

УДК 621.315.592.3

Є.І. Слинько¹, В.М. Водоп'янов¹, А.П. Бахтінов¹, В.І. Іванов¹,
В.Є. Слинько¹, W. Dobrowolski², V. Domukhowski²¹Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України,
вул. І. Вільде 5, 58001, Чернівці, Україна²Institute of Physics, Polish Academy of Sciences,
al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

ВПЛИВ ГРАДІЄНТНОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА РОЗПОДІЛ Mn У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$, ВИРОЩЕНИХ МЕТОДОМ БРІДЖМЕНА

Є Слинько Є.І., Водоп'янов В.М., Бахтінов А.П., Іванов В.І., Слинько В.Є.,
Dobrowolski W., Domukhowski V., 2012

E.I. Slynko, V.M. Vodopyanov, A.P. Bakhtinov, V.I. Ivanov,
V.E. Slynko, W. Dobrowolski, V. Domukhowski

EFFECT OF GRADIENT MAGNETIC FIELD ON DISTRIBUTION OF Mn IN SOLID SOLUTIONS $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ GROWN BY THE BRIDGMAN METHOD

© Slynko E.I., Vodopyanov V.M., Bakhtinov A.P., Ivanov V.I., Slynko V.E., Dobrowolski W.,
Domukhowski V., 2012

Експериментально доведено вплив градієнтного магнітного поля на повздовжній розподіл Mn у монокристалах твердих розчинів $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$, вирощених вертикальним методом Бріджмена. Напрямок градієнта змінювався шляхом повертання спеціальних наконечників полюсів магніту. Максимальне відхилення молярного вмісту Mn у злитках однакового складу, вирощених при протилежних напрямках градієнта, становило $\pm 2,45$ молярних %. Селективна дія градієнтного магнітного поля на парамагнітні домішки дозволяє керувати їх вмістом для отримання зразків з необхідними параметрами.

Ключові слова: градієнтне магнітне поле, зона ізодинамічності, метод Бріджмена, тверді розчини, A^4B^6 , висока температура Кюрі, розподіл домішок, рентгенівський флуоресцентний аналіз, рентгенівська дифрактометрія.

The effect of gradient magnetic field on longitudinal distribution of Mn is experimentally proved for single crystals of solid solutions $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ grown by the vertical Bridgman method. Direction of the gradient was changing by turning special tips of the magnet poles. The maximum deviation of molar content of Mn in the same composition ingots grown in opposite gradient directions was $\pm 2,45$ mole %. Selective effect of gradient magnetic field on the paramagnetic impurities allows managing their content to obtain samples with required parameters.

Key words: gradient magnetic field, isodynamic zone, Bridgman method, solid solutions, A^4B^6 , high Curie temperature, distribution of impurities, X-ray fluorescence analysis, X-ray diffractometry.

Постановка проблеми

Сучасна спінова електроніка для свого розвитку потребує матеріалів з високою (вище від кімнатної) температурою магнітного впорядкування і одночасно високою рухливістю носіїв заряду. Для виконання цих вимог найпридатнішими є напівпровідники з домішками перехідних і рідкісноземельних елементів, тому що порівняно з металами напівпровідники мають значно більшу

рухливості носіїв. Висока температура Кюрі досягається в них при рівні легування $\sim 5 \div 10$ ат.%. На жаль, в більшості напівпровідників розчинність обох вказаних типів домішок не перевищує 1 ат.%. Для напівпровідників групи A^4B^6 найбільшу розчинність має Mn, який утворює неперервний ряд твердих розчинів GeTe-MnTe. Тому для експериментів було обрано саме GeTe, який до того ж має високу концентрацію вільних носіїв ($10^{20} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Проте методика вирощування, запропонована в цій роботі, придатна й для інших домішок з незаповненими електронними оболонками.

Добре відомо, що під час вирощування кристалів з розплаву спостерігається неоднорідність розподілу легуючих домішок вздовж злитків [1]. Це пов'язано з багатьма факторами, зокрема, з турбулентністю у розплаві поблизу фронту кристалізації, яка виникає внаслідок конвекції в полі тяжіння за наявності градієнта температур, необхідного для кристалізації. Свого часу, у зв'язку з розвитком космічної техніки було запропоновано вирощувати структурно досконалі монокристали в умовах невагомості, де конвекція значно обмежена, а прискорення вільного падіння становить лише $10^{-4} - 10^{-5}$ від прискорення вільного падіння на Землі. Але навіть таке залишкове прискорення не виключає повністю явища конвекції. Порівняння прискорення атомів у розплаві з прискоренням вільного падіння показує, що впливом сили тяжіння на процес кристалізації з розплаву можна було б знехтувати, якби не вирішальне значення гравітації у конвекції.

