

KONCENTRÁCIA PRÍMESÍ V KRYŠTÁLI PRIPRAVENOM ZONÁLNOU TAVBOU PRI ZNEČISTENÍ LEN PRVEJ ZÓNY

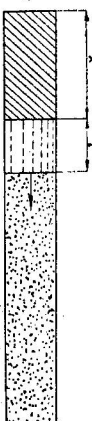
JULIUS KREMPÁSKÝ
Katedra fyziky SVŠT v Bratislave

VENOVANÉ
K 50. NARODENINÁM AKADEMICA DIONÝZA ILKOVIČA

Úvod

V experimentálnom štúdiu a v technickej praxi majú veľký význam vzorky materiálu so známym obsahom prímеси. Koncentrácia prímеси a jej rozloženie vo vzorke určujú v podstatnej miere jej elektrické vlastnosti. Jednou z pohodlných metód výroby takých kryštálov so známym rozložením koncentrácie je metóda tavenia postupujúcimi zónami, resp. zonálna tavba.

Prít základného materiálu (germáňa, kreníka a pod.) znečistený príslušnou prímесou sa pretaví tak, že sa oblasť roztaveného materiálu šírky l (obr. 1) premiestňuje celým prútom, a to buď posunovaním ohrevnjej piecky, alebo posunovaním samej vzorky. V samej vzorke vzniká prítom rozloženie koncentrácie, ktoré je okrem iných faktorov určené charakterom znečistenia pred tavením. Rozloženie koncentrácie vo vzorke v prípade, že pred tavením bola vzorka homogénne znečistená, vypočítal Pfann. Na základe približnej metódy navrhutej Hammingom vypočítal aj rozloženie koncentrácie vo vzorke po n -násobnom pretavení. Lord vypočítal tieto koncentrácie presne a ukázal na odchýlky od približných hodnôt.



Obr. 1.

Pfann v spomínanej práci ukázal, že lepšie výsledky (homogénnejšie znečistená vzorka) možno dosiahnuť tým, že sa dá prímес iba do roztavenej prvej zóny, kým ostatná časť vzorky má byť podľa možnosti neznečistená. Vypočítal aj to, aké bude rozloženie koncentrácie po prvej tavbe. Úlohou článku je vypočítať toto rozloženie po ľubovoľnom počte tavieb.

Fyzikálne základy

V pevnej a roztavenej časti vzorky tavenej metódou zonálnej tavby sú koncentrácie nečistoty pôvodne homogénnej vzorky všeobecne rôzne. Sú určené tzv. *konštantou segregácie*, ktorá je definovaná vzťahom

$$k = \frac{C(x)}{C_L(x)}, \quad (1)$$

kde $C(x)$ je koncentrácia vo vykryštalizovanej časti v bode x a $C_L(x)$ koncentrácia prímеси v kvapalnej časti vzorky, z ktorej sa vytvorila tvrdá časť v bode x . Podľa Burtoa, Prima a Slichtera závisť konštanty segregácie zložitým spôsobom od rýchlosti rastu kryštálu, od konštanty difúzie, prípadne od iných faktorov. Riešiť vytýčený problém s uvažovaním tejto závislosti viedlo by k neobyčajne zložitým výsledkom. Budeme preto predpokladať pri tavení také fyzikálne okolnosti, aby sme konštantu segregácie mohli pokladať za konštantnú. Na rýchlosť posúvania zóny budeme klasť tieto podmienky:

- a) aby bola pri tavení konštantná,
- b) aby bola také veľká, aby nedochádzalo v stvrdnutej časti k znateľným atomárnym presunom,
- c) aby bola také malá, aby nenastalo porušenie rovnomernej koncentrácie v kvapalnej zóne charakteristickej pre rovnováhu.

Hodnoty konštant segregácie sú ako > 1 tak aj < 1 . V prvom prípade sa atómy prímеси väčšou mierou sťahujú z roztavenej zóny do pevnej fázy, v druhom prípade sa naopak pevná fáza obohudňuje a atómy nečistoty sa sťahujú na druhý koniec vzorky. V oboch prípadoch sa časť vzorky očisťuje od prímеси, preto sa zonálna tavba používa často ako veľmi efektívna metóda na čistenie materiálu od prímеси.

Hodnoty rovnovážnych konštant segregácie charakterizujúcich chovanie sa niektorých prvkov v germánii podľa meraní viacerých autorov sú v tab. 1.

