

Bericht	Laborbericht
Titel Erste Ergebnisse der S-Web-Technik zur Herstellung von Großflächen-Silizium für Solarzellen (Thema 3922)	

Vertraulichkeitsgrad
vertraulich

Bereich (UB/ZBer, GB/HBer)
 ZT ZFE / B DH
 Herausgebende Dienststelle
 FL OPT / SMS)SME
 Ort und Datum
 Mch P, 5. Juni 1981

Aktenzeichen _____ Textseiten / Anlagen _____

Verfasser, Dienststelle	Fernsprecher	Gegenzeichnung
Dr. Aulich Hubert	FL OPT 33 44683	<i>J. F. ...</i>
Dr. Föll Helmut	B DH SMS SME 44692	
Freienstein Bernhard	FL OPT 33 44688	
Geim Karl	B DH SMS SME 44689	

Zusammenfassung

Im Rahmen des vom BMFT geförderten Projektes "Grundmaterialien für Solarsilizium" soll nach der S-Web-Technik bei hoher Flächengeschwindigkeit großflächiges quasi-monokristallines Silizium hergestellt werden, das kostengünstiges Solarzellenmaterial mit einem Wirkungsgrad von > 10 % liefert.

Grundlagenversuche mit gitterförmigen Graphitsubstraten (Maschengröße 1 - 4 mm²), die in flüssiges Silizium getaucht und dann nach oben abgezogen wurden, haben gezeigt, daß der in den Maschen gebildete Schmelzfilm in grobkristalliner Form erstarrt. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß sich die Kristallisation vom Ziehprozeß abkoppeln läßt; damit ist eine wichtige Voraussetzung für den Erfolg der S-Web-Technik erfüllt. Die Struktur des grobkristallinen Siliziums ist von den Ziehbedingungen abhängig. Bei höheren Ziehgeschwindigkeiten ($v \approx 12$ cm/min) geht die Kristallisation von der gesamten Umrandung der Masche aus, bei niedrigen Ziehgeschwindigkeiten beginnt die Kristallisation bevorzugt am oberen Maschenrand. Zur Untersuchung der Kristallqualität wurden Ätzen, TEM und EBIC verwendet. Erste elektrische Messungen an getauchten Proben zeigten, daß der spezifische Widerstand und die Ladungsträgerkonzentration mit den Werten des Ausgangsmaterials innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen.

(Für Verteiler ist Formblatt S 5042 zu verwenden)
 Stichwörter (5-10 Begriffe, die den Inhalt kennzeichnen)

Flächensilizium, S-Web-Technik, polykristallines Silizium, EBIC, Si-Solarzelle.

Weitergabe sowie Vervielfältigung dieser Unterlage, Verwertung und Mitteilung ihres Inhalts nicht gestattet, soweit nicht ausdrücklich zugestanden. Zuwiderhandlungen verpflichten zu Schadenersatz. Alle Rechte für den Fall der Patenterteilung oder GM-Eintragung vorbehalten.

1. Einleitung und Zielsetzung
2. Grundsätzliche Betrachtungen
 - 2.1. Kristallisationsverhalten bei hoher Ziehgeschwindigkeit
 - 2.2. Beschichtung und Lamellengeometrie
3. Untersuchungsmethoden
 - 3.1. Zerteilen, Schleifen, Läppen und Polieren
 - 3.2. Reinigung
 - 3.3. Kontaktierung
 - 3.4. Chemisches Ätzen
 - 3.5. Elektronenstrahlinduzierte Probenstrommikroskopie (EBIC)
 - 3.6. Durchstrahlungselektronenmikroskopie (TEM)
 - 3.7. Widerstandsmessung
 - 3.8. Hall-Effekt
4. Tauchapparatur
5. Vorläufige Ergebnisse
 - 5.1. Allgemeine Beobachtungen
 - 5.2. Substrate
 - 5.3. Ätzuntersuchungen
 - 5.4. EBIC-Untersuchungen
 - 5.5. Elektrische Messungen
6. Schlußfolgerungen und weiteres Vorgehen

1. Einleitung und Zielsetzung

Für den breiten Einsatz von Si-Solarzellen zur Energieerzeugung ist neben billigem Solarsilizium noch ein Verfahren notwendig, mit dem sich dieses Material kostengünstig in eine flächenhafte Form, z.B. Bänder, überführen läßt. An das Flächenverfahren werden folgende Anforderungen gestellt:

- a) Hohe Flächengeschwindigkeit ($\gg 100 \text{ cm}^2/\text{min}$) bei geringem Si-Verbrauch (Schichtstärke $\approx 100 \text{ }\mu\text{m}$).
- b) Gute Weiterverarbeitbarkeit des Flächensiliziums zu Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von $> 10 \%$.

Bisherige Verfahren zur Herstellung kristallinen Si-Solarzellenmaterials, wie z.B. Kristallzucht aus dem Tiegel oder gerichtete Erstarrung im Tiegel mit anschließendem Zersägen der Stäbe oder Bänderziehen, besitzen relativ geringe Flächengeschwindigkeiten, die grundsätzlich durch die Abfuhr der freiwerdenden Kristallisationswärme begrenzt sind. Dies führt z.B. bei allen Bandziehverfahren (z.B. EFG, RAD, dendritic WEB - vgl. /1/) zu maximalen Ziehgeschwindigkeiten im Bereich von 10 cm/min . Hohe Flächengeschwindigkeiten lassen sich deshalb nur erzielen, wenn sehr breite Bänder ($\approx 1 \text{ m}$) oder gleichzeitig mehrere schmale Bänder aus einem Tiegel gezogen werden. Bei substratfreien Verfahren (EFG, dendritic WEB) läßt sich die Breite des Siliziumbandes allerdings nicht beliebig steigern; technologisch machbar sind heute Bänder mit ca. 10 cm Breite. Eine Verbesserung dieser unbefriedigenden Situation wird durch Ziehverfahren mit Substraten erreicht, wie z.B. Graphitfolien (RAD) oder einem System paralleler Graphitfäden /2/. Der Vorteil möglicher hoher Flächengeschwindigkeiten wird hierbei aber geschmälert durch eine schlechtere Kristallqualität und damit verminderten Wirkungsgrad der Solarzellen.

Ziehgeschwindigkeiten deutlich größer als 10 cm/min lassen sich im Prinzip dadurch erzielen, daß man den Ziehvorgang und die Kristallisation zeitlich getrennt ablaufen läßt. Dies kann er-

reicht werden, indem zunächst mit hoher Geschwindigkeit eine Flüssigkeitslamelle ausgezogen wird, die erst später kristallisiert. Eine Voraussetzung ist dabei, daß die Flüssigkeitslamelle durch ein geeignetes Stützmaterial berandet und stabilisiert wird. Dies ist die Grundlage des sogenannten S-Web-Verfahrens /3,4/. Durch einen Schlitz im Boden eines mit flüssigem Silizium gefüllten Tiegels wird ein Netz (oder Gitter) aus Graphitfäden nach oben abgezogen. Beim Verlassen der Si-Schmelze bilden sich in den Netzmaschen Siliziumlamellen aus, die dann mit einer vom eigentlichen Ziehvorgang vollständig abgekoppelten Geschwindigkeit kristallisieren.

Wieweit sich diese Vorstellungen im Einklang mit den Forderungen a) und b) realisieren lassen, ist das Ziel der laufenden Untersuchungen. Erste Versuche mit Gitterstrukturen aus Elektrographit und mit rudimentären Graphitfasernetzen sind ermutigend und werden im Folgenden beschrieben.

2. Grundsätzliche Betrachtungen

Beim S-Web-Verfahren treten einige grundsätzliche Unterschiede zu den konventionelleren Kristallzuchttechniken auf. Obwohl viele Fragen noch ungeklärt sind, sollen einige Beobachtungen und Überlegungen kurz angeführt werden.

2.1. Kristallisationsverhalten bei hoher Ziehgeschwindigkeit

Bei kleinen Ziehgeschwindigkeiten ($v \lesssim 5$ cm/min) unterscheidet sich das Kristallisationsverhalten nicht wesentlich von konventionellen Bandziehmethode: Die Kristallisation erfolgt am oberen Meniskusrand, und die Kristallisationsfront läuft mit derselben Geschwindigkeit nach unten, mit der das Band nach oben abgezogen wird. In diesem Ziehgeschwindigkeitsbereich hat das Substrat keine wesentliche Funktion; "im Prinzip" könnte auch substratfrei gezogen werden. Die Volumenausdehnung beim Kristallisieren

wird durch den direkten Kontakt zur Si-Schmelze kompensiert; Verunreinigungsatome werden entsprechend ihrer effektiven Segregationskoeffizienten in der Schmelze zurückgehalten, und die Kristallisation erfolgt vorzugsweise am schon erstarrten Silizium, so daß große Körner entstehen können. Wir nennen diesen Geschwindigkeitsbereich den Bereich der kontinuierlichen Kristallisation (Bild 1a).

Ein vollständig anderes Verhalten tritt bei hohen Ziehgeschwindigkeiten ($v \gtrsim 5$ cm/min) auf. Hier wird zunächst eine Flüssigkeitslamelle ausgezogen, die dann weitgehend unabhängig von benachbarten Lamellen kristallisiert. Die Kristallisation kann von mehreren Punkten innerhalb der Masche ausgehen, d.h. mehrere Kristallisationsfronten können gleichzeitig innerhalb einer Lamelle existieren. Wir nennen dieses Kristallisationsverhalten Maschenkristallisation (Bild 1b). Neben deutlichen Vorteilen läßt die Maschenkristallisation aber auch einige Probleme erkennen:

- a) Sämtliche in der Flüssigkeitslamelle vorhandenen Verunreinigungen (d.h. etwa gleichviel wie im Ausgangsmaterial) werden auch im kristallinen Si vorhanden sein; ein Zonenreinigungsprozeß wird nur in geringem Umfang stattfinden. Eine Konzentrationserhöhung der Verunreinigungen kann dort erwartet werden, wo die verschiedenen Kristallisationsfronten aufeinanderstoßen.
- b) Beim Zusammentreffen zweier Kristallisationsgrenzen entstehen zwangsläufig Großwinkelkorngrenzen, die sich bekannterweise negativ auf den Wirkungsgrad auswirken.
- c) Die bei der Kristallisation auftretende Volumenvergrößerung von ca. 10 % kann nicht mehr ohne weiteres aufgefangen werden; deshalb sind Geometrieänderungen der Lamellenform, plastische Verformung und elastische Spannungen zu erwarten.

Zur Kontrolle dieser i.a. nachteiligen Phänomene wird eine Nachheizzone mit steuerbarem Temperaturgradienten unerlässlich sein.

2.2. Beschichtung und Lamellengeometrie

Um hohe Wirkungsgrade der Solarzellen zu ermöglichen, sollte die erstarrte Si-Lamelle nicht dünner als $\approx 100 \mu\text{m}$ sein. Für eine einfache Weiterverarbeitung ist es außerdem erforderlich, daß die Graphitfäden des Netzes zumindest auf der Vorderseite vollständig mit Si bedeckt sind.

Die Gleichgewichtsform einer flüssigen Si-Lamelle kann diese Forderungen nicht erfüllen. Vorläufige Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Gleichgewichtsdicke einer Si-Lamelle nur wenige μm beträgt. Die Gleichgewichtsform der Lamelle ist aber unmittelbar nachdem eine Masche den Tiegel verlassen hat, noch nicht eingestellt, denn es wird zunächst ein wesentlich dickerer Si-Film ausgezogen, der sich dann durch Abfließen überschüssigen Siliziums verdünnt. Die wesentlichen experimentellen Parameter, die die Form der Lamelle unmittelbar vor dem Erstarren bestimmen, sind die Temperatur der Schmelze und damit verbunden die Viskosität des flüssigen Siliziums, die Benetzbarkeit des Substrates und die Zeitdauer vom Verlassen der Schmelze bis zum Beginn der Kristallisation.

Flüssigkeitslamellen bilden sich nur dann, wenn die Maschen nicht zu groß sind. Welche Maschengröße bei vorgegebenen Ziehparametern noch ausgefüllt werden, muß experimentell bestimmt werden, da konventionelle Gleichgewichtstheorien auf den dynamischen Vorgang des Ausziehens eines Nicht-Gleichgewichtsfilmes nicht anwendbar sein dürften.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist der Winkel zwischen der Oberflächennormalen der Schmelze und der Ziehrichtung. Schon Abweichungen von nur 1° bis 3° von der Lotrechten führen nach /5/ zu drastischen Asymmetrien in der Vorder- und Rückseitenbeschichtung des Netzes. Dieser Effekt läßt sich jedoch möglicherweise nutzen, um eine vollständige Beschichtung des Netzes auf nur einer Seite zu erzielen.

3. Untersuchungsmethoden

Zu den Hauptzielen der bisherigen Untersuchungen zählt die Erarbeitung reproduzierbarer Präparations- und Analysenmethoden. Dies ist erforderlich, weil die Anwesenheit einer Graphitmatrix Modifikationen der herkömmlichen Siliziumtechnologie erwarten läßt.

3.1. Zerteilen, Schleifen, Lappen und Polieren

Beim Zerteilen der Proben entstehen keine wesentlichen Schwierigkeiten. Die beschichteten Graphitgitter lassen sich durch Diamantsägen problemlos zertrennen. Nach Anritzen ist auch einfaches Brechen möglich. Die Bruchstellen liegen dabei i.a. an der Grenzfläche Graphitsubstrat - Saum (siehe 5.2.). Schleifen und Lappen ist ebenfalls mit konventionellen Techniken möglich. Schwierigkeiten wurden beim chemisch-mechanischen Polieren mit Syton beobachtet. Zwar werden brauchbare spiegelnde Oberflächen erzeugt, doch besteht in der Qualität der Politur noch ein deutlicher Unterschied im Vergleich zu Einkristallscheiben. Die Ursache könnte eine im Moment noch unzureichende Poliertechnik, möglicherweise aber auch ein störender Einfluß des Graphits sein.

3.2. Reinigung

Vor der Weiterverarbeitung der Proben mit oberflächenempfindlichen Verfahren (z.B. Ätzen, Aufbringen von Schottky-Kontakten) ist eine intensive Reinigung erforderlich. Diese erfolgt z.B. durch Ultraschallbehandlung in organischen Lösungsmitteln, Kochen in "RCA-Mischung" ($H_2O : H_2O_2 (30\%) : NH_4OH = 7:2:1$) und durch Kochen in $HNO_3 (60\%)$; dazwischen wird mehrfach mit H_2O gespült. Diese Verfahren sind zwar anwendbar, können aber, bedingt durch die Anwesenheit des Graphits, zu erheblichen Modifikationen nachfolgender Prozesse führen (vgl. 5.3.).

3.3. Kontaktierung

Für viele Untersuchungen sind ohmsche Kontakte auf der Probenrückseite erforderlich. Der üblicherweise verwendete Al-Kontakt,

hergestellt durch Aufdampfen und anschließendes Sintern bei 400°C bis 500°C (oder Aufspütern von Al), ist aus vielerlei Gründen nicht immer anwendbar. Gebräuchliche Kontaktierungsmaterialien wie Leitsilber oder Kohlenstoffsuspensionen führen erfahrungsgemäß nicht zu ohmschen Kontakten. Der Kontakt Graphit - Si ist bei der derzeitigen gegebenen Beschichtungsbedingung nicht ohmsch und kann deshalb nicht immer verwendet werden. Deshalb wurden Kontaktierungsversuche mit Legierungen aus dem Ga-In-Al-System vorgenommen. Beste Ergebnisse werden erzielt durch Einreiben von Ga und anschließendes Auftragen des (bei Raumtemperatur flüssigen) Ga-In Eutektikums.

3.4. Chemisches Ätzen

Chemisches Ätzen ist die Hauptuntersuchungsmethode für Strukturfragen. Deshalb sind einige Bemerkungen zur Nomenklatur angebracht, da die Ätz-Terminologie nicht immer einheitlich gebraucht wird. Unter Ätzen sei zunächst jede Behandlung verstanden, die zu einem Materialabtrag führt (mit Ausnahme grobmechanischer Prozesse, wie Schleifen oder Sägen). Beim chemischen Ätzen (im Gegensatz etwa zum Ionenstrahl-Ätzen) geschieht dies durch chemische Reaktionen. Chemisches Ätzen kann elektrodenlos (z.B.: durch einfaches Eintauchen in HNO_3/HF -Lösungen) oder unter Stromzufuhr (z.B. in HF mit einer Pt-Kathode) erfolgen. Der Ätzabtrag kann dabei strukturempfindlich oder strukturunempfindlich erfolgen; im ersteren Falle spricht man auch von einer Struktur- oder Vorzugsätzung. Fast alle strukturempfindlichen Ätzungen (z.B. die Sirtl-, Schimmel-, Wright- und Seiter-Ätzlösung (vgl. /6/)) sind jedoch nur für bestimmte Oberflächenorientierungen anwendbar; z.B. greift die Sirtl-Ätzung Defekte in $\{100\}$ -Oberflächen nicht an, eine Tatsache, die oft übersehen wird. Eine Ausnahme bildet die Secco-Ätzung /7/, die Kristallbaufehler auf allen Oberflächen markieren soll. Die Übergänge zwischen strukturempfindlichen und -unempfindlichen Ätzlösungen sind fließend.

scheidet die angelegte Spannung und die Dotierung über die Strukturempfindlichkeit der Ätzung. Dies wird noch gesondert besprochen werden.