Для послаблення турбулентності у розплаві на ростову ампулу накладають поперечне або повздовжнє магнітне поле [2], яке може бути постійним або змінним (у часі), з градієнтом чи без. Турбулентність приводить до нестабільності фронту кристалізації, що негативно впливає на структурну досконалість кристалів і однорідність розподілу домішок. Зовнішнє магнітне поле, накладене на рухомий іонізований розплав, уповільнює конвекцію завдяки дії сили Лоренца, штучно збільшуючи його в'язкість, що приводить до послаблення турбулентності. В експериментах з легуваними напівпровідниковими сполуками InSb було показано, що навіть порівняно невелике магнітне поле порядку 1,5 кГс помітно стабілізує умови кристалізації і покращує однорідність розподілу домішок, послаблюючи явище "смугастості" цього розподілу.

Окремий випадок становить розглянуте в цій роботі використання градієнтного магнітного поля, яке виникає між полюсами магніту з косими наконечниками. Оскільки іони перехідних елементів мають магнітний момент, то у разі накладання градієнтного магнітного поля на них діятиме не тільки сила Лоренца, але й додаткова сила F в напрямку градієнта.

На рис. 1 показано напрямок дії цієї сили поблизу фронту кристалізації. Парамагнітні частинки (у цьому разі іони марганцю) втягуються в зону максимальної напруженості магнітного поля і, залежно від напрямку градієнта, можуть або наближатись до фронту кристалізації, або віддалятися від нього.

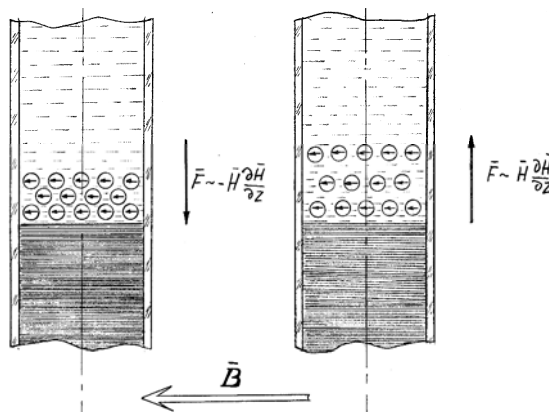


Рис. 1. Вплив вертикального градієнта поперечного магнітного поля на розподіл домішок у розплаві

Величина сили, що діє на іон в градієнтному магнітному полі, описується формулою

$$F = mCH \frac{dH}{dz}, \quad (1)$$

де m – маса іона, C – атомна магнітна сприйнятливість, H – напруженість магнітного поля, dH/dz – градієнт магнітного поля.

Для досягнення максимальних значень сили F в околі фронту кристалізації треба сумістити його з ділянкою, де величина $H \frac{dH}{dz}$ є максимальною. Для косих плоских наконечників – це область, в якій відстань між ними мінімальна. Але у зв'язку з похибкою при визначенні точного положення фронту кристалізації (яка б не давала можливості потрібним способом суміщати температурний і магнітний профілі) ми застосовували наконечники спеціальної форми [3, 4], що створюють на певній ділянці градієнта магнітного поля так звану зону ізодинамічності (рис.3,б, прямокутне виділення на кривій 2). На рис. 2-а показано профіль наконечників, які дають змогу забезпечити практично однакову дію сили на парамагнітні іони на відрізку, довжина якого більша за величину згаданої вище похибки. Зміну напрямку градієнта магнітного поля здійснювали відповідним поворотом наконечників.

Деталі експерименту

Для вирощування монокристалів $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ ми застосували вертикальний метод Бріджмена, в якому використано поперечне магнітне поле з вертикальним градієнтом (рис. 2-б), який створювався наконечниками спеціальної форми, закріпленими на полюсах постійного магніту. У конструкції експериментальної установки було необхідно знайти оптимум між двома конкуруючими розмірами – найменшою віддалю між наконечниками спеціальної форми (для досягнення максимальних значень напруженості магнітного поля) і діаметром ростової печі циліндричної форми (яка повинна поміститися між наконечниками). Для накладання постійного поперечного магнітного поля на ростову ампулу ми застосували постійний магніт з міжполюсною віддаллю 73 мм. Магнітна камера з наконечниками для створення градієнта зменшила цю віддаль до 41 мм. Вільний об'єм печі вміщує кварцову ампулу діаметром 10 мм. Отже, на кожному теплоізолюючому стінку циліндричної вакуумованої печі залишилось менше ніж 15 мм.