Tabuľka 1

Prvok	Konštantá	Prvok	Konštantá	Prvok	Konštantá
P	0,12	Al	0,10	Ag	10^{-4}
As	0,04	Ga	0,10	Au	$3 \cdot 10^{-5}$
Sb	0,03	In	0,001	Ni	$5 \cdot 10^{-5}$
Bi	$4 \cdot 10^{-5}$	Tl	$4 \cdot 10^{-5}$	Zn	0,01
B	1	Cu	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Co	10^{-5}

Koncentrácia po niekoľkonásobnom pretavení

Majme vzorku prierezu q , ktorou prechádza rozravená zóna dĺžky l . Do prvej roztavenej zóny nasypeme nečistotu o koncentracii C_0 . Ostatná časť vzorky nech je čistá.

Podľa definície (1) je koncentrácia prímеси práve vykryštalizovanej časti vzorky po n -tej tavbe rovná

$$C_n(x) = kC_{nL}(x),$$

$$dC_n(x) = k dC_{nL}(x), \quad (2)$$

kde dC_{nL} značí prírastok koncentrácie v rozlavenej zóne pri posunutí o dx . Množstvo prímеси, ktoré pri tomto posunutí odišlo z rozlavenej zóny do pevnej fázy, je zrejme

$$dP = C_n(x)q dx$$

a množstvo prímеси, ktoré sa rozladením elementu objemu na mieste $x + l$ dostalo do zóny, bude podobne

$$dP' = C_{n-1}(x + l)q dx.$$

Prírastok koncentrácie v rozlavenej zóne bude teda

$$dC_{nL}(x) = \frac{dP' - dP}{ql} = \frac{[C_{n-1}(x + l) - C_n(x)]}{l} dx.$$

Ak to dosadíme do rovnice (2), dostaneme pre výpočet koncentracii C_n systém diferenciálnych rovníc

$$\frac{dC_n}{dx} + \frac{k}{l} C_n = \frac{k}{l} C_{n-1}(x + l), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

Skusíme riešenie v tvare

$$C_n = e^{-\frac{k}{l}x} f_n(x), \quad (4)$$

t. j.

$$C_{n-1}(x + l) = e^{-\frac{k}{l}(x+l)} f_{n-1}(x + l).$$

Dosadením týchto vzťahov do rovnice (3) dostaneme

$$\frac{df_n}{dx} = \frac{k}{l} e^{-\frac{k}{l}(x+l)} f_{n-1}(x + l), \quad (5)$$

z čoho

$$f_n = \frac{k}{l} e^{-\frac{k}{l}x} \int f_{n-1}(x + l) dx, \quad (6)$$

Pri prvom tavení je $C_0(x+l) = 0$, t. j. $f_0(x+l) = 0$. Po prvom pretavení bude teda koncentrácia vo vzorke daná vzorcom

$$C_1 = K_1 e^{-\frac{k}{l}x}.$$

Postupným dosadzovaním do rovnice (6) dostávame

$$f_2 = \frac{k}{l} e^{-\frac{k}{l}x} K_1 x + K_2$$

$$f_3 = e^{-2x} K_1 \frac{1}{2!} \left[\frac{kx+l}{l} \right]^2 + e^{-x} K_2 \frac{kx}{l} + K_3$$

$$f_n = \sum_{i=1}^n K_i e^{-(n-i)k} \frac{1}{(n-i)!} \left\{ \frac{k[x+(n-i-1)l]}{l} \right\}^{n-i} \quad (7)$$

Koncentrácia po n -tom pretavení bude podľa vzťahov (4) a (7) vyjadrená vzorcom

$$C_n = e^{-\frac{k}{l}x} \sum_{i=1}^n K_i e^{-(n-i)k} \frac{1}{(n-i)!} \left\{ \frac{k[x+(n-i-1)l]}{l} \right\}^{n-i} \quad (8)$$

Integračné konštanty K_i určíme z podmienky, že pre $x = 0$ je $C_n(0) = C_n^0$. Zo vzorca (8) plynie, že

$$K_n = C_n^0 - C_n'(0),$$

pričom C_n^0 je koncentrácia na počiatku vzorky a $C_n'(0) = -C_n(0) - K_n$.