Auch beim elektrodenlosen Ätzen sind elektrochemische Potentialunterschiede entscheidend für die chemischen Reaktionen. Die Anwesenheit einer zusätzlichen Elektrode im System, wie sie das Graphit darstellt, muß daher zwangsläufig zu einer Modifikation der Reaktionen führen. Sämtliche Ätzmethoden müssen deshalb für S-Web-Proben mit Vorsicht verwendet und gegebenenfalls neu "justiert" werden.

3.5. Elektronenstrahlinduzierte Probenstrommikroskopie (EBIC)

Durch Aufdampfen geeigneter Metalle wird ein Schottky-Kontakt erzeugt. Die Metallschicht muß dabei so dünn sein, daß sie für den Elektronenstrahl noch weitgehend durchlässig ist, darf aber nicht so dünn sein, daß ihr elektrischer Widerstand strombegrenzend wirkt. In der Praxis haben sich 20 bis 40 nm dicke Schichten z.B. Ti, Cr, Ag oder Al bewährt. (Dabei werden eigentlich keine echten Schottky-Dioden erzeugt, sondern MIS-Dioden mit unkontrollierten Eigenschaften der Isolatorschicht). Die unter Elektronenbeschuß im Rasterelektronenmikroskop erzeugten Elektron-Lochpaare werden im elektrischen Feld der Schottky-Diode getrennt und erzeugen einen Probenstrom, der zur Bilderzeugung benützt wird; man erhält so ein Bild der Kurzschlußstromdichte der Schottky-"Solarzelle" mit einer Auflösung im μm -Bereich. Quantitative Absolutmessungen interessierender Größen, wie Lebensdauern und Diffusionslängen, sind im Prinzip möglich, aber in der Praxis nur sehr schwer durchzuführen. Semi-quantitative Vergleichsmessungen zwischen der interessierenden Probe und einem bekannten Standard sind jedoch leicht durchführbar. Dazu wird während der gesamten Probenpräparation eine Vergleichsprobe (z.B. Silso Material) parallel zur eigentlichen Probe mitpräpariert. Man erhält dann Aussagen beispielsweise über Kurzschlußstrom und Stromabfall an Korngrenzen etc. relativ zur

Vergleichsprobe. Da EBIC-Proben auch als Solarzellen vom Schottky-Typ betrachtet werden können, eignen sich die Proben gleichzeitig auch zur Messung von Solarzeleigenschaften wie Wirkungsgrad, Leerlaufspannung und Füllfaktor unter geeigneter gewählter Beleuchtung.

3.6. Durchstrahlungselektronenmikroskopie (TEM)

TEM dient zur Feinstrukturuntersuchung interessanter Probenbereiche, wie z.B. des Si-Graphit Überganges, der Kristallisationsfronten sowie der Korngrenzen und anderer Kristallbaufehler mit Auflösungen im nm-Bereich. TEM Proben müssen sehr dünn sein ($\approx 0,5 \mu\text{m}$). Die Präparation erfolgt mit Standardtechniken, vorzugsweise durch Ionenstrahlätzen.

3.7. Widerstandsmessung

Widerstandsmessungen werden mit der 4-Spitzen-Methode vorgenommen. Man kann damit den spezifischen Widerstand ρ , die Homogenität des Materials und die Konzentrationen der Dotierungsstoffe einer Silizium-Probe bestimmen. Für diese Messungen werden im allgemeinen 4 Wolframspitzen mit gleichem Abstand in einer Reihe auf die Probe aufgesetzt und der Spannungsabfall zwischen den beiden mittleren Sonden bei einem zwischen den beiden äußeren Sonden eingepprägten Strom gemessen.

Da eine einfache Auswertung der Messung nur möglich ist, wenn der Sondenabstand sehr viel kleiner als die Probendicke und der Probendurchmesser ist, ist bei unseren Proben (z.B. Maschen $2 \times 2 \text{ mm}^2$, Dicke $\approx 100 \mu\text{m}$) eine genaue Kenntnis der Sonden- und Probengeometrie nötig; z.B. muß der Abstand der Sonden untereinander sowie auch vom Probenrand (Si-Graphit) genau bekannt sein; auch müssen die Proben planparallel sein. Weiterhin problematisch ist der Einfluß des Kontaktes Si - Graphit, der ein nicht-ohmsches Verhalten zeigt. Die bekannten Korrekturen zur Bestimmung von ρ bei leitenden Grenzflächen können daher nicht ohne weiteres angewandt werden.

3.8. Hall-Effekt

Hall-Messungen dienen dazu, den Leitungstyp (n oder p), den spezifischen Widerstand ρ , die Konzentration der Majoritätsträger n und deren Beweglichkeit μ_H in einer (homogenen) Probe zu bestimmen. Aus einer temperaturabhängigen Messung des Hall-Effekts (i.ä. $20 \text{ K} < T \lesssim 300 \text{ K}$) kann die Störstellenkonzentration verschiedener Verunreinigungen bestimmt werden. Bei Hall-Messungen erhält man im Gegensatz zur 4-Spitzenmethode keine Ortsauflösung, sondern nur gemittelte Werte von ρ , n und μ_H . Auf die Schwierigkeiten bei der Interpretation der bei den Hall-Messungen an Polysilizium bestimmten Parameter (vgl. /8/) wird in einem späteren Laborbericht eingegangen.

4. Tauchapparatur und Versuchsdurchführung

Die Tauchapparatur besteht aus einem wassergekühlten Kessel, der einen RF-geheizten Graphittiegel enthält. Dieser enthält einen Quarztiegel mit dem geschmolzenen Silizium. Ein durch ein Plattenventil abtrennbarer turmartiger Aufbau erlaubt das Absenken von Substraten in den Tiegel und das anschließende Herausziehen mit Ziehgeschwindigkeiten bis max. 12,6 cm/min (Bild 2). Die Anlage ist vakuumdicht und kann mit jeder gewünschten Atmosphäre bei Drücken zwischen 1 mbar bis 1000 mbar betrieben werden. Der Probenwechsel erfolgt nach Schließen des Plattenventils; dies erlaubt mehrere Tauchversuche ohne wesentliche Kontamination der Schmelze. Bisherige Tauchversuche wurden in Argonatmosphäre bei Drücken von 1000 mbar oder 20 mbar vorgenommen.

Die im Rahmen dieses Berichtes relevanten Substrate bestanden überwiegend aus Elektrographitplatten, in die mit Hilfe eines Lasers gitterartige Strukturen geschnitten wurden (Bild 3). Typische Substrate hatten quadratische Maschen mit Abmessungen von $2 \times 2 \text{ mm}^2$ oder $1 \times 1 \text{ mm}^2$, Stegbreiten von 1 mm bis 0,3 mm und Dicken von 0,5 mm bis 0,2 mm. Es wurden auch einige Tauchversuche mit Netzen aus Graphitfasern durchgeführt. Dazu wurden Rähmchen aus Elektrographit in der Art eines Tennisschlägers mit Graphitfaserbündeln bespannt.

5. Vorläufige Ergebnisse

5.1. Allgemeine Beobachtungen

Das Beschichtungsverhalten der Substrate wird sehr stark von der Temperatur der Schmelze beeinflusst. Diese Temperatur kann im Moment noch nicht mit der erforderlichen Genauigkeit gemessen werden. Im Folgenden werden zwei Versuche besprochen, die bei "hoher" ($T \approx T_m + 80^\circ\text{C}$, $T_m = \text{Schmelzpunkt}$) und bei "niedriger" ($T \approx T_m + 10^\circ\text{C}$) Temperatur durchgeführt wurden.

Bei der hohen Schmelzentemperatur fallen zwei Beobachtungen besonders auf:

- a) Bei mittleren und hohen Ziehgeschwindigkeiten ($v \gtrsim 5 \text{ cm/min}$) gelingt es nicht, die Flüssigkeitslamellen stabil zu halten; d.h. die Lamellen reißen kurz nach Austritt der Masche aus der Schmelze.
- b) Bei niedriger Ziehgeschwindigkeit ($v \lesssim 5 \text{ cm/min}$) werden die Maschen ausgefüllt, zeigen jedoch im Innenraum oft ausgedehnte Bereiche von nur 2 - 3 μm Dicke. Dieses Phänomen wurde bei verschiedenen Substraten mit unterschiedlichen Geometrien (quadratische und runde Maschen; Netz) beobachtet.

Aus diesen Beobachtungen kann man schließen, daß die Kristallisation erst erfolgte, nachdem die Flüssigkeitslamelle schon annähernd die vermutete Gleichgewichtsform angenommen hatte, und daß die Gleichgewichtsdicke einer Si-Lamelle nur einige μm beträgt. Die hohe Temperatur der Schmelze und die damit verbundene geringe Viskosität führen offenbar zu einem raschen Abfluß überschüssigen Siliziums aus den Maschen und damit zu einer schnellen Annäherung an den (unerwünschten) Gleichgewichtszustand. Die dünnen Si-Häutchen sind mechanisch empfindlich; geringste Erschütterungen, wie sie z.B. durch das Antriebssystem der Ziehvorrichtung erzeugt werden, reichen aus, um diese Lamellen zu zerstören.

Bei der niedrigen Ziehtemperatur traten diese Probleme nicht auf. Selbst bei den höchsten Ziehgeschwindigkeiten von 13 cm/min waren alle Maschen mit einer mindestens 150 μm dicken Si-Schicht ausgefüllt. Allerdings erfolgte zwischen Ziehgeschwindigkeiten von 6 cm/min und 13 cm/min eine Änderung der Oberflächenstruktur des Siliziums. Während bei der niedrigen Ziehgeschwindigkeit die Oberfläche relativ glatt ist, wird sie bei hoher Ziehgeschwindigkeit erheblich rauher; insbesondere besteht eine Neigung zur Tropfenbildung im unteren Teil der Masche (Bild 4). Es wird später noch gezeigt, daß dieser Umschlag parallel zum Übergang von kontinuierlicher Kristallisation zur Maschenkristallisation erfolgt. Mehrere Ursachen sind an dieser Tropfenbildung beteiligt:

- a) ablaufendes Si konzentriert sich im unteren Teil der Masche,
- b) der ausgezogene Si-Film kann beim Überqueren des unteren Steges einer Masche abreißen; die Oberflächenspannung zieht überschüssiges Si dann in die Masche hinein (Bild 5),
- c) der durch die Mechanismen a) und b) ohnehin verdickte Bereich in der unteren Maschenhälfte kristallisiert zuletzt und nimmt deshalb auch die gesamte Volumenvergrößerung des Siliziums in einer Masche auf.

Diese Prozesse dürften durch geeignete Wahl des Schmelzentemperaturgradienten in der Nachheizzone und durch eine geeignete Substratgeometrie kontrollierbar sein. Erforderlich ist aber ein besseres Verständnis der hydrodynamischen Eigenschaften von Si-Lamellen; dazu werden theoretische Untersuchungen nötig sein.

Die Oberflächen der Proben zeigen in der Regel ausgeprägte "striations" oder Streifungen (Bild 6). Diese äußern sich an der Probenoberfläche durch Dickenschwankungen, wahrscheinlich hervorgerufen durch Oszillationen der mikroskopischen Kristallisationsgeschwindigkeit. Mehrere Ursachen für das Auftreten von striations sind bekannt; in unserem Fall könnten mechanische Vibrationen, eingekoppelt durch einen 50 Hz "Netzbrumm", die Hauptursache sein.

Das Auftreten von striations ist im Moment ein nützlicher Effekt, da sie das Fortschreiten der Kristallisierungsfronten markierten.

In mehreren Fällen waren die Substrate auf einer Seite deutlich dicker mit Si beschichtet als auf der anderen Seite. Dies wurde meist dann beobachtet, wenn das Substrat sich infolge thermischer Spannungen beim Eintauchen etwas verbog, so daß der Winkel zwischen Substrat und Schmelzoberfläche beim Herausziehen nicht mehr 90° betrug. In diesen Fällen wurde oft beobachtet, daß die Kristallisation bei kleinen Ziehgeschwindigkeiten ohne große Störungen über die Graphitstege hinwegläuft (Bild 6, 8).

Die Oberfläche der Proben ist mit SiC-Kristalliten bedeckt (Bild 7). Diese Kristallite sind zwar störend, können jedoch durch eine kurze Ätzung in HNO_3 :HF Lösungen ohne Schwierigkeit beseitigt werden.

5.2. Substrate

Die durch Laserschneiden gewonnenen Gitter aus Elektrographit wurden zunächst durch eine kurze Oxidation bei 680°C von Rußspuren gereinigt, gefolgt von einer zusätzlichen Reinigung durch Kochen in Königswasser. Während des Laserschneidens verändert sich das Gefüge des Elektrographits in einer 20 - 50 μm breiten Schicht entlang des Maschenrandes. Nach Schleifen und Polieren der Proben erscheint dieser Saum mit einer deutlichen Rillenstruktur (Rillenabstand 2 - 3 μm) im Lichtmikroskop (Bild 9). TEM-Untersuchungen erbrachten folgende Ergebnisse:

- a) Der Übergang Elektrographit - Saum ist abrupt (Bild 10). Dies deutet darauf hin, daß der Saum durch aufgeschmolzenen und dann rekristallisierten Kohlenstoff gebildet wird.
- b) Der Saum besteht aus dichtem (keine Poren) und sehr feinkristallinem Graphit.

Der Saum scheint unter starken mechanischen Spannungen zu stehen und Mikrorisse zu enthalten. Beim Brechen von Proben erfolgt der Bruch meistens am Übergang Elektrographit - Saum. Eintauchen von beschichteten und geschliffenen Proben in rauchende Salpetersäure führt zum schnellen Herauslösen der Si-Quadrate, da der Saum "zerfällt" ohne jedoch sichtbar aufgelöst zu werden. Auffallende Unterschiede im Benetzungsverhalten zwischen Saum und Elektrographit wurden nicht beobachtet.

Beim Tauchen von Netzen, die mit Graphitfaserbündeln (ca. 2000 Einzelfasern mit einer Dicke von $5 \mu\text{m}$ im Bündel) hergestellt wurden, wurden heftige Reaktionen beobachtet, die offenbar durch Gasentwicklung in der Schmelze entstehen. Vermutlich werden die Faserbündel durch Bildung einer SiC-Haut stark komprimiert, wodurch zwischen den Fasern vorhandene Gasreste herausgedrückt werden.

5.3. Ätzuntersuchungen

Das Ätzverhalten der Proben in Anwesenheit des Graphitsubstrates unterscheidet sich deutlich von dem reinen Siliziums. Als Beispiele seien angeführt:

- a) Ätzen in einer normalerweise strukturunempfindlichen Ätze ($\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH} = 5:1:1$) erfolgt sehr schnell und oft mit ausgeprägter Vorzugsätzung an Kristallbaufehlern.
- b) Ätzung in Secco-Ätzlösung erfolgt schneller als normal, wobei manchmal Korngrenzen nicht angeätzt werden (Bild 12).
- c) Eine Strukturätzung kann schon beim Eintauchen in verdünnte HF erfolgen, wobei das Ätzverhalten von der Vorbehandlung der Proben abhängt. Bei Proben, die vor dem Eintauchen in HF nicht in HNO_3 gekocht wurden, wurden nur die durch das Aufeinanderprallen von Kristallisationsfronten erzeugten Großwinkelkorngrenzen (im folgenden Kristallisationsgrenzen genannt) angeätzt (Bild 13). Bei Proben, die in HNO_3 gekocht wurden,

werden in HF alle (elektrisch aktiven) Defekte angeätzt, Kristallisationsgrenzen aber etwas stärker als andere Defekte (Bild 14).