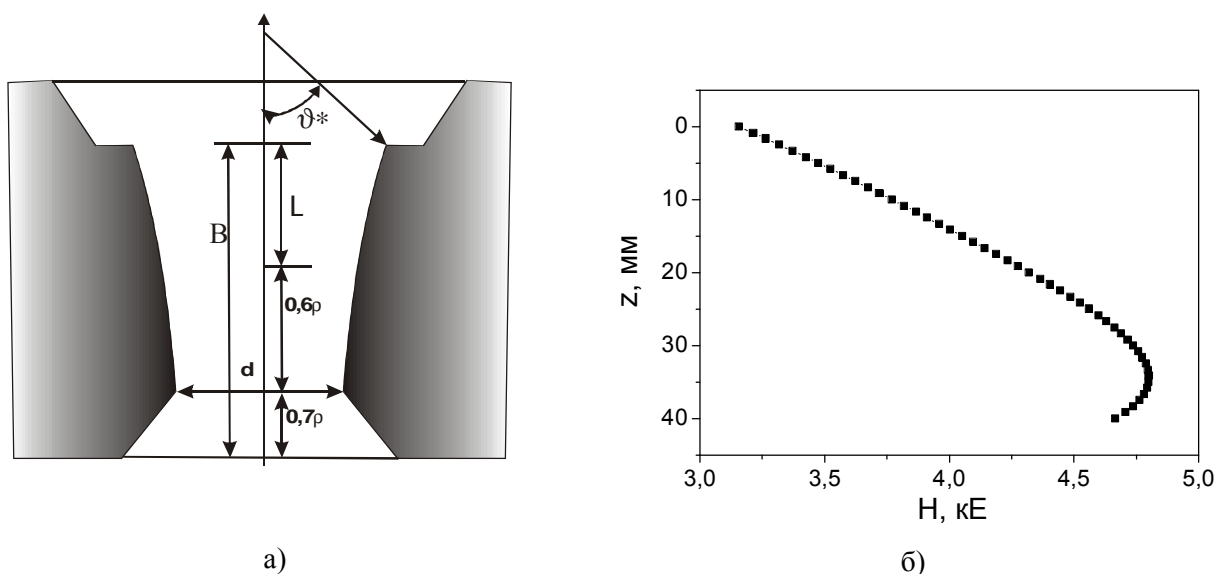


Рис. 2. Форма наконечників магніту, необхідна для створення області ізодинамічності; L, B, d, ρ, φ – розрахункові параметри (а); магнітний профіль наконечників (б)

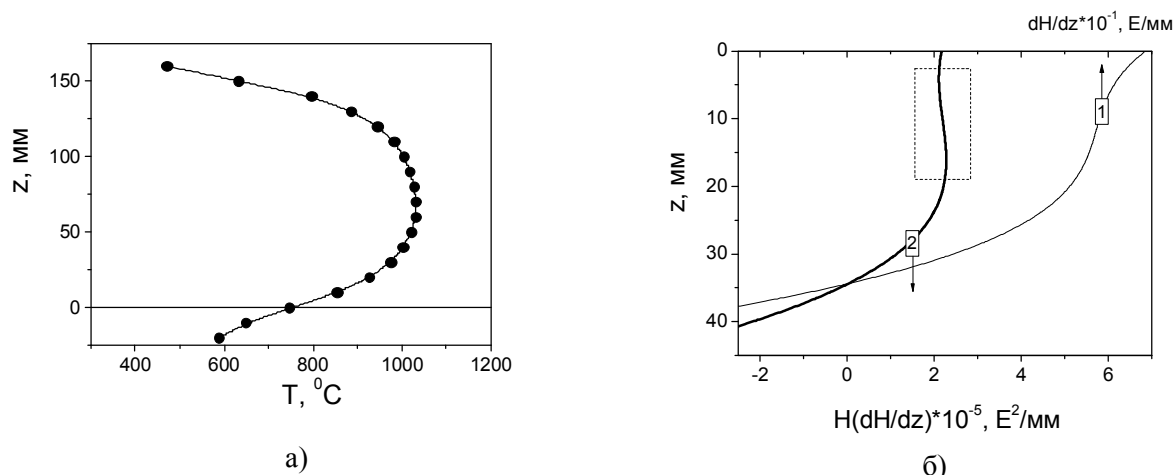


Рис. 3. Температурний профіль ростової печі (а); зона ізодинамічності (крива 2) (б)

Для досягнення необхідної температури 1000°C на полиці температурного профілю ростової печі (рис. 3-а) було використано кругові та циліндричні радіаційні екрани з танталового листа, мінімальна необхідна кількість яких (3 шт.) була розрахована з використанням закону Стефана-Больцмана. Для мінімізації розмірів нагрівач був виготовлений з листового танталу товщиною $0,2$ мм. Після попереднього вакуумування форвакуумним насосом внутрішній об'єм печі відкачувався до рівня $(2\pm 3)\cdot 10^{-5}$ Торр за допомогою магніторозрядного насоса НМД-04 з швидкістю відкачування 400 л/с. Зовнішня стінка печі в робочому режимі нагрівалась до 200°C .