Za podmienok uvedených na začiatku sú atómy prímiesi v rozstavenej zóne rozložené homogénne. V rozstavenej prvej zóne vytvorí sa teda koncentrácia rovná strednej hodnote koncentrácie predtým tvrdej zóny, t. j.

$$C_{nL} = \frac{1}{l} \int_0^l C_{n-1}(x) dx.$$

Podľa definície (1) stvrdne počiatok vzorky s koncentráciou

$$C_n^0 = \frac{k}{l} \int_0^l C_{n-1}(x) dx. \quad (10)$$

Upravíme si tento integrál pre pohodlné vyčísľovanie. Je

$$\frac{k}{l} \int_0^l C_{n-1}(x) dx = \frac{k}{l} \int_0^l f_{n-1}(x) e^{-\frac{k}{l}x} dx = |C_{n-1}|_0^l + \int_0^l \frac{d}{dx} C_{n-1} e^{-\frac{k}{l}x} dx.$$

Ak sem dosadíme z rovnice (4) a uvažime, že platí

$$\int_0^l f(x+l) dx = \int_0^{2l} f(x) dx,$$

dostávame

$$C_n^0 = |C_{n-1}|_0^l + |C_{n-2}|_0^{2l} + |C_{n-3}|_0^{3l} + \dots + |C_1|_0^{(n-1)l}.$$

Ak ešte zaviedieme označenie $C_n(ml) = C_n^m$, môžeme predchádzajúci vzorec písať v tvare

$$C_n^0 = \sum_{m=1}^{n-1} (C_m^{n-m-1} - C_m^{n-m}).$$

Vyjadrenie $C_n'(0)$ dostávame podľa definície (9) z rovnice (8). Je

$$C_n'(0) = \sum_{i=1}^{n-1} e^{-(n-i)k} \frac{K_i}{(n-i)!} [(n-i-1)k]^{n-i}.$$

Všeobecne teda môžeme počítať konštanty K_n pomocou vzťahu

$$K_n = \sum_{m=1}^{n-1} \left\{ C_m^{n-m-1} - C_m^{n-m} - e^{-(n-m)k} \frac{K_m}{(n-m)!} [(n-m-1)k]^{n-m} \right\}. \quad (11)$$

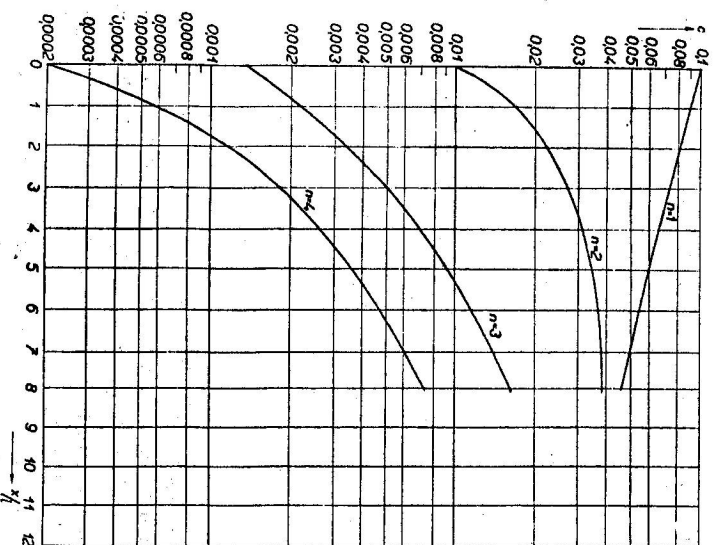
Nakoniec treba pripomenúť, že vzorec (8) neplatí pre poslednú zónu, pretože sa pri kryštalizácii tejto časti vzorky mení dĺžka rozstavenej zóny. Uváženie tejto okolnosti by výpočet nepomerne skomplikovalo. Koncentráciu prímiesi v poslednej zóne po každom pretavení možno zistiť vypočítať pomocou vzorcov, ktoré udal Pfann.

Koncentrácie po prvom až štvrtom pretavení počítané vzorcom (8) pre $k = 0,1$ a $C_0 = 1$ ako funkcie x/l sú v tab. 2.