Um feststellen zu können, ob diese Effekte nur durch Verschleppung von HNO_3 Spuren oder durch Veränderungen des elektrochemischen Potentials des Graphits durch die HNO_3 Behandlung entstehen, wurde folgender Versuch gemacht:

Eine kontaktierte Si-Probe wird zusammen mit einer in HNO_3 gekochten Graphitelektrode in HF getaucht. Sollte die beobachtete Ätzung durch Verschleppen von HNO_3 entstanden sein, kann erwartet werden, daß die Si-Probe nun angeätzt wird, ohne daß der externe Stromkreis zwischen der Si-Probe und der Graphitelektrode geschlossen wird. Dies war jedoch nicht der Fall. Eine Ätzung wurde erst nach Schließen des Stromkreises beobachtet. Die Probe überzog sich dabei mit einer farbigen Schicht; das Ätzverhalten ähnelt sehr der anodischen Ätzung im Pt-HF-Si-System (Bild 15).

Das beobachtete Ätzverhalten zeigt, daß der Graphit beim Ätzvorgang eine aktive Rolle spielt. Bedingt durch den Unterschied der elektrochemischen Potentiale von Si und Graphit erfolgt ein Stromfluß von der Si-Oberfläche zur Graphitoberfläche; der Stromkreis wird über den direkten Kontakt Si-SiC-Graphit geschlossen. Ein quasi-anodisches Ätzen ist die Folge, das sich vom eigentlichen anodischen Ätzen /6/ nur durch den unkontrollierten internen Kontakt unterscheidet. Weiterhin scheint die chemische Vorbehandlung der Probe die elektrochemischen Parameter leicht zu ändern; dies führt zu der beobachteten Änderung des Ätzverhaltens mit der Vorbehandlung der Probe.

Trotz der Unzulänglichkeiten der bisherigen Methodik lassen sich gewisse Tendenzen klar erkennen:

- a) Alle untersuchten Proben zeigen eindeutige Kristallisationsgrenzen. In Gittern, die mit $\lesssim 6$ cm/min gezogen wurden, liegen diese Kristallisationsgrenzen nur etwa $50 \mu\text{m}$ oberhalb des

unteren Stegrandes. Dies bedeutet, daß die Kristallisation ziemlich homogen von oben nach unten erfolgt; erst kurz bevor diese Kristallisationsfront den unteren Stegrand erreicht, läuft eine zweite Kristallisationsfront von unten nach oben. Beim Zusammentreffen der Fronten bildet sich eine Kristallisationsgrenze (Bild 16).

- b) Wird die Ziehgeschwindigkeit erhöht, verlagert sich die Kristallisationsgrenze immer mehr nach oben und wird immer unregelmäßiger, bis schließlich bei $v = 13$ cm/min die Kristallisation von mehreren Seiten aus erfolgt (Bild 17).
- c) Aus dem Ätzverhalten der Kristallisationsgrenzen (siehe oben) läßt sich schließen, daß an diesen Grenzen - wie zu erwarten - eine Anreicherung von Verunreinigungen erfolgte.
- d) Die Struktur von Kristallisationsgrenzen ist komplex (Bild 18). Sekundäre Defekte wie Zwillingskorngrenzen und Versetzungen sind in hoher Dichte vorhanden; häufig werden auch Löcher oder Blasen beobachtet, die in den am stärksten gestörten Bereichen der Kristallisationsgrenzen liegen. Die Entstehung dieser Löcher ist im Moment noch ungeklärt.

Obwohl EBIC-Untersuchungen der Kristallisationsgrenzen noch ausstehen, kann mit großer Wahrscheinlichkeit vorhergesagt werden, daß sie elektrisch parasitäre Gebiete sein werden. Es wird also unerlässlich sein, diese Defekte durch geeignete Nachheizprogramme zu kontrollieren. Immerhin beweist aber ihr Auftreten, daß es prinzipiell möglich ist, Flüssigkeitslamellen geeigneter Dicke ausziehen und verzögert zu kristallisieren, die *conditio sine qua non* der S-Web-Technik.

Aus der Fülle der ätztechnischen Beobachtungen seien nur noch einige wesentliche Punkte ausgeführt:

- a) Die Körner sind in Ziehrichtung ausgedehnt; die Korngrenzen haben eine deutliche Tendenz, sich senkrecht zur Kristallisationsfront anzuordnen.

- b) Die Verteilung von Versetzungen ist sehr inhomogen. Einzelne Körner können sehr hohe Versetzungsdichten enthalten ($>10^8 \text{ cm}^{-3}$), während benachbarte Körner so gut wie versetzungsfrei sind (Bild 19). Die meisten Versetzungen dürften durch plastische Verformung nach der Kristallisation entstehen, ein Prozeß, der sich möglicherweise durch langsames Abkühlen unterdrücken läßt.
- c) Die Defektdichte am Graphitrand ist nicht nennenswert höher als in Maschenmitte. Die Anpassung an das Graphitsubstrat erfolgt relativ problemlos, wie auch schon bei den TEM Untersuchungen beobachtet wurde.
- d) In Proben, die mit 6 cm/min gezogen wurden, verläuft eine Großwinkelkorngrenze parallel zur Substratoberfläche etwa in der Mitte des Siliziums. Dies ist in Längsschnitten sehr deutlich zu sehen (Bild 20). Diese Korngrenze könnte durch den in Bild 21 dargestellten Mechanismus entstanden sein, ist also keine Kristallisationsgrenze in unserem Sinne.

5.4. EBIC Untersuchungen

Eine EBIC Untersuchung wurde an einer mit 6 cm/min gezogenen Probe und, parallel dazu, an Wacker Silso Material durchgeführt. Die Schottky-Kontakte wurden durch Aufdampfen von 30 nm Cr hergestellt. Bild 22 zeigt die S-Web-Probe; ein Oszillogramm des Probenstroms ist überlagert. Der Kurzschlußstrom der S-Web-Probe ist nur ca. 10 % kleiner als der des Silso-Materials. An Korngrenzen erfolgen Stromeinbrüche bis zu 30 % des Maximalwertes. Bei höheren Vergrößerungen werden elektrisch aktive Korngrenzen, Versetzungen und Sprünge im Hintergrundkontrast sichtbar (Bild 23a). Diese Kontrastsprünge erfolgen durch Wechsel der Oberflächenorientierung (und damit der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit) an elektrisch inaktiven (und damit unsichtbaren) Korngrenzen. Bild 23b zeigt dieselben Probenstellen wie Bild 23a nach Ablösen der Schottky-Kontakte und einer Strukturätzung. Viele Defekte sind offenbar elektrisch inaktiv; dies gilt insbesondere für kohärente Zwillingskorngrenzen.

5.5. Elektrische Messungen

Bei 4-Spitzen-Messungen mit vorhandenen Apparaturen ergeben sich mit S-Web-Proben verschiedene Probleme. Mit groben, stabilen Spitzen (Spitzenradius $\approx 20 \mu\text{m}$) erhält man zwar gute Kontakte, jedoch nur eine schlechte Ortsauflösung. Bei geringen Änderungen des Aufsetzortes der Sonden innerhalb einer Masche beobachtet man Schwankungen des Widerstandes bis zu einem Faktor 2, was durch Kristalldefekte (z.B. Korngrenzen) am Aufsetzort der Sonde erklärt werden kann. Mit feinen Spitzen konnten bisher keine guten, reproduzierbaren Kontakte hergestellt werden, da der Aufpreßdruck dieser Spitzen zu klein ist.

4-Spitzen-Messungen an nicht planparallel geschliffenen und polierten Proben können mit vorhandenen Apparaturen nicht durchgeführt werden.

Für die Hall-Effekt-Messungen wurden einzelne planparallele Maschen aus dem Gitter herauspräpariert und an den Ecken mit ohmschen Kontakten versehen. ($\sim 500 \text{ nm}$ Al-bedampft; 30 min bei 450°C einlegiert).

Einige Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt, die im folgenden kurz erläutert werden.

Beim Tauchversuch V 27/6 wurde ein $2 \times 2 \text{ mm}^2$ Graphitgitter bei 1000 mbar Ar-Atmosphäre mit 6 cm/min bei niedriger Schmelztemperatur gezogen. Die bei den 4-Spitzen Messungen in verschiedenen Maschen gemessenen spezifischen Widerstände ρ betragen $0,4 - 1,2 \Omega \text{ cm}$. Eine Ortsabhängigkeit von ρ über die gesamte Probe konnte wegen zu geringer Meßgenauigkeit nicht festgestellt werden.

Aus den Hall-Messungen ergaben sich Beweglichkeiten im Bereich $60 - 100 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bei Raumtemperatur und Ladungsträgerkonzentrationen $p \approx 1,5 - 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Die im Vergleich zum Ausgangsmaterial hohe Ladungsträgerkonzentration zeigt, daß bei diesem Tauchversuch eine relativ hohe zusätzliche Störstellenkonzentration von etwa

10^{17} cm^{-3} ($\cong 2 - 3 \text{ ppma}$) eingebracht wurde; dies ist ein Grund für die relativ niedrigen Beweglichkeiten. Eine Bestimmung dieser zusätzlichen Verunreinigungen ist mit Hall- und Leitfähigkeitsmessungen bei Raumtemperatur nicht möglich.

Beim Tauchversuch V 28/2 wurde das Substrat bei einem Druck von 20 mbar (Argon) mit 6 cm/min und 13 cm/min gezogen. Es zeigte sich keine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Dies bedeutet, daß bei diesem Versuch die zusätzliche elektrisch aktive Verunreinigungskonzentration relativ klein ist ($< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Auch ergaben sich bei diesem Versuch bei niedrigen Ziehgeschwindigkeiten ($\approx 6 \text{ cm/min}$) höhere Beweglichkeiten ($\approx 150 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$), was auf die bessere Kristallqualität (geringere Kristalldefektdichte, geringere Störstellenkonzentrationen) zurückzuführen ist. Bei der Bestimmung des spezifischen Widerstands der Maschen mit der 4-Spitzen-Methode ergaben sich Werte im Bereich 2 - 8 $\Omega \text{ cm}$. Die höherohmigen Proben wurden bei hoher Geschwindigkeit gezogen und zeigen Kristallisationsgrenzen im Sondenbereich. Eine Ortsabhängigkeit von ρ im Bereich langsamer bzw. schneller Ziehgeschwindigkeiten konnte wegen der Ungenauigkeit der Messungen nicht gefunden werden.

6. Schlußfolgerungen und weiteres Vorgehen

Die bisherigen Ergebnisse der Tauchversuche zeigen, daß das S-Web-Verfahren grundsätzlich für die Herstellung von Großflächensilizium bei hohen Flächengeschwindigkeiten geeignet ist. Im Bereich der Maschenkristallisation konnten Graphitgitter bei Ziehgeschwindigkeiten um 13 cm/min mit einer einige 100 μm dicken Siliziumschicht beschichtet werden. Nach EBIC-Untersuchungen ist der Kurzschlußstrom der S-Web-Proben dem von Wacker-Silso-Proben vergleichbar.

Literatur

- /1/ R. Falckenberg und H. Schlötterer:
LB-Nr. HLT-202/HLF 4-218
- /2/ T.F. Ciszek:
Private Mitteilung
- /3/ J. Grabmaier:
Patentanmeldung 80 P 7027 DE vom 19.3.80
- /4/ J. Grabmaier:
1. Zwischenbericht zum Teilvorhaben "Großflächensilizium
S-Web-Technik" vom 25.2.1981
- /5/ C. Belouet:
J. Crystal Growth; wird veröffentlicht
- /6/ H. Föll:
J. Electrochem. Soc, 127 (1980) 1925
- /7/ F. Secco d'Aragona:
J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 948
- /8/ J.W. Seto:
J. Appl. Phys. 46 (1975) 5247

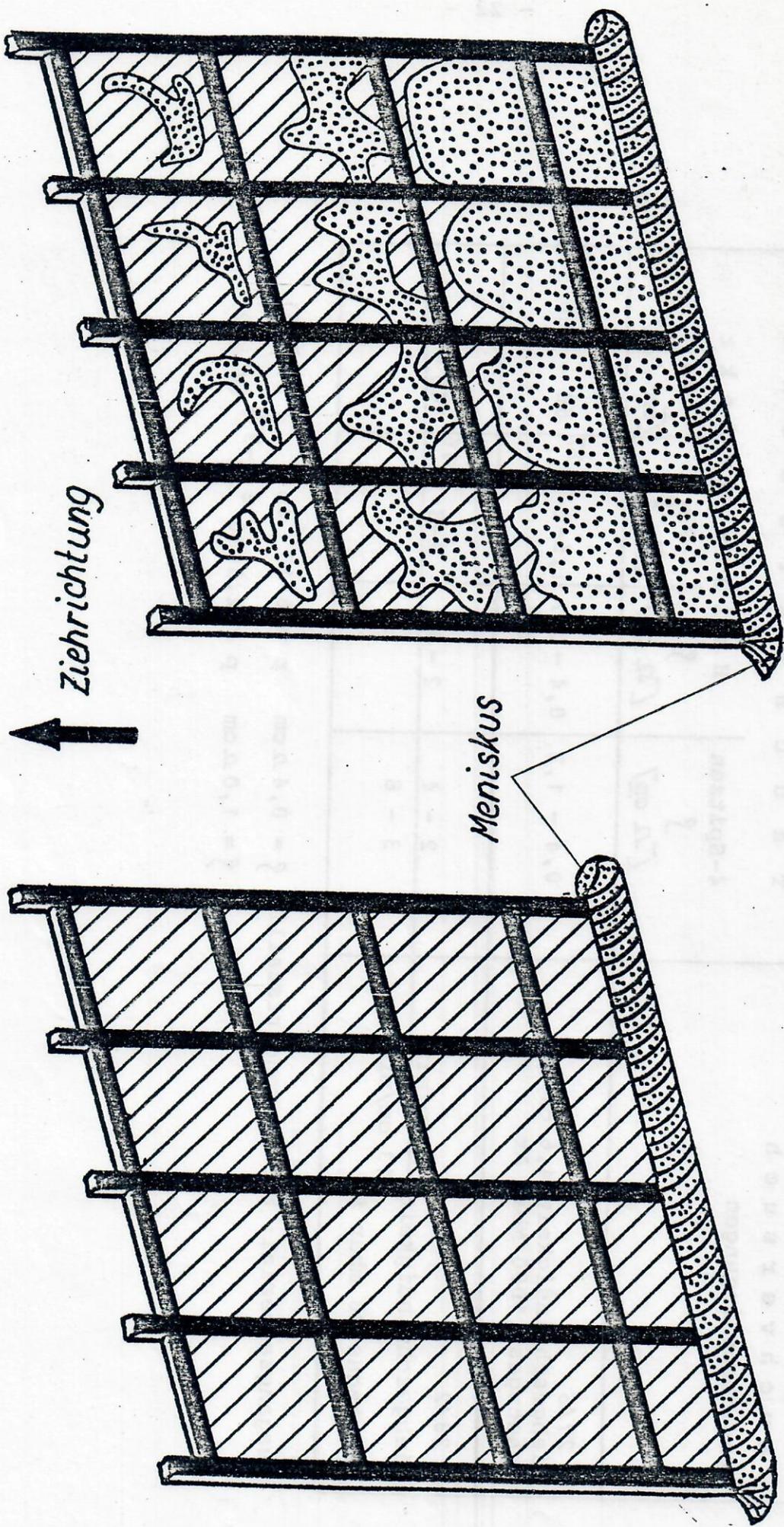
Tabelle 1

T a u c h v e r s u c h Versuchsbedingungen	T a u c h v e r s u c h e		
	4-Spitzen § [Ω cm]	H a l l - E f f e k t § [Ω cm]	P [cm^{-3}]
V 27/6 Ziehgeschwindigkeit 4,6 cm/min Schutzgas: 1000 mbar Ar	0,4 - 1,2	0,4 - 0,7	1,5-2 \cdot 10 ¹⁷
V 28/2 Ziehgeschwindigkeit 6 cm/min 13 cm/min Schutzgas 20 mbar Ar	2 - 4	2 - 3	2-3 \cdot 10 ¹⁶
	3 - 8		140 - 160

Ausgangsmaterial: Wacker-monokristallin § = 0,4 Ω cm p = 6 \cdot 10¹⁶ cm⁻³ (V27/6)

§ = 1,0 Ω cm p = 2,3 \cdot 10¹⁶ cm⁻³ (V28/2)

