

УДК 621.382.2

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ РОСТА МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВОВ ВИСМУТ – СУРЬМА МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В. Т. Плаксий<sup>1</sup>, А. В. Архипов<sup>1</sup>, А. С. Тищенко<sup>1</sup>, Т. И. Камышанова<sup>1</sup>  
Э. Д. Прохоров<sup>2</sup>, А. В. Дядченко<sup>2</sup>, Д. П. Чуешков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт радиофизики и электроники им. А.Я. Усикова НАН Украины  
Харьков, 61085, ул. Ак. Проскуры 12; тел. (057)720-33-08

<sup>2</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина  
Харьков, 61077, пл.Свободы, 4; тел. (057)705-12-62

Поступила в редакцию 15 мая 2011 г.

Рассматривается проблема выращивания совершенных монокристаллов сплавов висмут-сурьма с равномерным распределением атомов Sb по кристаллу методом зонной перекристаллизации. Получено выражение для градиента температуры в расплаве и распределение температуры в любой точке фронта кристаллизации. Оценена величина максимальной скорости роста монокристаллов BiSb и сделан вывод о необходимости их роста со скоростью не более 1 мм/час, при которой не происходит концентрационного переохлаждения, ведущего к неоднородной или дендритной структуре. Показано, что для раствора данного состава (при  $\Delta T = \text{const}$ ) переохлаждения можно избежать либо увеличением градиента температуры в жидкой фазе, либо уменьшением скорости роста.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** совершенные монокристаллы, зонная перекристаллизация, градиент температуры

Розглядається проблема вирощування досконалих монокристалів сплавів вісмут-сурьма з рівномірним розподілом атомів Sb по кристалу методом зонної перекристалізації. Отримано вираз для градієнту температури в розплаві та розподіл температури для будь-якої точки розплаву. Зроблена оцінка максимальної швидкості росту досконалих монокристалів BiSb і зроблений висновок про необхідність їх росту зі швидкістю не більшою 1мм/год, при якій не відбувається концентраційного переохолодження, котре веде до неоднорідної або дендритної структури.

Показано, що для розчину даного складу (при  $\Delta T = \text{const}$ ) переохолодження можна уникнути підвищенням градієнту температури в рідкій фазі або зменшенням швидкості росту.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** досконали монокристали, зонна перекристалізація, градієнт температури.

The problem of growing of perfect bismuth-antimony monocrystals having of a uniform distribution of Sb atoms through the crystal by help floating-zone refining method is considered. The expression for temperature gradient in melt and temperature distribution for any melt point have been obtained.

The monocrystals growing maximal velocity have been estimated. The growing velocity must be lower then 1 mm per hour was showed. It is velocity not lead to concentration overcooling and arising inhomogeneous dendrite structure.

For solution with certain composition ( at  $\Delta T = \text{const}$ ) overcooling may be eliminated by either increasing of temperature gradient in liquid faze or decreasing growing velocity are showed.

**KEYWORD:** perfect crystal, zone overcrystallization, temperature gradient.

### ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы сплавов висмут-сурьма используются в качестве детекторов СВЧ излучения [1,2] и качество их должно быть высоким. Как известно, для получения совершенных гомогенных монокристаллов висмут-сурьма методом зонной перекристаллизации необходимо выполнение таких условий, как отсутствие концентрационного переохлаждения в жидкой фазе, возникающего у фронта кристаллизации, больших локальных неоднородностей распределения Sb в сплаве и равномерное распределение атомов Sb вдоль слитка монокристалла висмут-сурьма.

Для получения совершенных гомогенных монокристаллов висмут-сурьма необходимо устранить концентрационное переохлаждение в жидкой фазе, создающееся у фронта кристаллизации.

Оценим величину максимальной скорости роста монокристаллов BiSb методом зонной перекристаллизации, при которой возможно получение совершенных монокристаллов.

Как уже отмечалось, большие расхождения в значениях параметров сплавов BiSb, могут в основном объясняться несовершенством кристаллической структуры применявшихся в исследованиях образцов.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

При выращивании совершенных монокристаллов необходимо обеспечить оптимальные условия, удовлетворяющие требованию гомогенности. Выращивать однородные монокристаллы BiSb из твердого

раствора довольно трудно из-за большого коэффициента сегрегации или коэффициента распределения сурьмы в висмуте и малой скорости диффузии компонентов. При конечной скорости кристаллизации оба эти фактора могут вызывать концентрационное переохлаждение, которое ведёт к неоднородной или дендритной структуре. Переохлаждение вызывается перераспределением примесей, которое происходит на границе раздела между расплавом и кристаллом, и связано с изменением состава расплава. Если некоторая часть затвердевшего полуметалла находится в равновесии со своим расплавом, то концентрацию примесей в твёрдой и жидкой фазах можно изобразить схемой, приведённой на рис.1(а, б).