Tabuľka 2

x/l	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
0	1,000 00. 10 ⁻¹	9,517 00. 10 ⁻³	1,3193. 10 ⁻³	2,0877. 10 ⁻⁴
1	9,048 37. 10 ⁻²	1,679 85. 10 ⁻²	2,3059. 10 ⁻³	5,8137. 10 ⁻⁴
2	8,187 31. 10 ⁻²	2,260 65. 10 ⁻²	3,1728. 10 ⁻³	1,1260. 10 ⁻³
3	7,408 18. 10 ⁻²	2,654 05. 10 ⁻²	5,0611. 10 ⁻³	1,8364. 10 ⁻³
4	6,703 20. 10 ⁻²	3,064 05. 10 ⁻²	7,0157. 10 ⁻³	2,3027. 10 ⁻³
5	6,066 31. 10 ⁻²	3,321 30. 10 ⁻²	9,2192. 10 ⁻³	2,7214. 10 ⁻³
6	5,488 12. 10 ⁻²	3,501 79. 10 ⁻²	1,1312. 10 ⁻²	4,8231. 10 ⁻³
7	4,966 85. 10 ⁻²	3,617 84. 10 ⁻²	1,3832. 10 ⁻²	6,0223. 10 ⁻³
8	4,493 29. 10 ⁻²	3,680 05. 10 ⁻²	1,6259. 10 ⁻²	7,4568. 10 ⁻³

Graficky je priebeh týchto závislostí zachytený na obr. 2. Z grafov vidieť, že so vzrastajúcim počtom pretavení pre $k < 1$ klesá koncentrácia v celej vzorke okrem poslednej zóny, avšak stupňuje sa nehomogenita. Najhomogénnejšia vzorka podľa výpočtov v tab. 2 vzniká po druhom pretavení. V tomto prípade je rozdiel koncentrácie ôsmej zóny a počiatku vzorky 0,027, kým po prvom pretavení je tento rozdiel 0,055.



Obr. 2. Závislosť pomeru koncentrácie po n -tom pretavení k počiatkovej koncentrácii C_n/C_0 od vzdialenosti meranej v dĺžkach zóny.

Na obr. 3 sú nakreslené priebehy koncentrácií v závislosti od x/l po prvom pretavení pre rôzne hodnoty konštanty segregácie. Vidieť, že čím je jej hodnota menšia, tým je vzorka homogénnejšia. Pre $k < 0,01$ má už vzorka takmer rovnakú koncentráciu nečistoty po celej svojej dĺžke, okrem poslednej zóny.

Približný vzorec

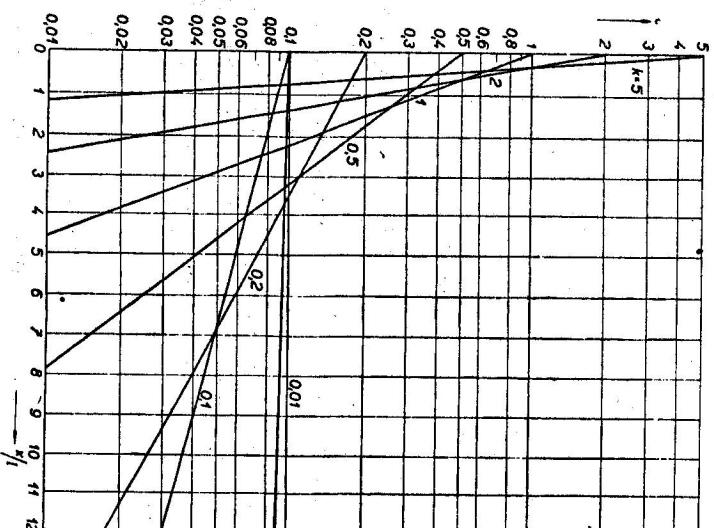
Vzorce (8) a (11) sú pre výpočet pomerne komplikované a zdĺhavé, hoci sa vyšisľovanie deje elementárnymi matematickými úkonmi. Vypočítanie kon-

centrácie po n -tom pretavení predpokladá znalosť niektorých koncentrácií po predošlých tavbách.

Pri menšej požadovanej presnosti možno uvedené vzorce previesť na jednoduchší tvar. Z rovnice (11) vyplýva, že sú

$$K_1 = kC_0$$

$$K_2 = kC_0(1 - e^{-k}).$$



Obr. 3. Závislosť pomeru koncentrácie po jednom pretavení k počiatkovej koncentrácii C_1/C_0 od vzdialenosti meranej v dĺžkach zóny pre rôzne hodnoty k .