Graphit kristallisiertes Silizium Flüssiges Silizium



b.) Maschenkristallisation

a.) kontinuierliche Kristallisation

Bild 1: Vergleich kontinuierlicher Kristallisation mit Maschenkristallisation

Bild 2: Schematische Darstellung der Tauchapparatur

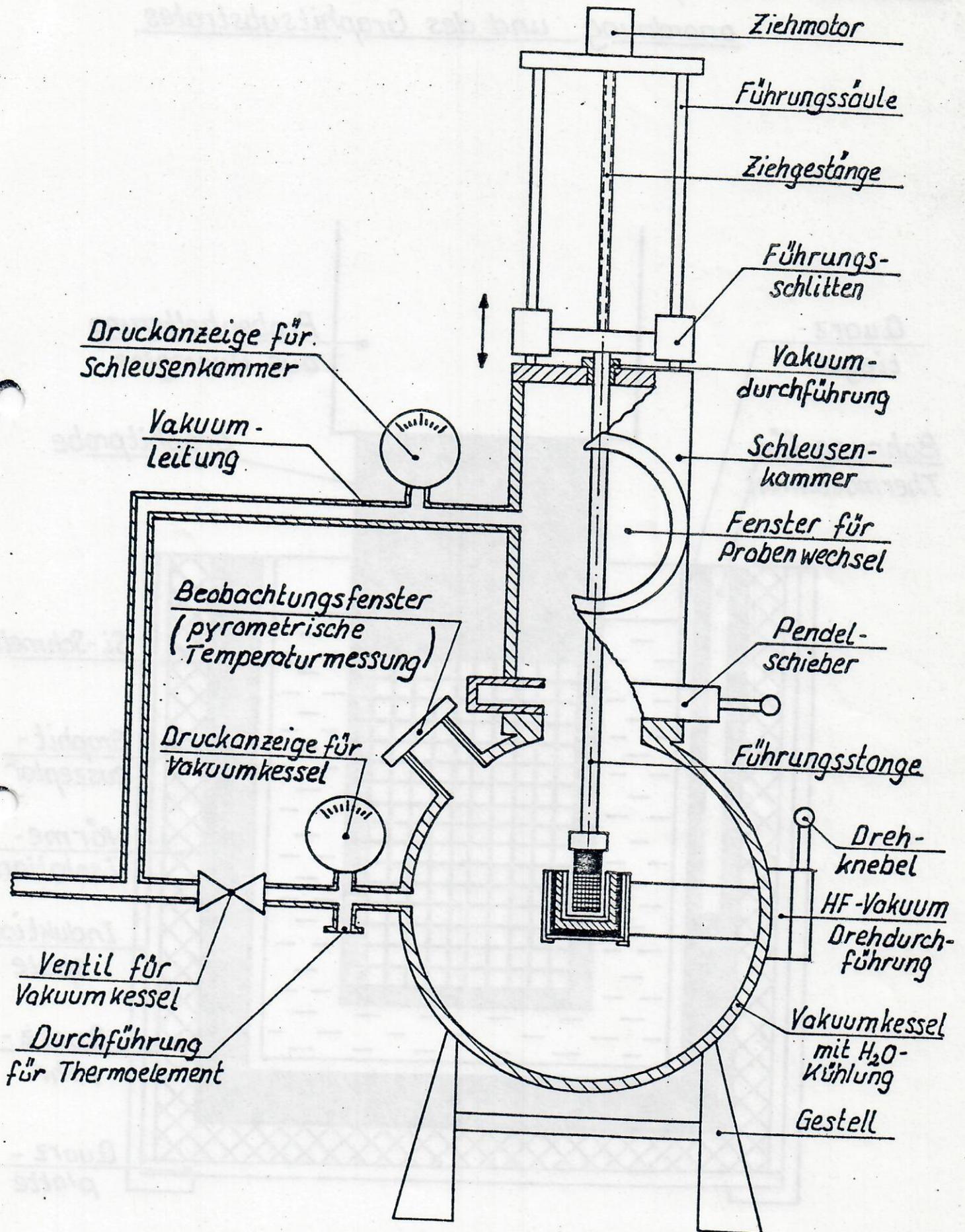
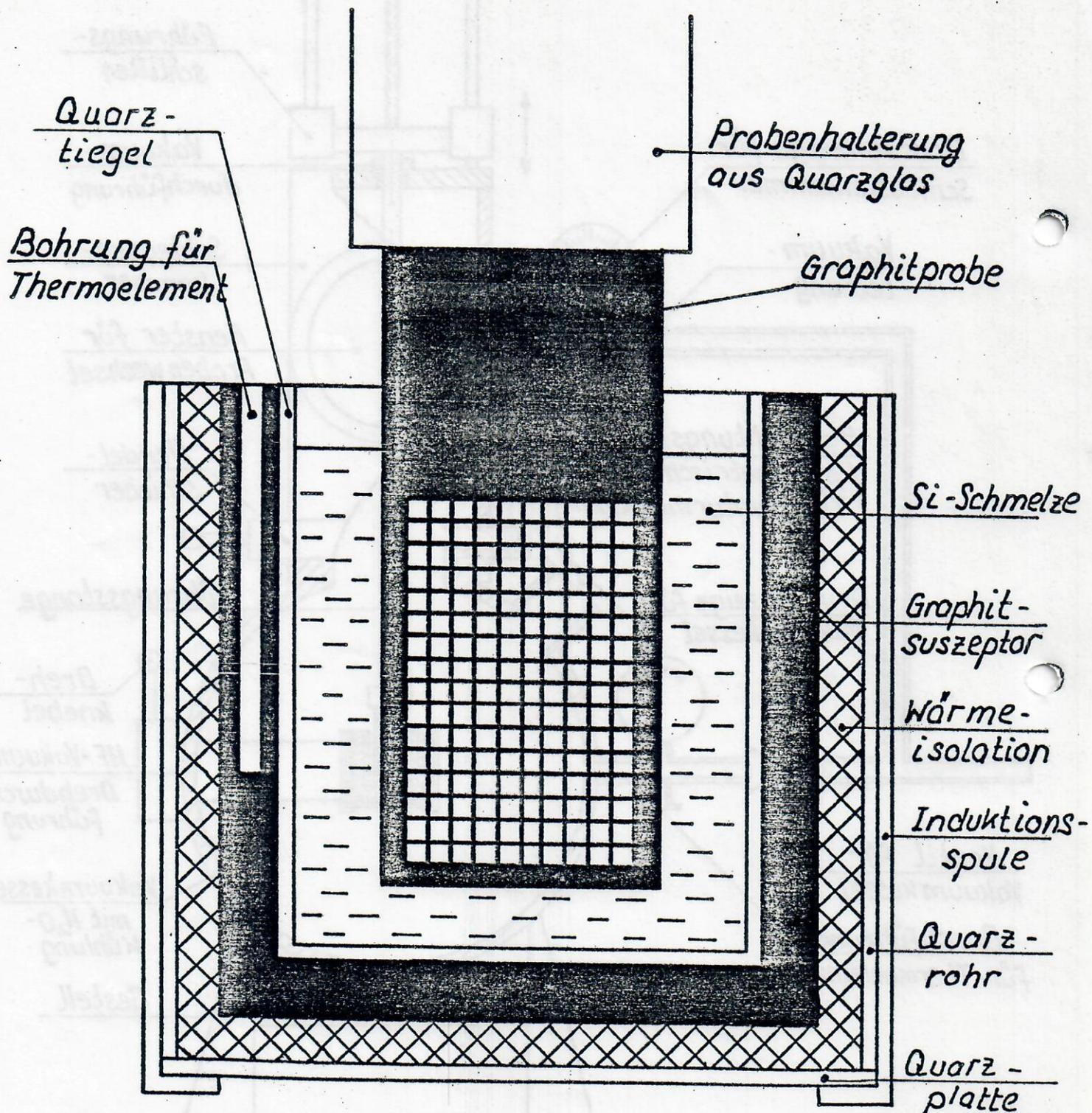


Bild 3: Schematische Darstellung der Suszeptor-
anordnung und des Graphitsubstrates



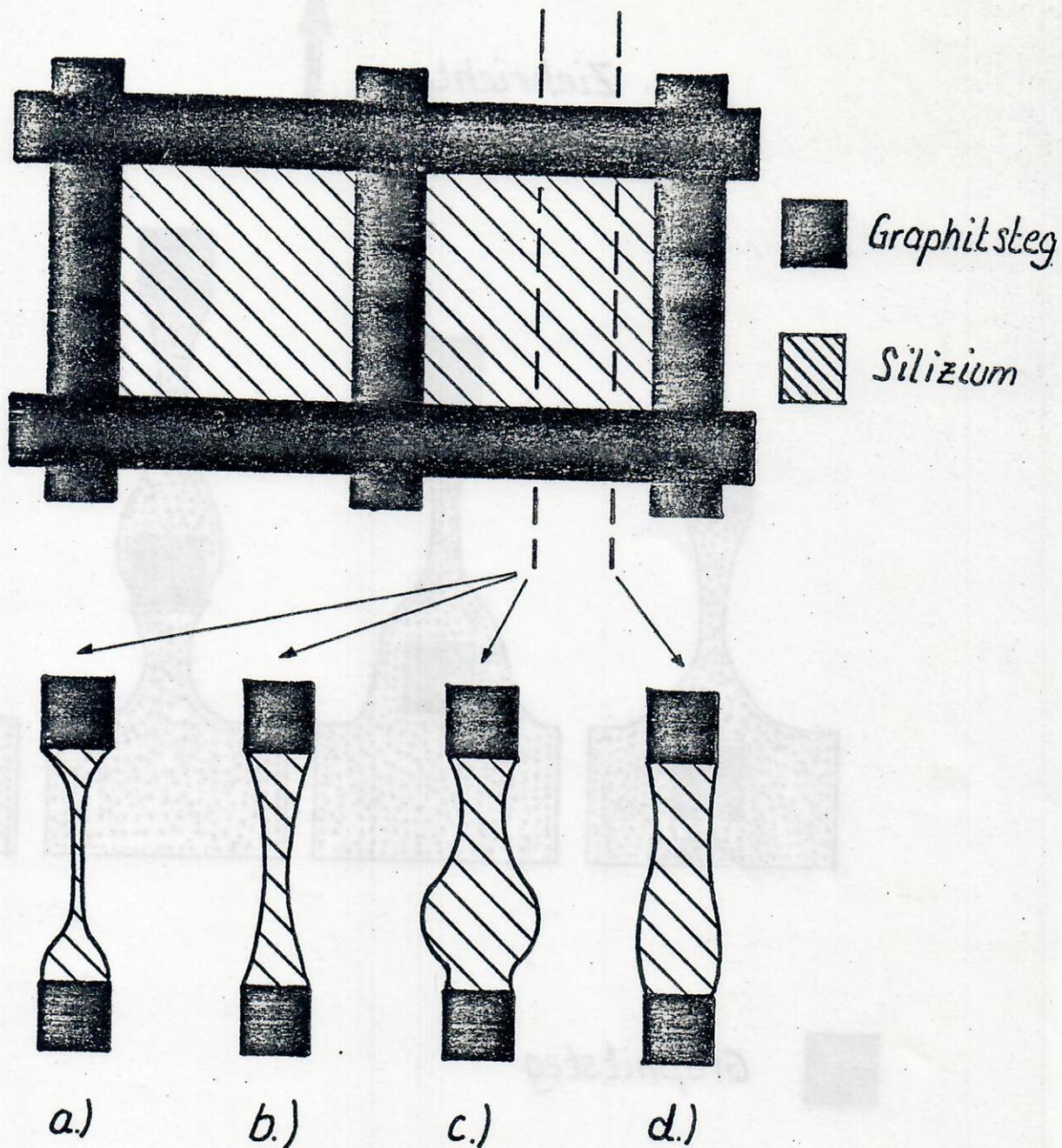
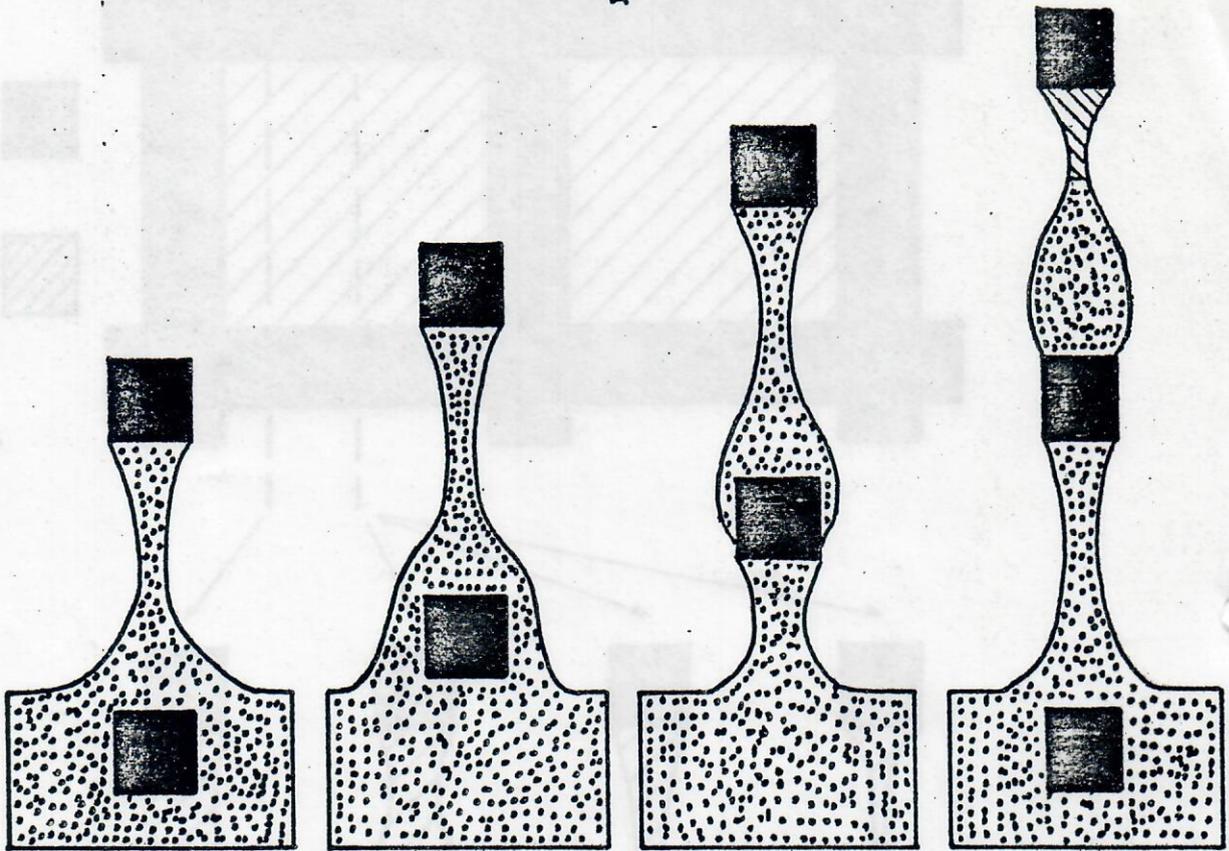


Bild 4: Querschnittsformen von erstarrten Si-Lamellen

- a.) Hohe Schmelztemperatur; langsame Ziehgeschwindigkeit. ($v \approx 5 \text{ cm/min}$). Die Lamelle ist im mittleren Bereich sehr dünn.
- b.) Niedrige Schmelztemperatur; langsame Ziehgeschwindigkeit ($v \approx 5 \text{ cm/min}$). Schön ausgebildete Lamellen mit Mindestdicken von $150 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$
- c, d.) Niedrige Schmelztemperatur; hohe Ziehgeschwindigkeit ($v \approx 13 \text{ cm/min}$). Tropfenbildung im unteren Maschen teil führt zu einer rauhen Oberfläche