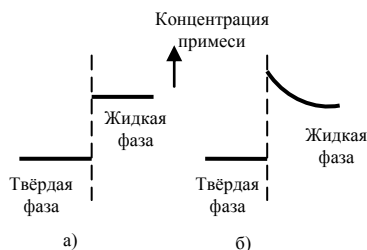


Рис. 1. Распределение концентрации примеси Sb в сплаве BiSb

Но если поверхность раздела движется с конечной скоростью, то процессы диффузии в твёрдой и жидких фазах не будут успевать завершаться, вследствие чего концентрация примесей в расплаве вблизи поверхности раздела будет возрастать, так как примеси, накапливающиеся у поверхности раздела, не будут успевать диффундировать в толщу расплава. Распределение примесей в этом случае, характеризующееся градиентом концентрации, направленным в сторону от поверхности раздела, представлено на рис.1(а). Так как содержание примесей в расплаве, прилегающем к границе раздела, повышается, равновесная температура ликвидуса в этой области должна понижаться, а график зависимости равновесной температуры ликвидуса от расстояния до поверхности раздела внутрь расплава приобретает вид, показанный на рис.1(б). Если действительный градиент температуры в расплаве таков, как это показано на графике рис.2 прямой линией, то на расстоянии  $l$  от поверхности раздела расплав должен находиться при температуре, ниже температуры ликвидуса (концентрационное переохлаждение).

Кристалл может теперь выполнять роль зародыша, который вызовет самопроизвольное затвердевание переохлажденного расплава, стремясь устранить переохлаждение.

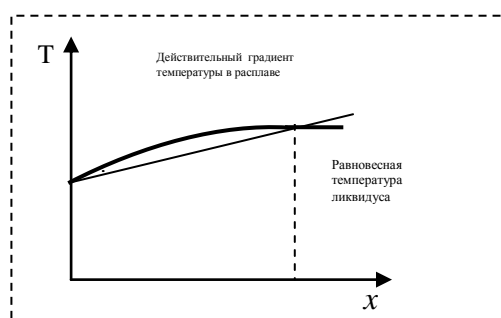


Рис. 2. Зависимость  $T = f(x)$

Если поверхность раздела была плоской, то теперь на ней появится ряд выступов, и в дальнейшем при движении расплавленной зоны возникает блочная или дендритная структура и, соответственно, концентрационная микронеоднородность распределения примеси в сплаве.

Затруднения, возникающие при выращивании монокристаллов методом зонной плавки [1,2], приводят к выводу о необходимости их роста со скоростью не более 1 мм/час. Рассмотрим, как должны выполняться эти условия. Для затвердевающей поверхности раздела, движущейся с конечной скоростью и отталкивающей примеси в расплав, примеси в расплаве распределяются равномерно только при очень сильном перемешивании расплава. Перемешивание благодаря естественной концентрации играет сколько-нибудь значительную роль только при очень малых скоростях перемещения поверхности раздела. Следовательно, в перемешиваемом расплаве должно происходить накопление примесей в области, прилегающей к границе раздела. Можно рассчитать перераспределение примесей, которое

происходит во время направленного затвердевания, приняв, что примеси переходят из области, прилегающей к поверхности раздела, в толщу расплава путём диффузии в направлении существующего градиента концентрации.

Концентрация примеси в первой порции затвердевающего материала будет  $K C_0$ , где  $K$  – коэффициент распределения сурьмы в висмуте, а  $C_0$  – исходная концентрация примеси в расплаве. По мере движения поверхности раздела кристалл-расплав концентрация примеси в твёрдой фазе  $C_s$  повышается, потому что повышается концентрация её в жидкой фазе в непосредственной близости у поверхности раздела. Величина  $C_s$  возрастает до тех пор, пока скорость отталкивания примесей твёрдой фазой у поверхности раздела не сравняется со скоростью диффузии примесей из этой области в толщу расплава. Уравнение диффузии в установившемся состоянии в координатной системе, начало которой лежит на поверхности раздела, для одномерного случая можно записать следующим образом:

$$\frac{d^2 C}{dx^2} + \frac{V_c}{D} \frac{dC}{dx} = 0, \tag{1}$$

где  $C$  – концентрация примеси (в нашем случае концентрация  $Sb$  в сплаве  $BiSb$ ),  $D$  – коэффициент диффузии сурьмы в висмуте,  $V_c$  – скорость движения расплавленной зоны, при этом

$$V_c \leq \frac{D}{\Delta T} G, \tag{2}$$

где  $G$  – градиент температуры впереди границы раздела.

Равновесная концентрация примеси в расплаве у границы раздела при отсутствии перемешивания равна  $C_0 / \kappa$ , т.е. концентрация примеси в твёрдой фазе  $C_s$  равна  $C_0$ . Если  $C_s < C_0$  потоки растворённой примеси в системе не будут уравновешены, причём избыток примеси будет восстанавливать концентрацию примеси у границы раздела, пока она не сравняется с величиной  $C_0 / \kappa$ . Если же  $C_s > C_0$ , то твёрдая фаза должна поглощать большее количество примеси, которое поступает из толщи расплава, а концентрация в расплаве у поверхности раздела, следовательно, снизится до  $C_0 / \kappa$ .

