnostní mikrosplnač, 9 – bezpečnostní mikrosplnač, 10 – tyč se závitem pro posun zóny, 11 – kontaktní splnač pro změnu posunu zóny, 12 – přestavitelný doraz k nastavení délky dráhy topného prstence zóny a reverzace změny směru pohybu, 13 – dtto, 14 – přívod topného proudu z výstupu regulačních transformátorů (uspořádání je shodné s obr. 2), 15 – připojení termočlánků k regulátoru teploty 2216e (uspořádání je shodné s obr. 2)

rijní situace. Schéma aparatury pro zonální čištění je znázorněno na obr. 4.

6. Závěr

Bylo navrženo zařízení pro přípravu superčistého vstupního materiálu pro růst polovodičových krystalů. Skládá se ze dvou částí – regulovatelné odporové pece se dvěma sekcemi pro přímou syntézu materiálu z jodu a olova a regulovatelné odporové pece s pohyblivým topným elementem pro zonální čištění. Při syntéze materiálu jsou obě sekce regulovány na různou teplotu, a to s ohledem na rozdílné fyzikální vlastnosti obou komponent. U zonálního čištění je vnější část pece předehřívána na 200 °C, zatímco roztavená zóna je udržována nad teplotou tání materiálu pohyblivým topným elementem na 420 °C (pro PbI₂).

Navržené zařízení se komerčně nevyrábí. Pro jeho zhotovení bylo využito našich zkušeností a také kapacit mechanických a elektrických dílen na VŠCHT Praha a ÚRE AV ČR. Je možno ho přizpůsobovat i syntéze jiných materiálů obdobnými technologickými procesy.

Tato práce byla podpořena grantem GA ČR s číslem projektu 102/01/1338 a projektem č. K 1010104.

LITERATURA

1. Grym J., Matuchová M.: *Poster 2000, Prague, 2000*. Book of Abstracts (bez editora), poster NS7. Praha 2000.
2. Grym J., Matuchová M.: *10th Development of Materials Science in Research and Education, Prague, 2000*. Book of Abstracts (Nitsch K., Rodová M. eds.), str. 21. Praha 2000.

3. Matuchová M., Procházková O., Maixner J.: *12th Development of Materials Science in Research and Education, Ostravice, 2002*. Book of Abstracts (Nitsch K., Rodová M. eds.), str. 21. Ostravice 2002.
4. Pfann W.G.: *Zone Melting*. Wiley & Sons, New York 1958.
5. Grym J., Matuchová M., Maixner J., Eckstein J.: *8th Development of Materials Science in Research and Education, Prague, 1998*. Book of Abstracts (Nitsch K., Rodová M. eds.), str. 10. Praha 1998.
6. Matuchová M., Grym J.: *9th Joint Seminar Development of Materials Science in Research and Education, Bratislava, 1999*. Book of Abstracts (Koman M., Mikloš D. eds.), str. 50. Bratislava 1999.

M. Matuchová^a, J. Maixner^b, and V. Lískovec^b
(*Institute of Radioengineering and Electronics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, ^bInstitute of Chemical Technology, Prague*): **Design of Laboratory Equipment for Zone Purification and Growing Crystals**

The contribution presents the design of the home-made equipment for preparation of starting material for crystal growth. It is composed of two parts: a resistance furnace with two sections for direct synthesis of a material from iodine and lead and a controlled resistance furnace with a moving heating element for zone purification. The sections are run at different temperatures due to different physical properties of both the components. In zone purification the outer part of furnace is preheated to 200 °C, while the melting zone is kept at 420 °C (above the melting point of the material – PbI₂) with a moving heating element. The equipment can be modified for preparation of other materials using similar technological processes.