Ziehrichtung



Graphitsteg



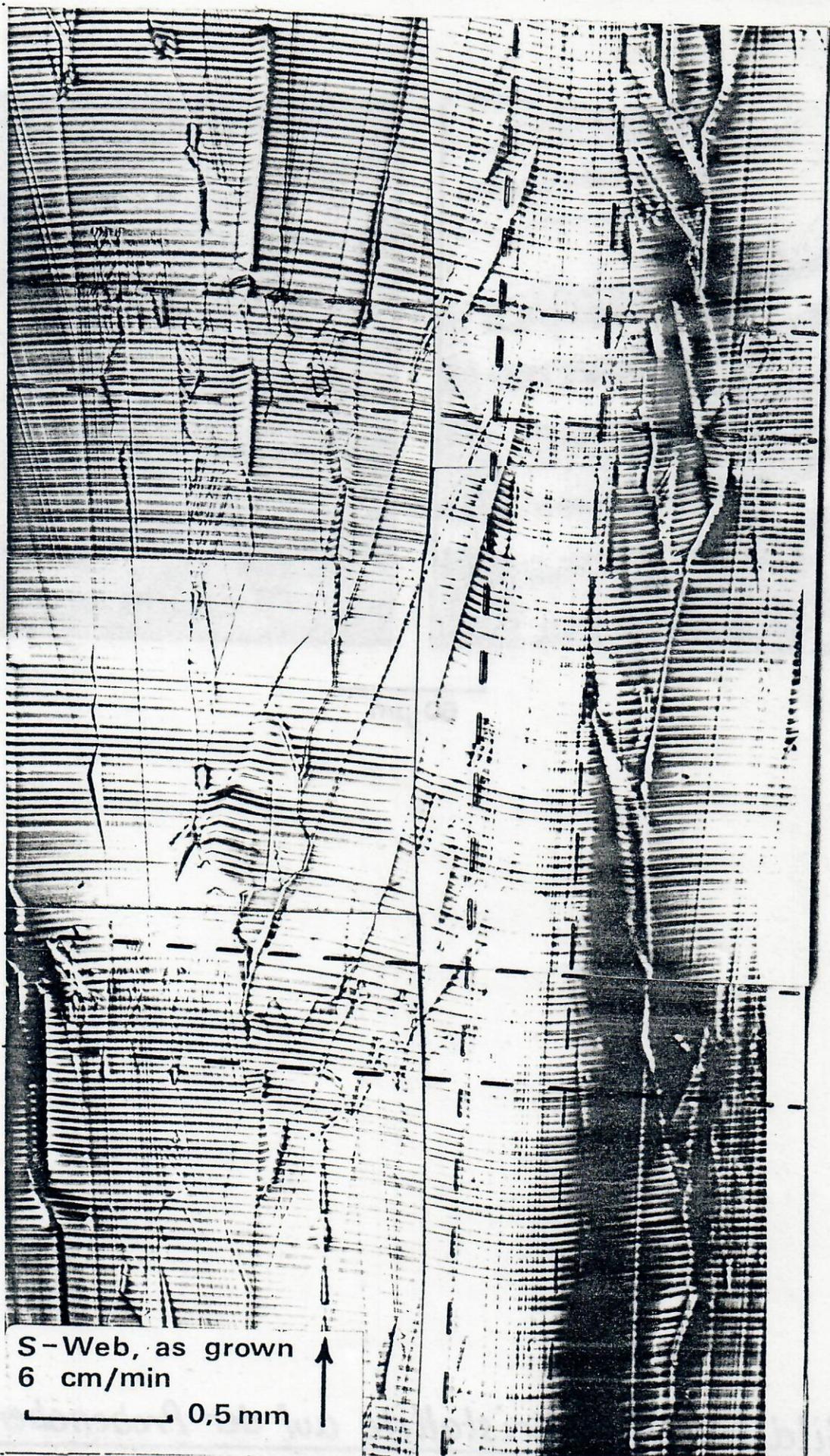
kristallisiertes Silizium



flüssiges Silizium

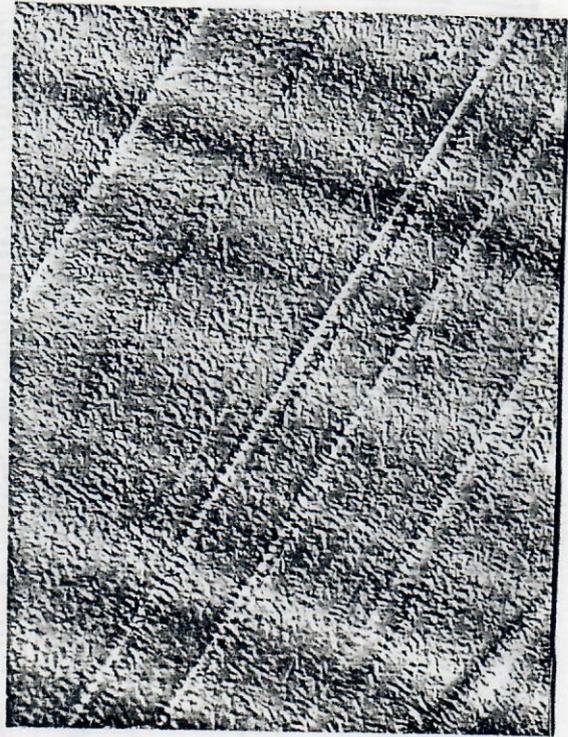
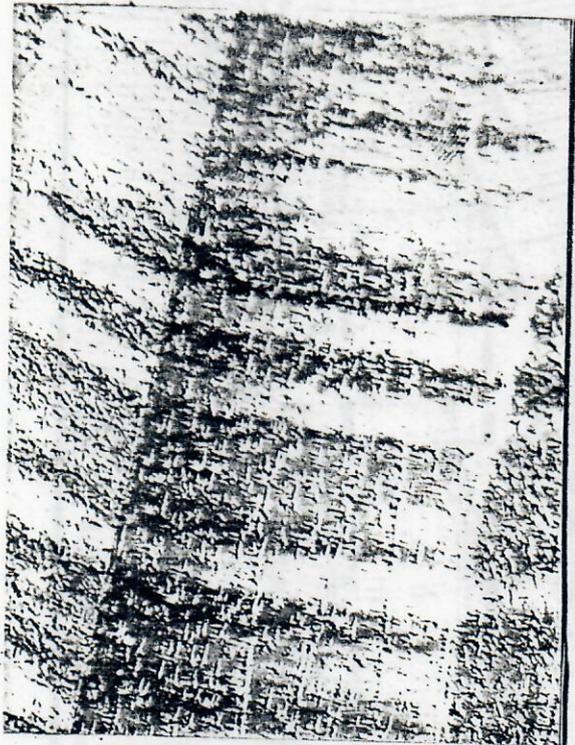
Bild 5: Möglicher Mechanismus der Tropfenbildung durch Abreißen des Flüssigkeitsfilmes am Graphitsteg

Bild 6: Striations auf einer ungeätzten S-Web Probe



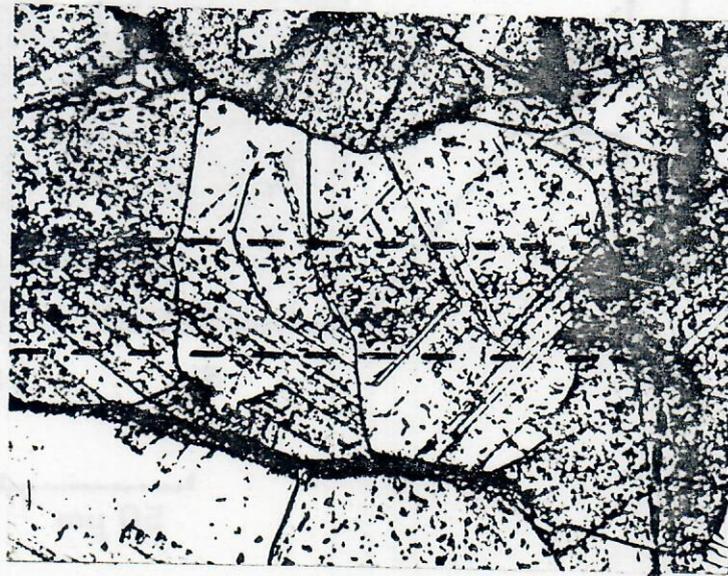
S-Web, as grown
6 cm/min
0,5 mm

Die ungefähre Lage der Graphitstege (gestrichelte Linie) ist eingezeichnet.



50 μm

Bild 7: SiC Kristallite auf der Probenoberfläche



0,2 mm 13 cm/min

Bild 8: Angeschliffene und geätzte S-Web Probe

Die Graphitstege (gestrichelte Linien) sind vollständig mit Silizium bedeckt.

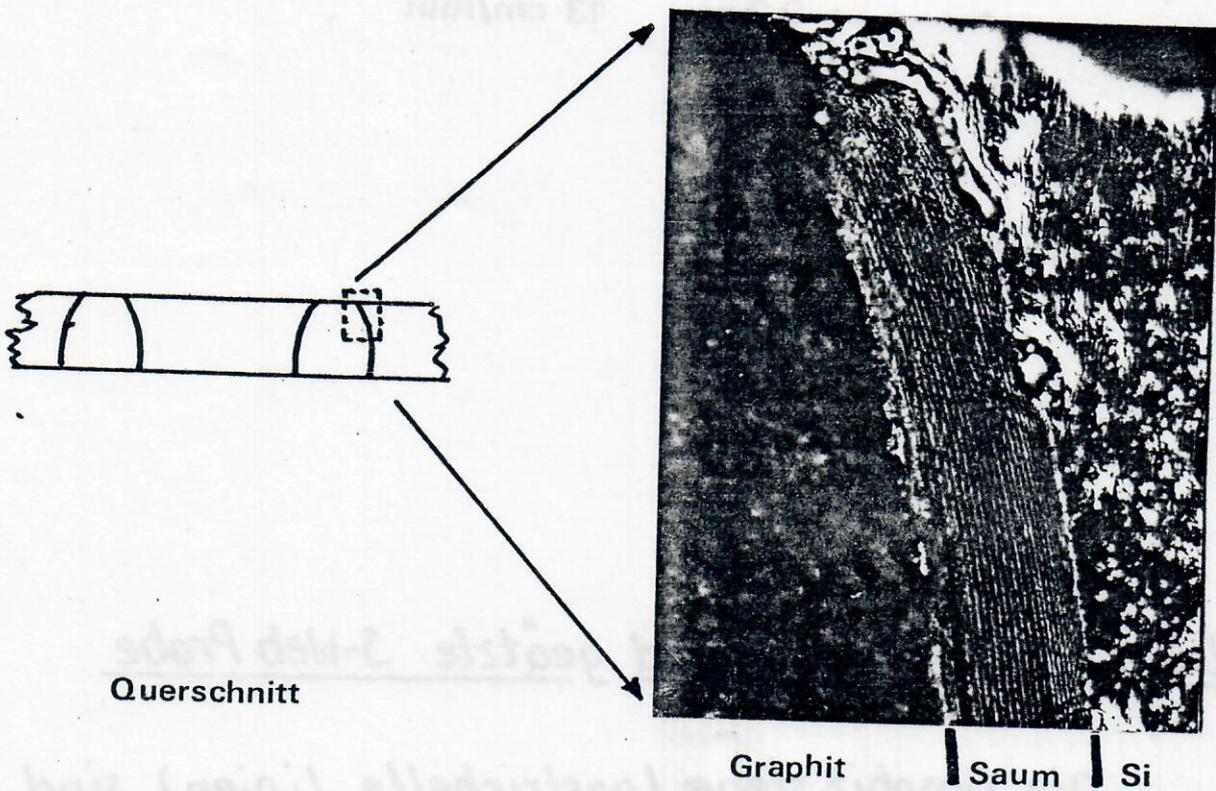
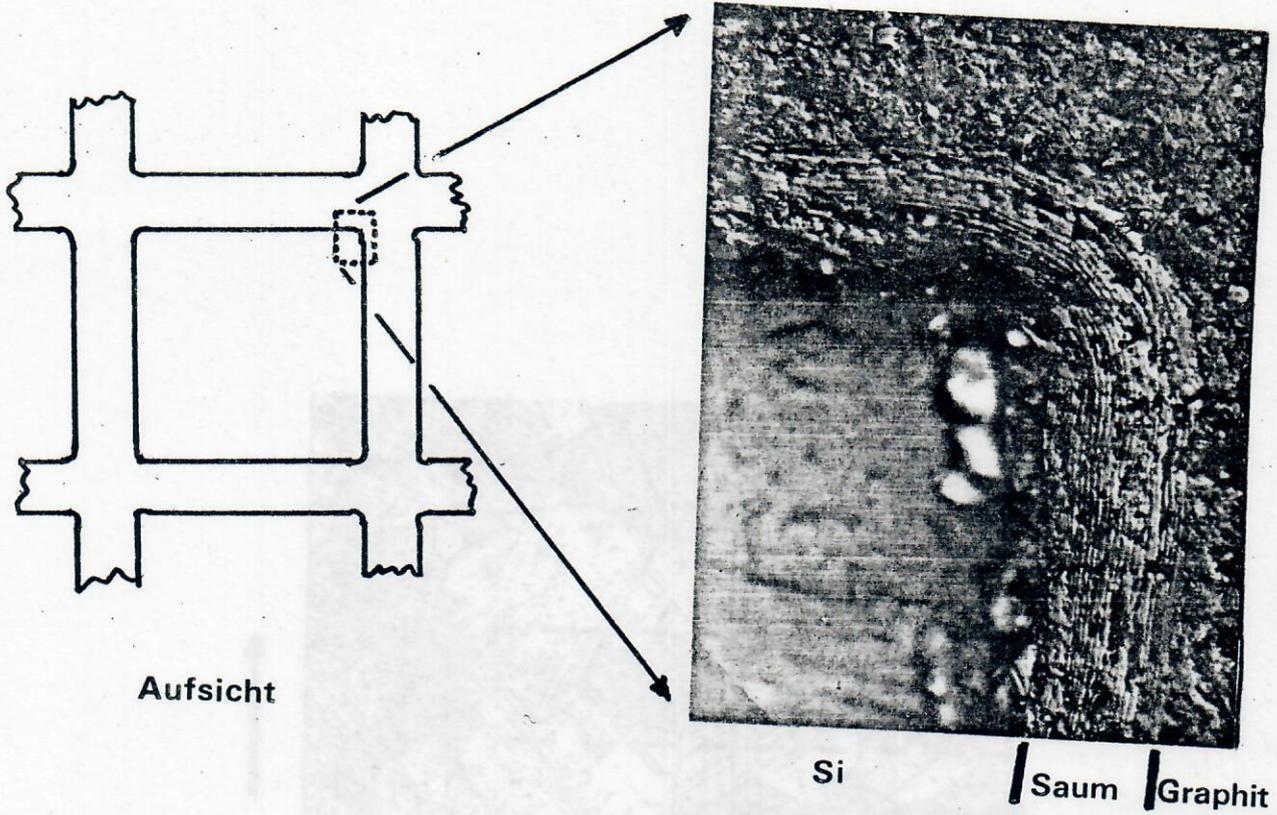
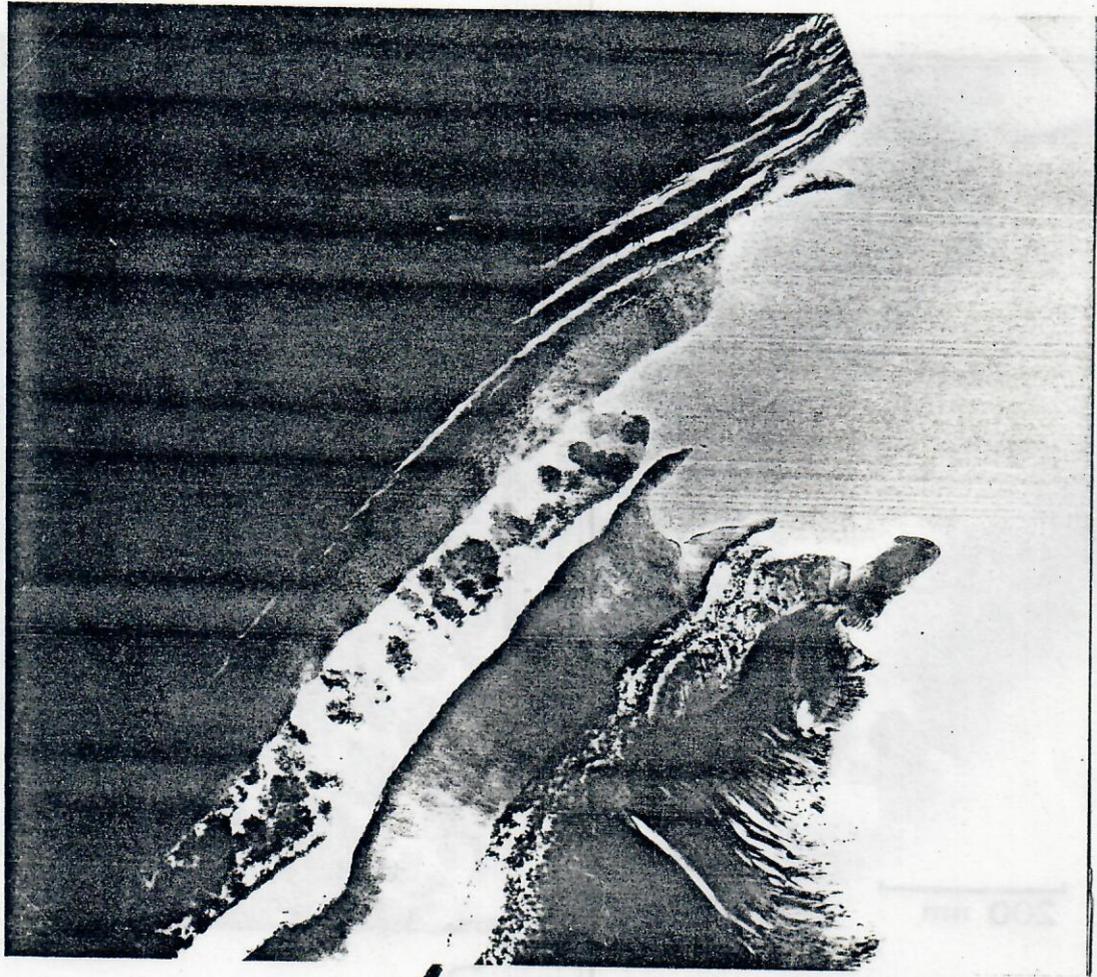