Ďalším dosadzovaním z rovnice (8) do rovnice (11) ľahko sa možno presvedčiť, že pre $k < 1$ možno K_n aproximovať radmi

$$K_3 = kC_0(1 - e^{-k} - ke^{-2k})$$

$$K_4 = kC_0(1 - e^{-k} - ke^{-2k} - k^2e^{-3k})$$

$$\dots$$

$$K_n = kC_0(1 - e^{-k} - ke^{-2k} - k^2e^{-3k} - \dots - k^{n-2}e^{-(n-1)k}). \quad (12)$$

Odčítaním K_{n-1} od K_n dostaneme pre K_n jednoduchý rekurentný vzorec

$$K_n = K_{n-1} - C_0 k^{n-1} e^{-(n-1)k}. \quad (13)$$

Pre výpočet koncentrácií po n -tom preťavení nezávisle od hodnot koncentrácie po predchádzajúcich ťavbách možno použiť vzorec (12). Ak v ňom geometrický rad spočítame, dostaneme

$$K_n = C_0 \left[1 + k - \frac{(ke^{-k})^{n-1} - 1}{ke^{-k} - 1} \right]. \quad (14)$$

Dosađením tohto výrazu do vzorca (8) dostaneme pre počítanie koncentrácií pomerne jednoduchý približný vzorec

$$C_n = C_0 e^{-\frac{k}{l}x} \sum_{i=1}^n \frac{e^{-(n-i)k}}{(n-i)!} \left[1 + k - \frac{(ke^{-k})^{i-1} - 1}{ke^{-k} - 1} \right] \cdot \left[\frac{kx}{l} + (n-i-1)k \right]^{n-i}. \quad (15)$$

Záver

V práci je odvodený presný a približný vzorec pre výpočet koncentrácie prímesi vo vzorke podrobenej zonálnej ťavbe, ak sa nečistota nasype len do rozľavenej prvej zóny. V porovnaní s metódou, ktorú použil Lord na riešenie problému koncentrácií pri znečistení celej vzorky, má uvedená metóda tú výhodu, že pre výpočet koncentrácie v danom mieste po n -tej ťavbe nepotrebuje poznať koncentrácie v tomto bode pri všetkých predchádzajúcich ťavbách. Nami uvedený spôsob výpočtu možno samozrejme aplikovať aj na prípad ľubovoľného počítateľného znečistenia.

LITERATÚRA

1. Pfann W. G., Trans. AIME 194, 1953, 747—753.
2. Lord N. W., Metals J. 5, 11, sec. 2, 1953, 1531.
3. Burton J. A., Prim R. C., Slichter W. P., J. Chem. Phys. 21, 11, 1953, 1987—1991.
4. Struthers J. D., Buchler, Theurer, Burton, J. Metals 4, 1952, 149.
5. Schumacher E. D., J. Metals 5, 11, 1953, 1428—1429.

Došlo 5. 6. 1956.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ В КРИСТАЛЛЕ ПРИГОТОВЛЕННОМ С ПОМОЩЬЮ ЗОННОГО ПЛАВЛЕНИЯ В СЛУЧАЕ, КОГДА ПРИМЕСЬ НАХОДИТСЯ ТОЛЬКО В ПЕРВОЙ ЗОНЕ

ЮЛИУС КРЕМПАСКИ

Выводы

В статье выведены формулы для концентрации примеси в кристалле приготовленном с помощью зонного плавления с начальной примесью только в первой зоне. Для некоторых случаев ($k=0,1$; $C_0=1$ и $n=1, 2, 3, 4$) концентрации вычислены и графически изображены. Кроме очень сложных формул точного решения даны и приближенные формулы, применимые для быстрого вычисления концентрации даже в случае, когда неизвестны концентрации по предшествующим плавлениям.

DIE KONZENTRATIONEN DES ZUSATZES IN VORBEREITETEN KRISTALLEN MITTELS ZONALEM SCHMELZEN IM FALLE, DASS DIE UNREINIGKEIT NUR IN DER ERSTEN ZONE IST

JULIUS KREMPASKÝ

Zusammenfassung

In dieser Arbeit finden wir Formeln für Konzentrationen der Unreinigkeit in vorbereiteten Kristallen mittels zonalem Schmelzen im Falle des Auftretens der Unreinigkeit nur in der ersten Zone. Bei manchen Fällen ($k=0,1$, $C_0=1$ und $n=1, 2, 3, 4$) sind Konzentrationen numeriert und grafisch bezeichnet. Außer den komplizierten Formeln der genauen Lösungen sind auch hoch ungefähre Formeln angeführt fürs rasche Ausrechnen der Konzentrationen ohne genaues Wissen der Konzentrationen nach vorläufigem Schmelzen.