Запишем отсюда граничные условия для уравнения:

$$\begin{aligned} C_L &= C_0 \text{ при } x \rightarrow \infty, \\ C_L &= C_0 / \kappa \text{ при } x \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Здесь  $C_L$  есть концентрация сурьмы в расплаве на расстоянии  $x$  от поверхности раздела.

Введём замену переменных в уравнении

$$\frac{dC}{dX} = \lambda.$$

Тогда характеристическое уравнение будет иметь вид:

$$\lambda^2 + \frac{V_c}{D} \lambda = 0.$$

Его решением будут

$$\lambda_1 = 0 \text{ и } \lambda_2 = -\frac{V_c}{D}.$$

И, наконец, общее решение будет иметь вид:

$$C_L = A_1 + A_2 e^{-\frac{V_c x}{D}}.$$

Используя граничные условия, определяем  $A_1$  и  $A_2$ :

$$\begin{aligned} x = \infty, \quad C_L &= A_1 = C_0, \\ x = 0, \quad C_L &= C_0 + A_2 = \frac{C_0}{\kappa}, \\ A_2 &= \frac{C_0}{\kappa} - C_0 = C_0 \left( \frac{1 - \kappa}{\kappa} \right). \end{aligned}$$

Подставляя полученные значения  $A_1$  и  $A_2$  в общее решение, получаем распределение концентрации в расплаве в области установившегося состояния

$$C_L = C_0 \left[ 1 + \frac{1 - \kappa}{\kappa} \exp\left(-\frac{V_c x}{D}\right) \right], \tag{3}$$

где  $k$  – равновесный коэффициент распределения сурьмы в висмуте.

Равновесную температуру плавления при концентрации примеси в расплаве  $C_L$  можно определить из выражения

$$T = T_0 - mC_L, \quad (4)$$

где  $m$  – угловой коэффициент линии ликвидуса (считается постоянным),

$T_0$  – температура плавления чистого висмута.

Объединяя выражения (3) и (4), получаем:

$$T = T_0 - mC_0 \left[ 1 + \frac{1-k}{k} \exp\left(-\frac{V_c}{D}x\right) \right]. \quad (5)$$

Это выражение описывает равновесную температуру в любой точке фронта кристаллизации.

Температура в любой точке  $x$  связывается с градиентом температуры  $G$  впереди границы раздела (который предполагается линейным и положительным) уравнением:

$$T_x = T_0 - m \frac{C_0}{k} + Gx, \quad (6)$$

где разность  $T_0 - m \frac{C_0}{k}$  представляет собой температуру на поверхности раздела  $T > T_x$  для всех значений  $x$  вплоть до точки  $x=l$ , когда  $T = T_x$ . Из уравнений (5) и (6) находим, что  $l$  определяется соотношением:

$$1 - \exp\left(-\frac{V_c}{D}l\right) = \frac{G}{mC_0} \frac{1-k}{k} l. \quad (7)$$

Концентрационное переохлаждение можно представить, если градиент температуры в расплаве будет иметь такой же наклон, как и касательная к кривой температуры ликвидуса в точке  $x=l$  (на поверхности раздела). Дифференцируя уравнение (5) по  $x$  для  $dT/dx$  (равновесный градиент температуры в любой точке  $x$ ), получаем соотношение:

$$\frac{dT}{dx} = mC_0 \frac{1-k}{k} \frac{V_c}{D} \exp\left(-\frac{V_c}{D}x\right). \quad (8)$$

Концентрационное переохлаждение невозможно в том случае, если выражение (8) равно или меньше  $G$  при  $x=0$ , т.е.

$$G \geq mC_0 \frac{1-k}{k} \frac{V_c}{D}. \quad (9)$$

Определение  $m$  по диаграмме состояний для разбавленных сплавов представляет определенную трудность, поэтому, считая наклон линии ликвидуса постоянным (что справедливо для разбавленных растворов), условие (9) можно заменить эквивалентным и более простым:

$$V_c \leq \frac{D}{\Delta T} G, \quad (10)$$

где  $\Delta T$  – разность температуры ликвидуса и солидуса для данной концентрации сурьмы в висмуте.

### ВЫВОДЫ

Показано, что для раствора данного состава (при  $\Delta T = \text{const}$ ) переохлаждения можно избежать либо увеличением градиента температуры в жидкой фазе  $G$ , либо уменьшением скорости роста  $V_c$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.Т. Плакий, В.М. Светличный. Электрофизические свойства полуметаллов // Учебное пособие. – ХГУ, 1980. – 90 с.
2. В.Т. Плакий, А.В. Архипов, Э.Д. Прохоров, А.В. Дядченко, Д.П. Чуешков. Детектор КВЧ – диапазона на основе полуметалла  $Bi_{1-x}Sb_x$  // Материалы 17-ой Международной Крымской конференции «СВЧ техника и телекоммуникационные технологии», Севастополь. – 2007. С. 93-94.