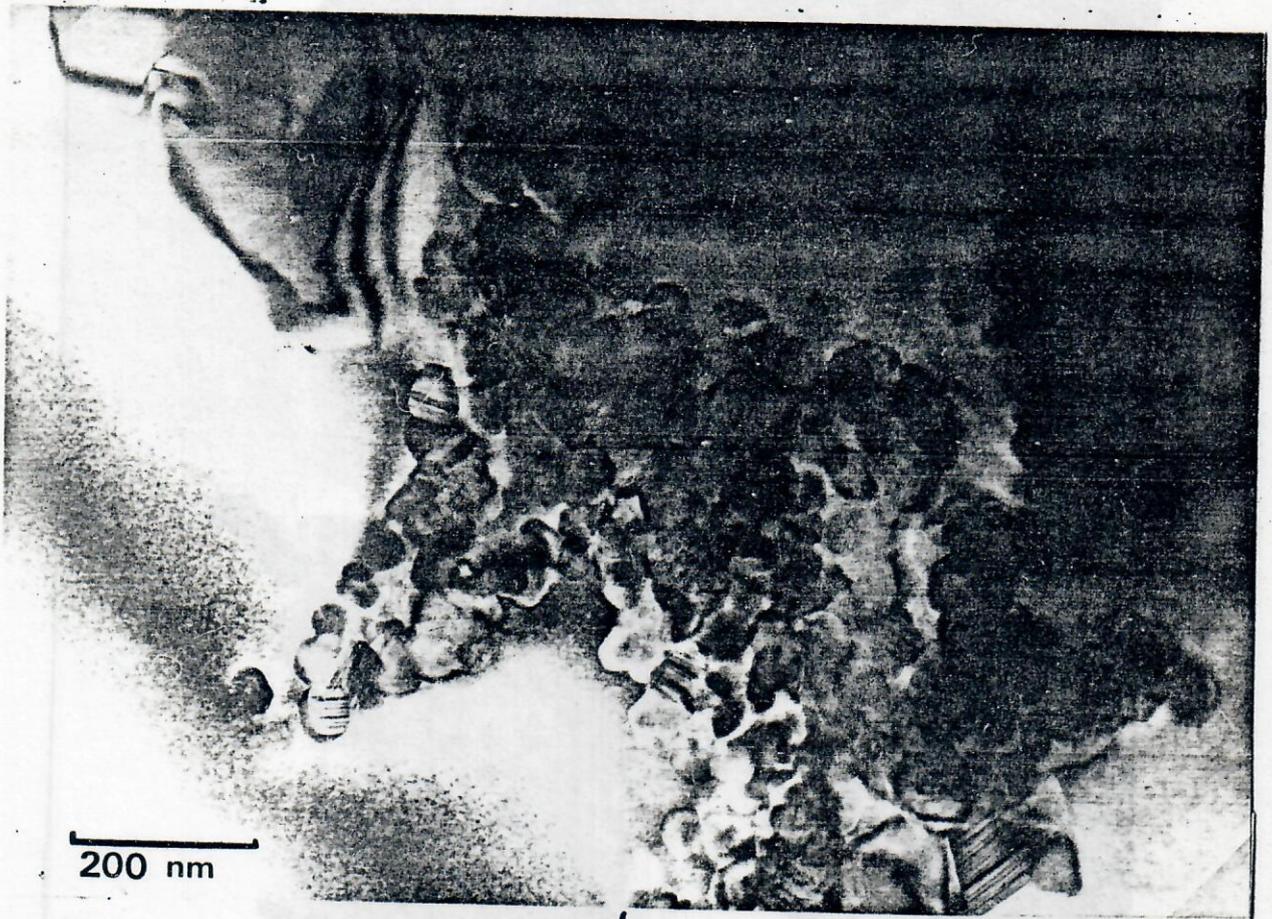
Bild 9: Kohlenstoffsaum in Aufsicht und Querschnitt



← Saum ——— / ——— Elektrographit ———→ 1 μm

Bild 10: TEM-Aufnahme des Überganges
Saum - Elektrographit

Der Übergang ist abrupt und eingegraben. Im Saumbereich sind Mikrorisse sichtbar.



← Silizium ————— SiC ————— →

Bild 11: TEM-Aufnahme der SiC-Schicht
am Übergang Silizium-Graphit



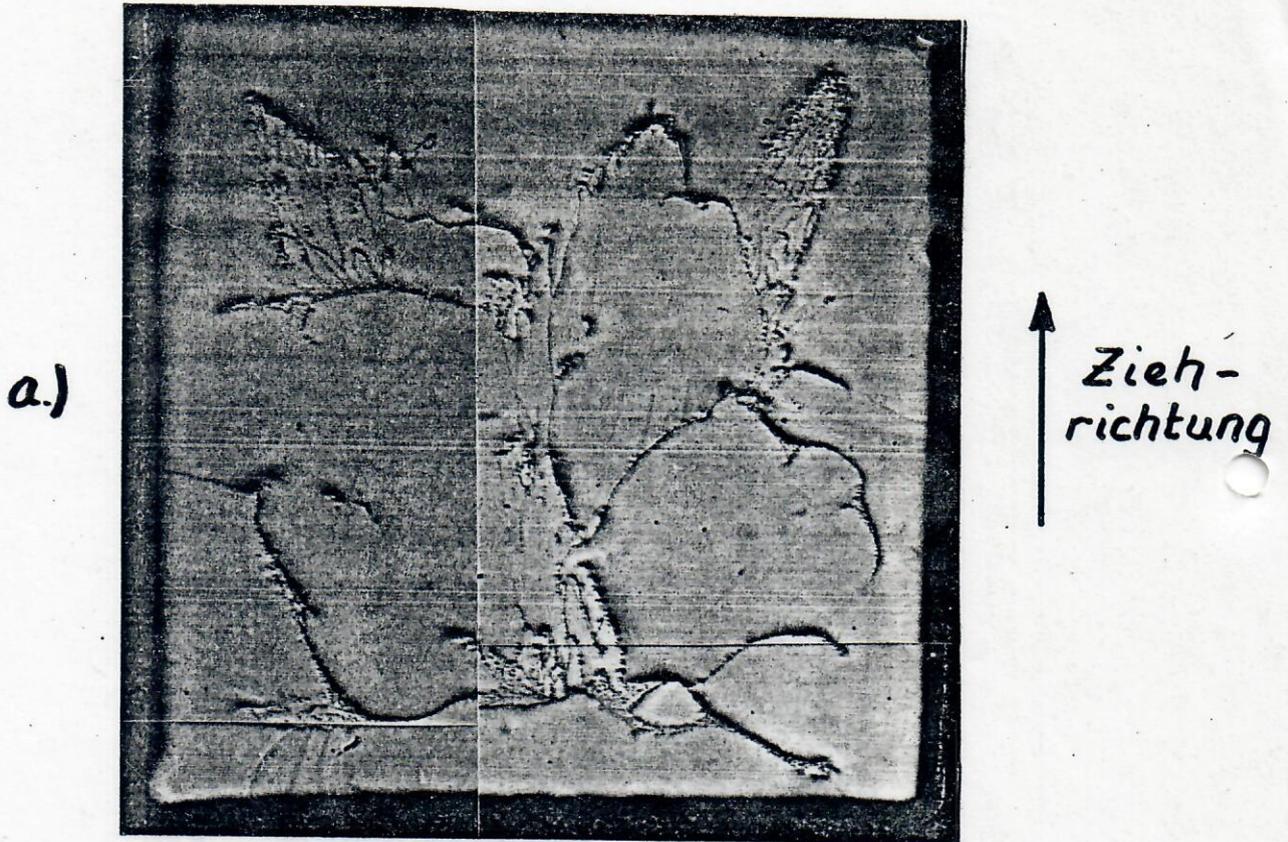
0,1 mm Secco Etch

Bild 12: Mit Secco-Ätzlösung behandelte Probe

Die Ätzgruben der Versetzungen sind in Linien angeordnet, die an einer nicht angeätzten Korngrenze ihre Richtung ändern.

Bild 13: Kristallisationsfronten; angeätzt in reiner HF

a.) Gesamtansicht einer 2x2 mm Masche



0,5 mm 12 cm/min

b.) und c.) : Ausschnitte bei hoher Vergrößerung



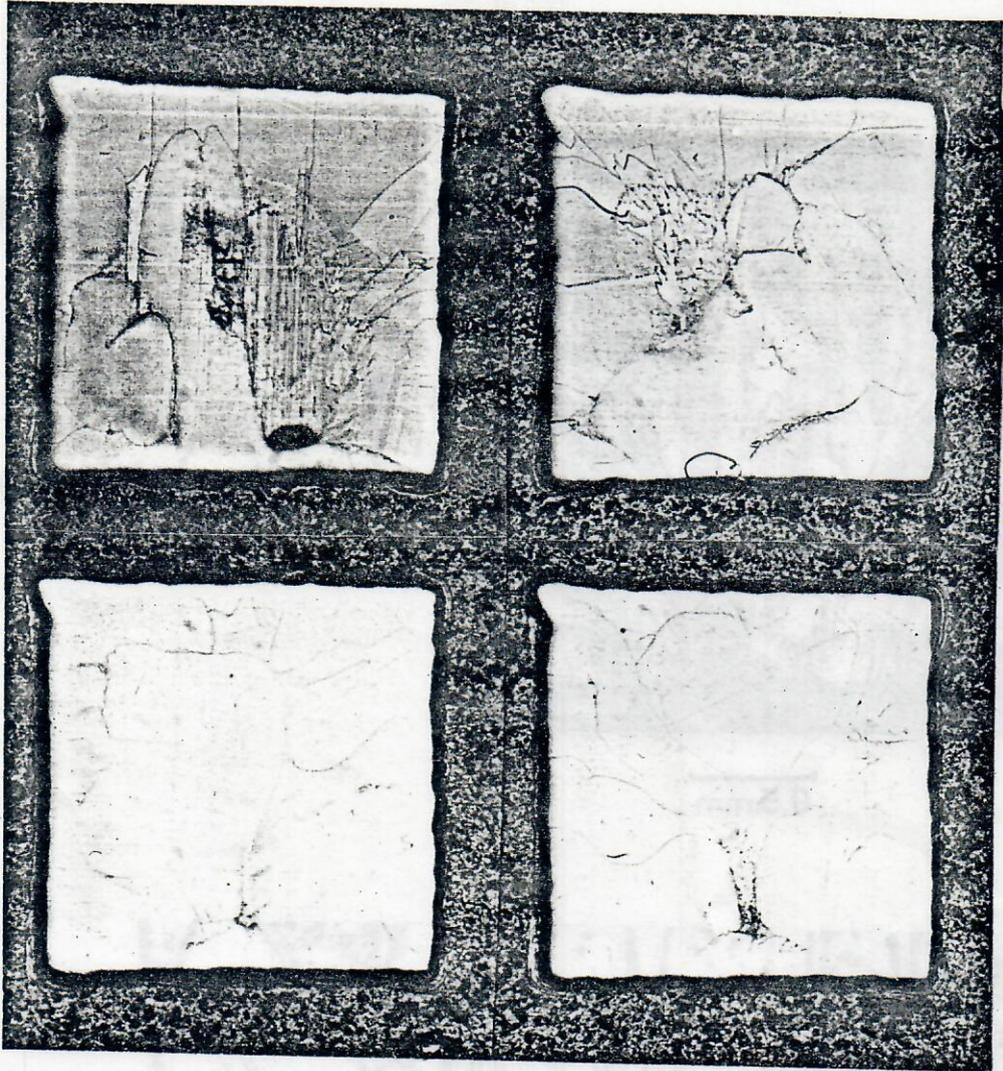
b.)



c.)

50 μ m

Bild 14: Quasi-onodische Ätzung in HF nach kochen der Probe in HNO_3

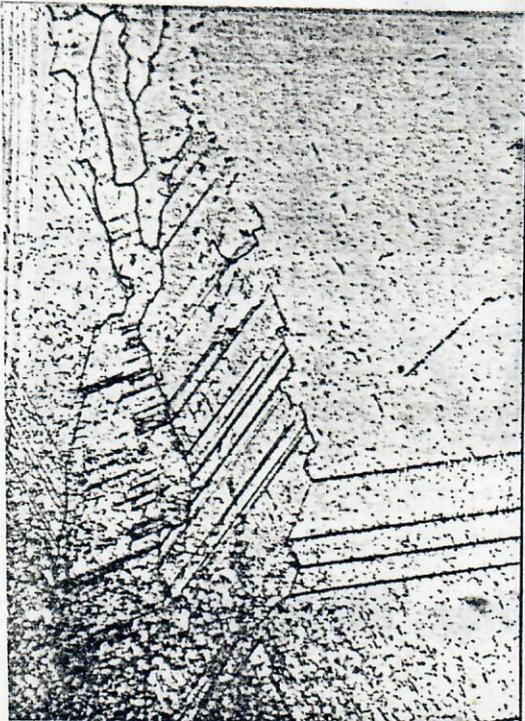


a.)
1x1 mm -
Moschen

0,5 mm

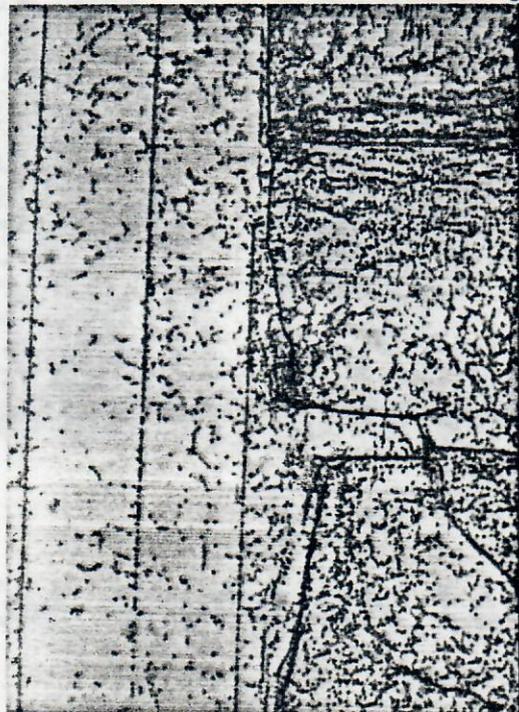
12 cm/min

b.) und c.): Ausschnitte bei hoher Vergrößerung



50 μ m

b.)



50 μ m

c.)

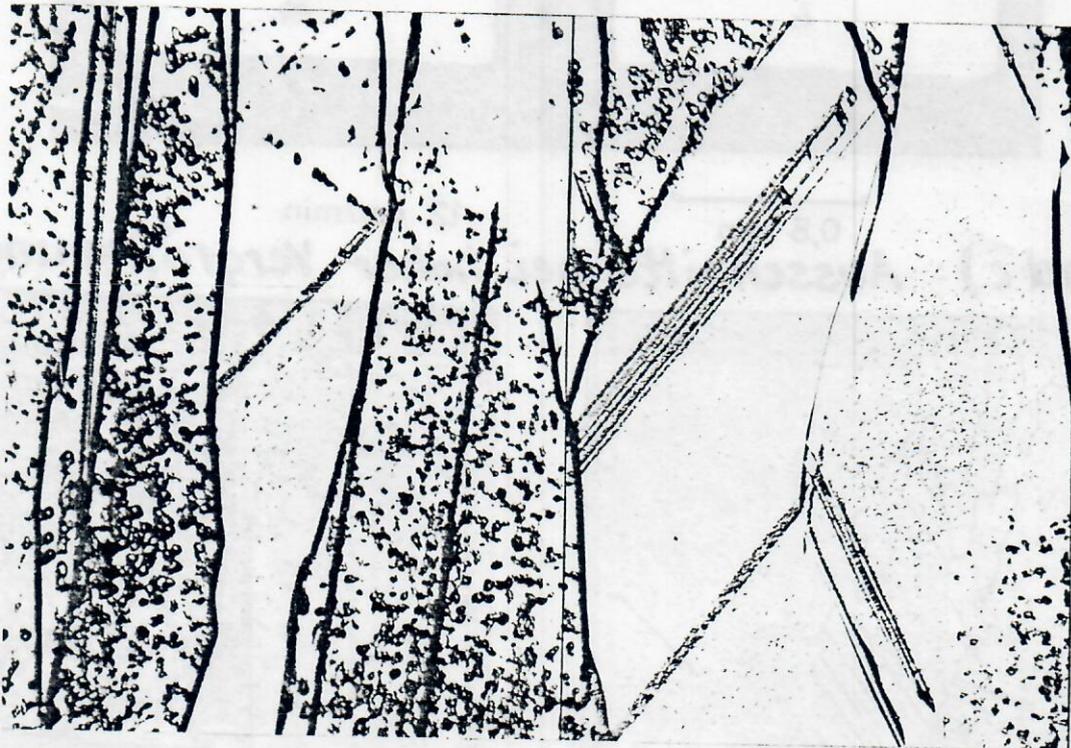
Bild 15: Anodische Ätzung im System Graphit-HF-Si



a.) 2x2 mm Masche

↑
Ziehrichtung

0,5 mm



0,1 mm

b.) Ausschnitt bei hoher Vergrößerung

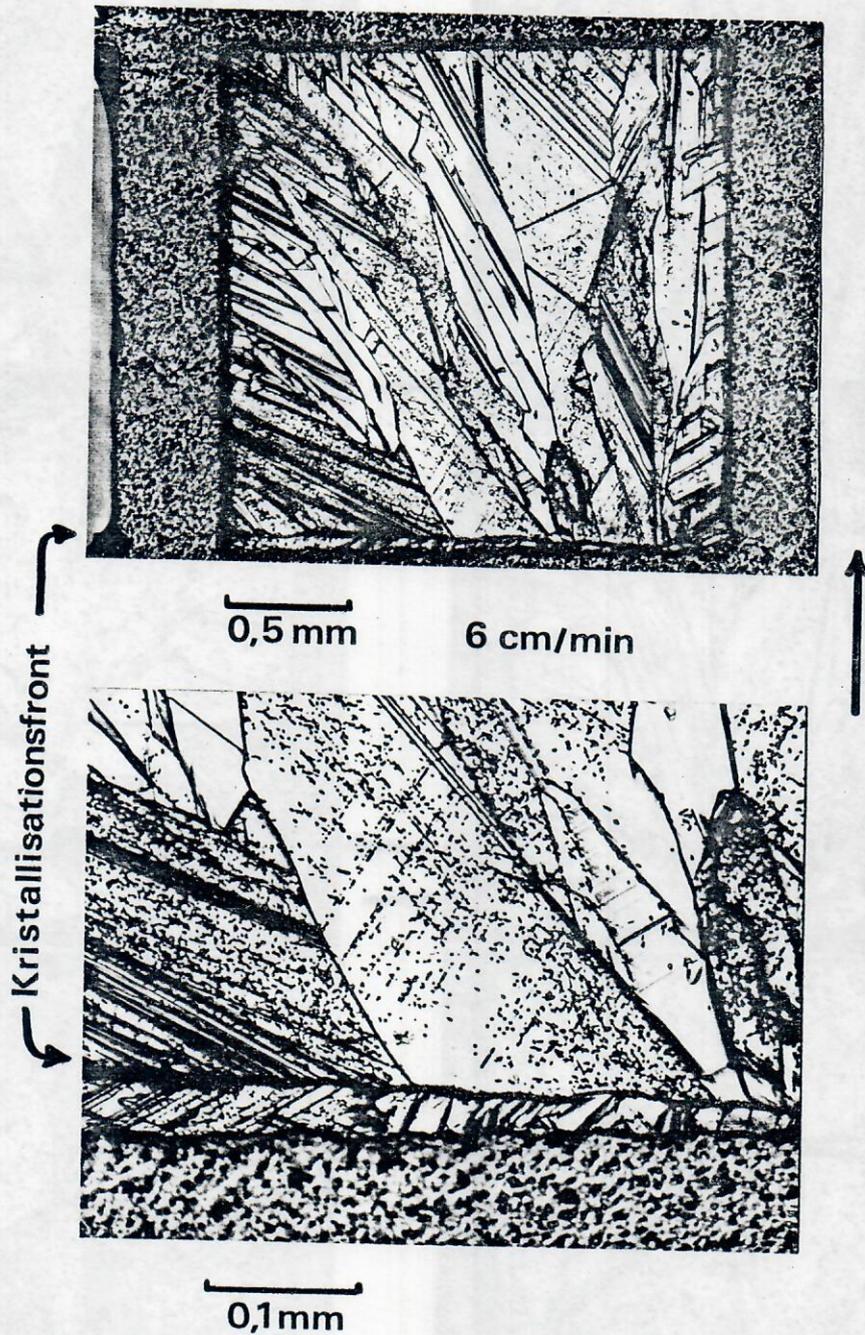
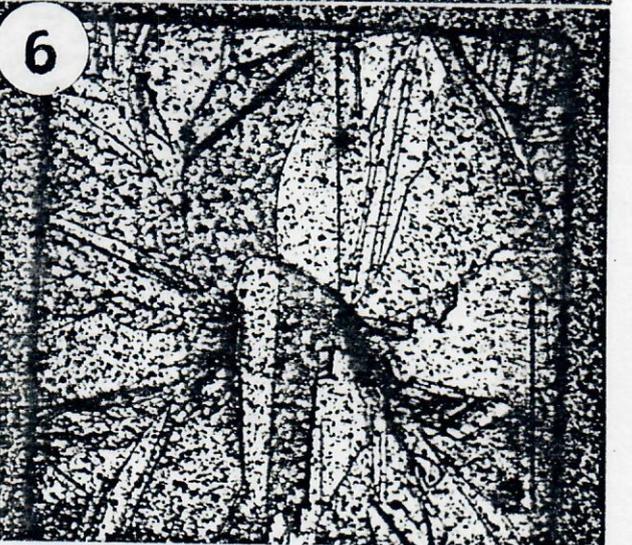
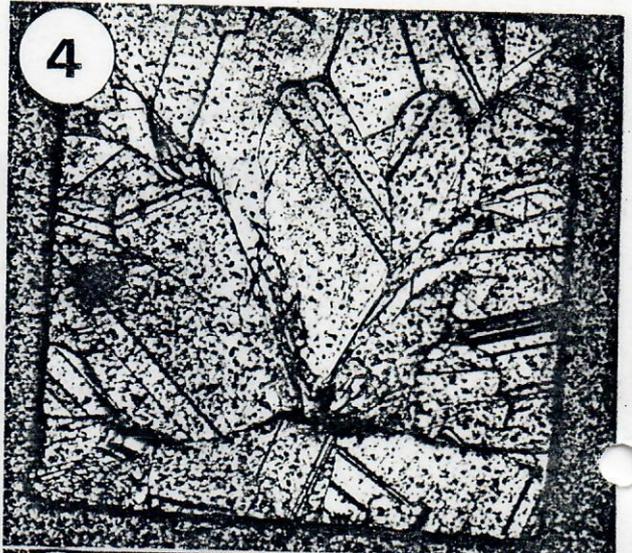
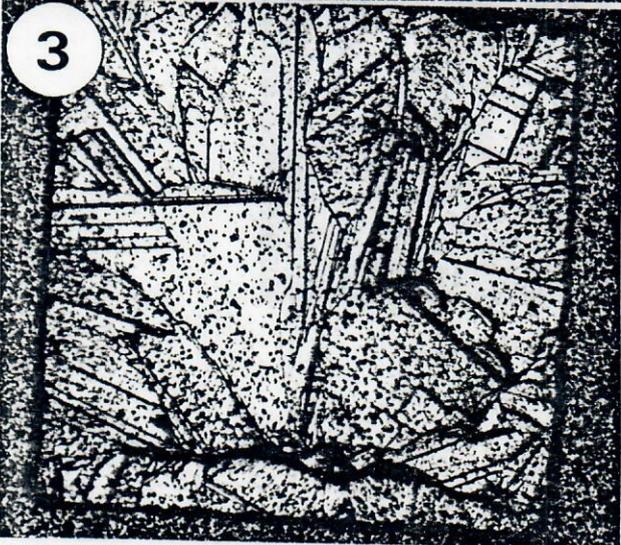
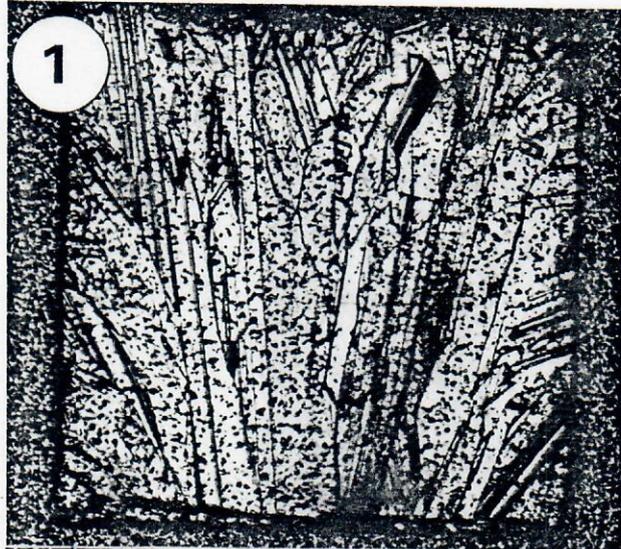


Bild 16 : Kristallisationsgrenze in einer 2x2mm Masche

Bild 17: Verschiebung der Kristallisationsgrenze bei zunehmender Ziehgeschwindigkeit

Die Pfeile zeigen die Lage der Kristallisationsfront

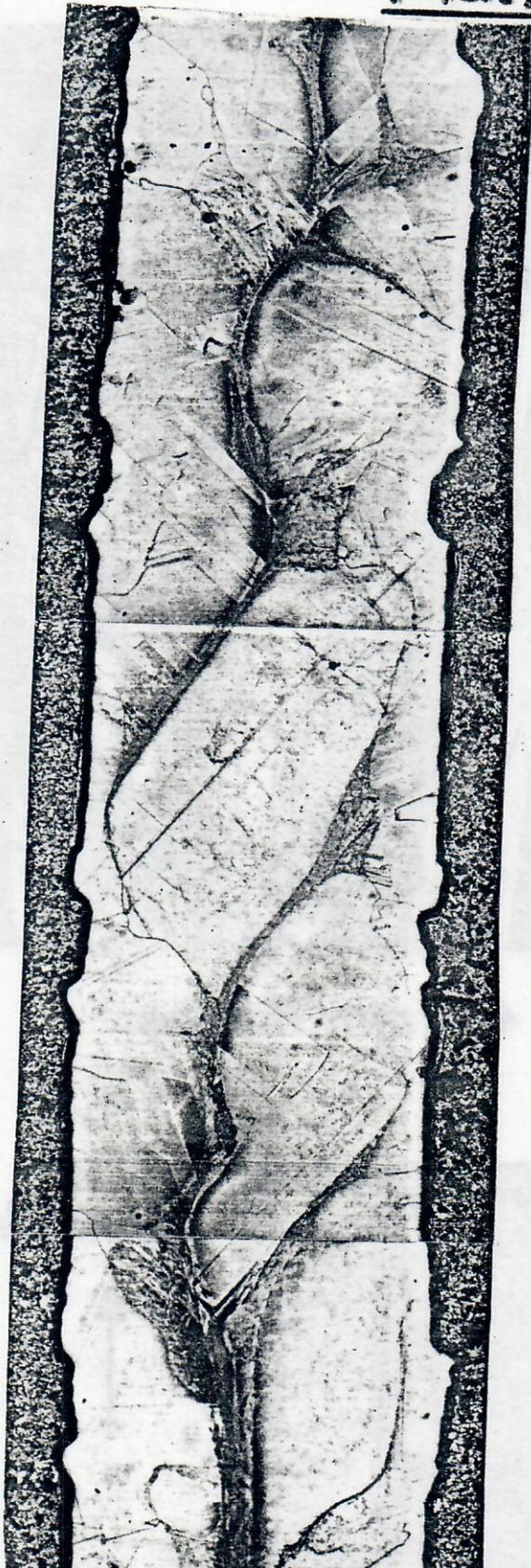
6 cm/min



13 cm/min

Die Maschen liegen direkt untereinander (Masche Nr. 4 folgt direkt auf Nr. 3). Zwischen Masche Nr. 1 und Nr. 6 wurde die

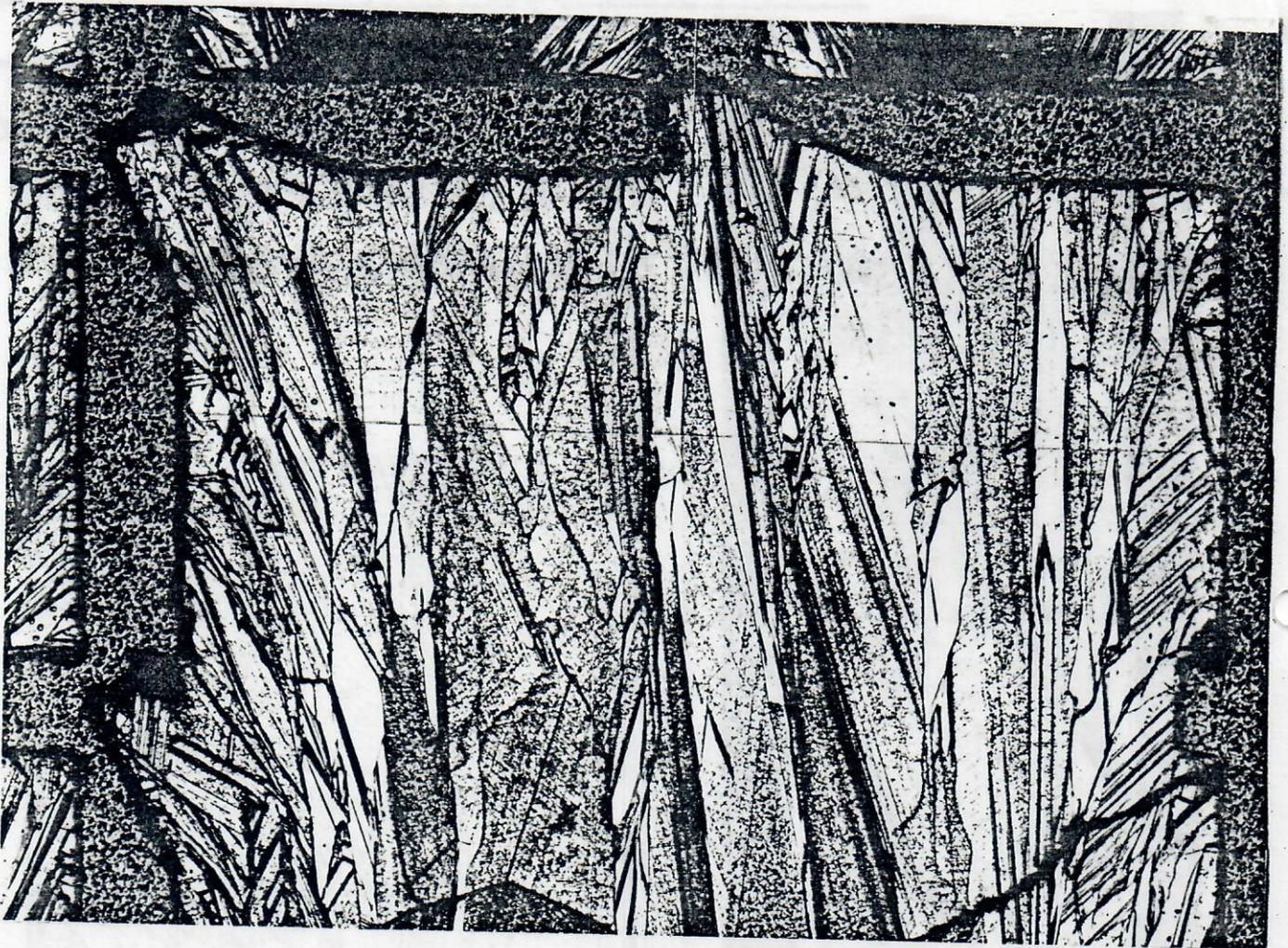
Bild 18: Kristallisationsgrenze in einer in Ziehrichtung
(Pfeil) verlängerten ($l=25\text{mm}$) Masche.



Die komplexe Struktur der
Kristallisationsgrenze ist in
der Ausschnittvergrößerung
b.) deutlich zu erkennen



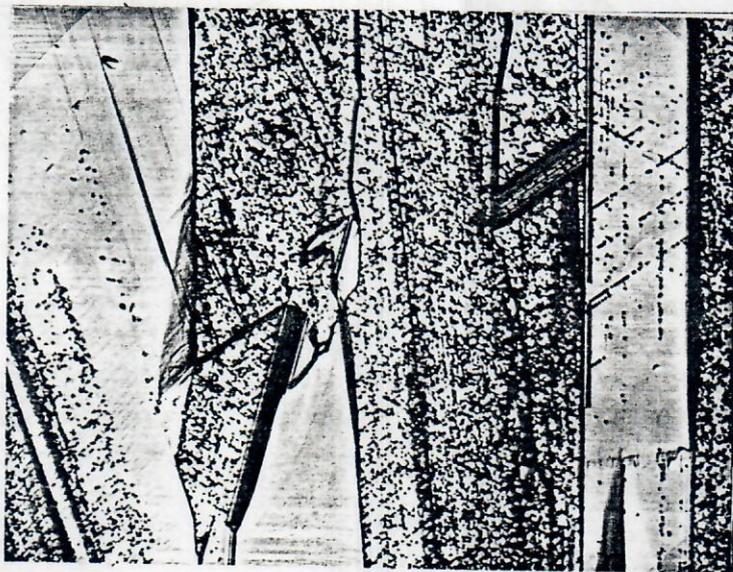
Bild 19 : Verteilung von Versetzungen



a.)

0,4 mm

a.) Teil einer 4x4 mm Masche



Ziehrichtung



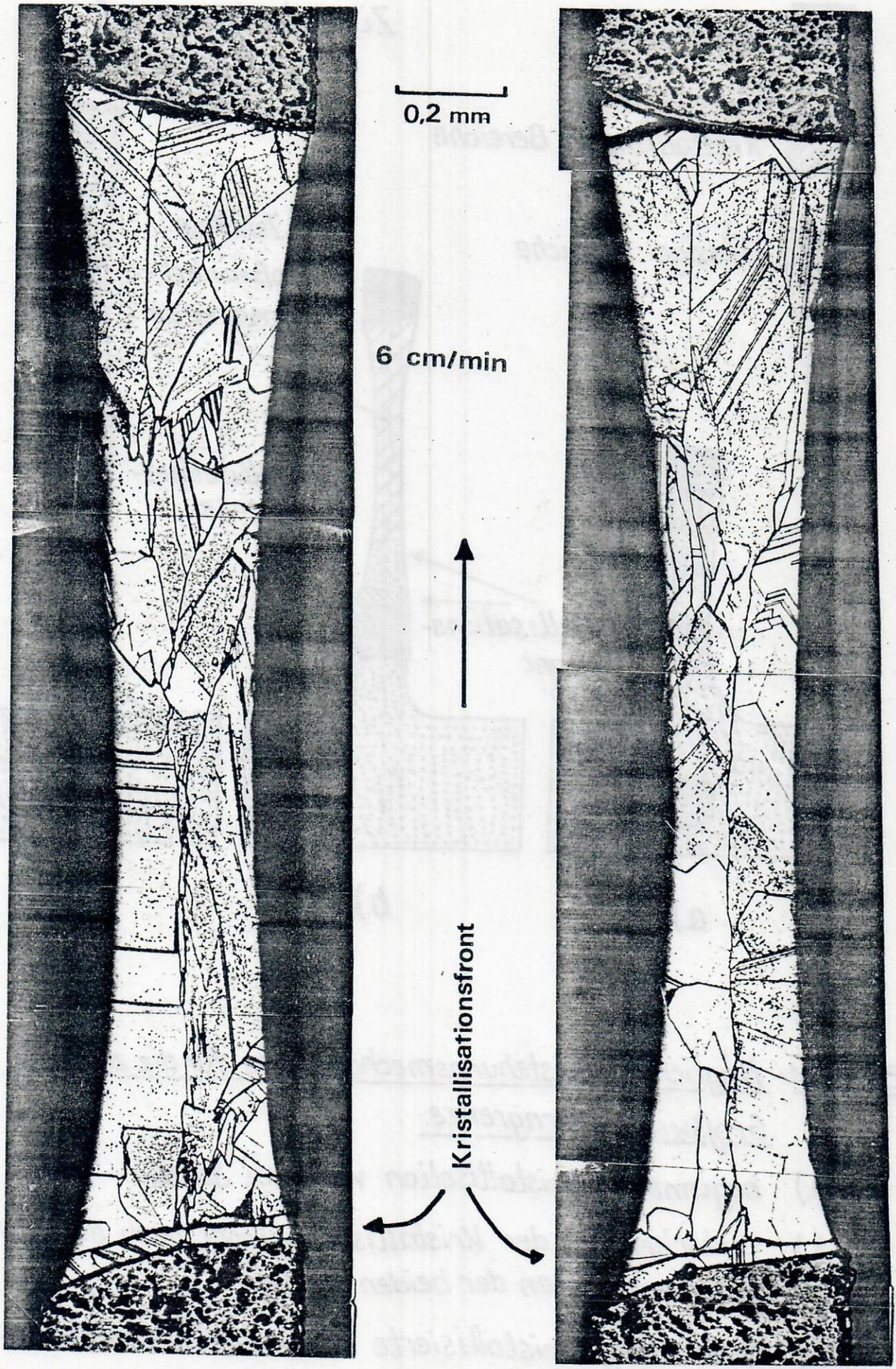
b.) Ausschnitt bei höherer Vergrößerung.

0,2 mm

b.)

Die inhomogene Verteilung von Versetzungsätzgruben und ihre Anordnung in typischer Gleitstruktur ist deutlich zu erkennen.

Bild 20: Längsschnitte durch 2x2 mm Maschen



Kristallisationsgrenze (nahe am unteren Steg) und die zentrale Großwinkelkornengrenze ist sichtbar

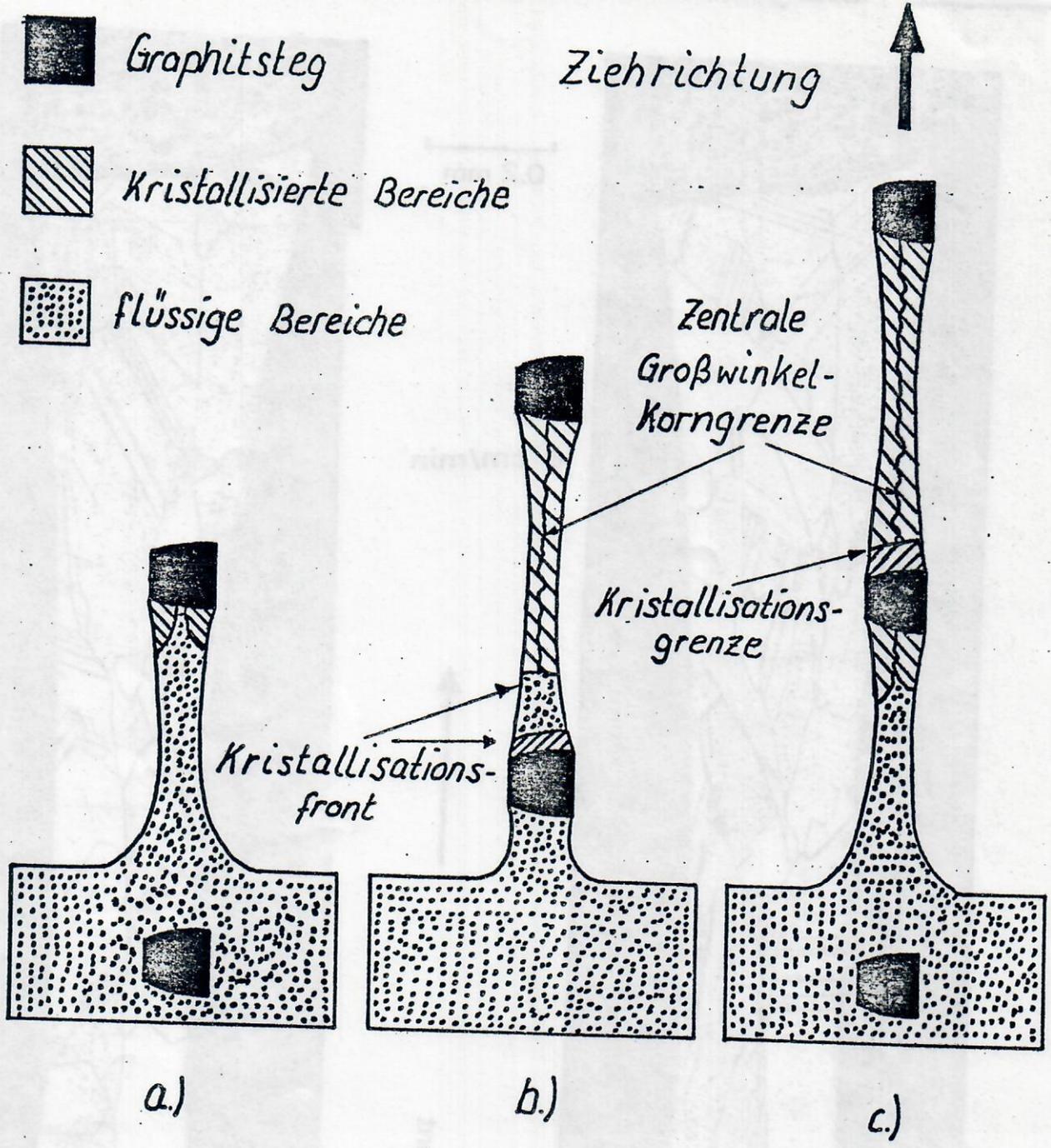


Bild 21: Möglicher Entstehungsmechanismus für die zentrale Großwinkelkorngrenze.

- a.) beginnende Kristallisation von zwei Seiten.
- b.) fortschreiten der Kristallisationsfront nach dem Zusammenwachsen der beiden Keime.
- c.) vollständig kristallisierte Masche mit der zentralen Korngrenze und einer Kristallisationsfront.

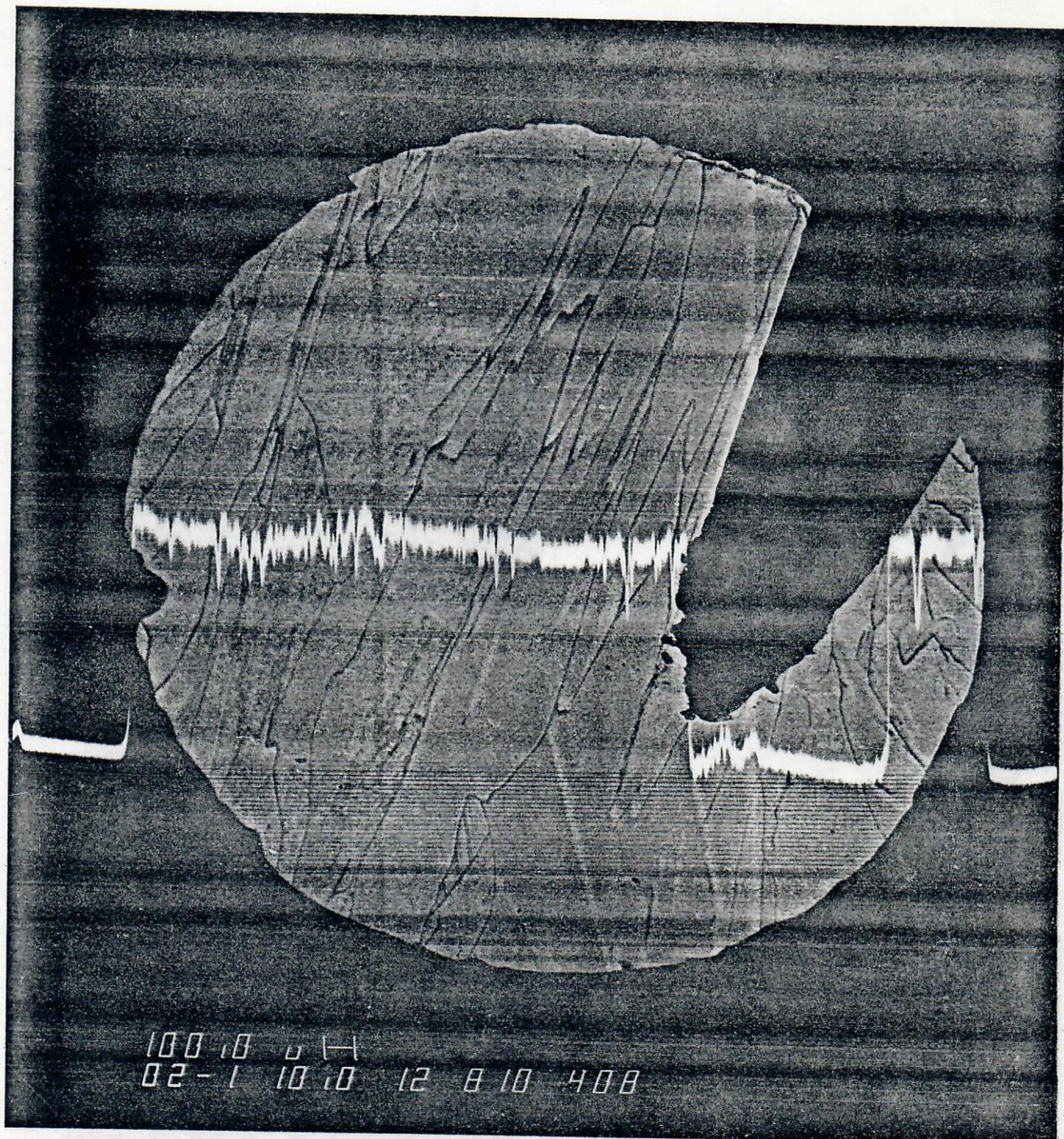
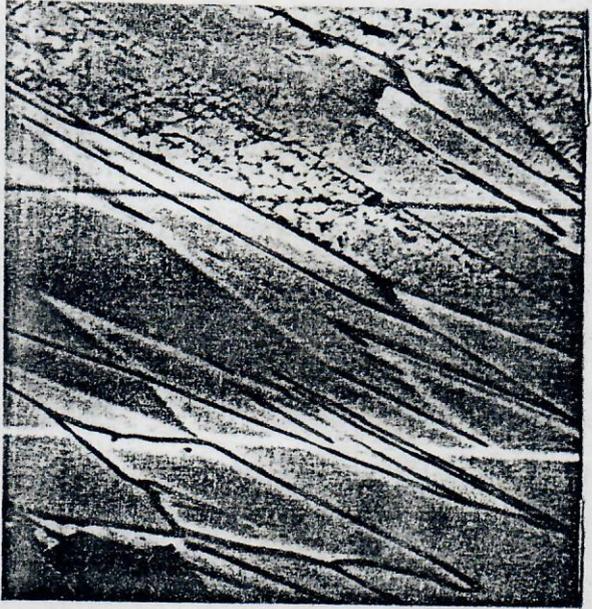
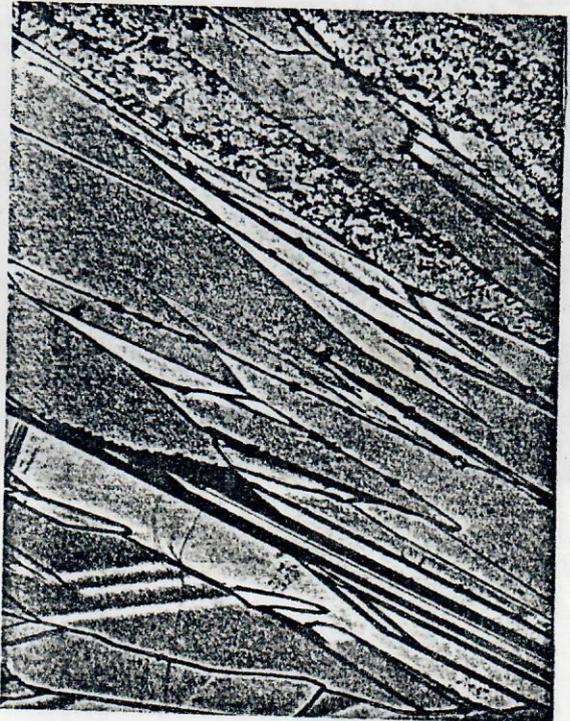


Bild 22 : EBIC-Bild einer mit 6cm/min gezogenen Probe



a.) EBIC



b.) Ätzung

0,2 mm

Bild 23 : Vergleich der EBIC-Aufnahme a.) mit der Ätzung b.) an der gleichen Probenstelle