Вирощували кристали з попередньо синтезованих злитків, що дозволило мінімізувати довжину ростової ампули, яка повинна була повністю поміщатись на полиці температурного профілю печі. Температура плавлення матеріалу визначалась з діаграми стану системи GeTe-MnTe . Швидкість руху фронту кристалізації становила приблизно 1 мм/год і обиралась шляхом використання спареного редуктора синхронного двигуна. Технологічний цикл вирощування одного монокристала становив приблизно 60 год.

Експериментальні результати

Розподіл Mn вздовж злитка визначався за допомогою рентгенівського флуоресцентного аналізу (РФА) в Інституті фізики Польської академії наук (ІФ ПАН). Для цього злитки повністю розрізалися на окремі шайби однакової товщини $\sim 1,4$ мм. Вимірювали з обох сторін кожної шайби для підвищення достовірності результатів. Кристаліграфічна якість зразків перевірялась при кімнатній температурі на рентгенівському дифрактометрі Siemens D5000. Отримані результати підтвердили однофазність зразків.

З рис. 4 видно, що в першому випадку, при додатному градієнті магнітного поля (ГМП), концентрація марганцю в початковій частині злитку менша, ніж при від'ємному. У другому випадку, при нульовому градієнті, концентрація приймає проміжні значення. Оскільки площа під кривою розподілу домішки дорівнює кількості домішки у шихті, тобто є константою, то зменшення вмісту марганцю в початковій частині злитка неминуче приводить до його збільшення в кінцевій частині (випадок $\text{grad}H > 0$). І навпаки, збільшення вмісту марганцю в початковій частині злитка приводить до його зменшення в кінцевій частині (третій випадок, $\text{grad}H < 0$). Максимальне відхилення молярного вмісту Mn при накладанні додатного і від'ємного градієнтного магнітного поля становить приблизно $\pm 2,45\text{ат.}\%$ від значень, отриманих при нульовому ГМП.

У випадку $\text{grad}H < 0$ однорідність повздовжнього розподілу домішки у більшій частині злитка ($0,1 < L < 1$) найменша. У випадку $\text{grad}H > 0$ – вона найбільша, що особливо важливо за необхідності одержати максимальну кількість матеріалу із заданою концентрацією домішки.

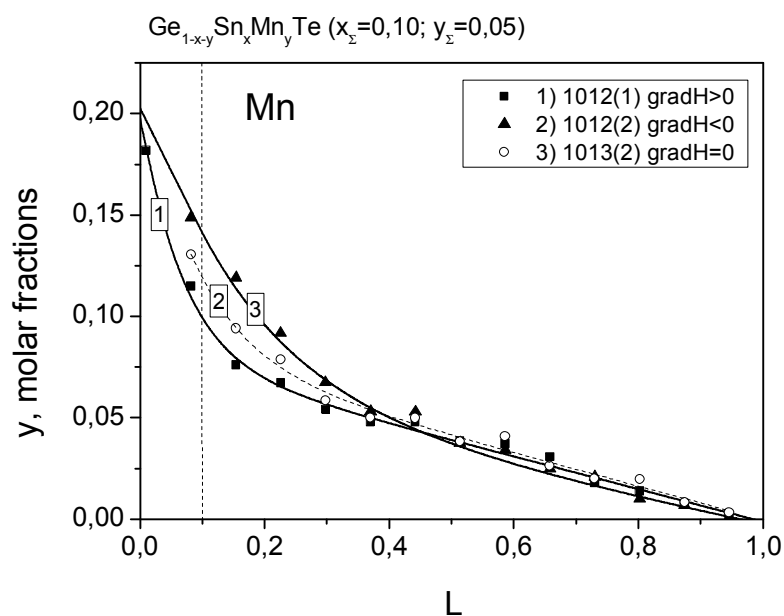


Рис. 4. Розподіл Mn вздовж злитків $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ при додатному, від'ємному і нульовому градієнтах магнітного поля. $L=0$ – початок злитку, $L=1$ – кінець злитку

Змінюючи величину градієнта магнітного поля, можна керувати характером повздовжнього розподілу магнітних домішок у ширших межах, аж до отримання однакової концентрації домішки по всій довжині злитка. Поява надпотужних постійних неодимових магнітів (NdBFe) дозволяє досягти значно більших значень ГМП, а отже, й ефективнішого керування розподілом домішок вздовж злитків.

Обговорення результатів

Зростання кристалів з розплаву визначається процесами теплообміну в околі фронту кристалізації. Результуючий розподіл домішок вздовж злитків, вирощених методом Бріджмена, визначається їхньою концентрацією у в'язкому прошарку поблизу фронту кристалізації під час зростання.

Окрім загального вмісту домішки у шихті, її концентрація у в'язкому прошарку залежить, переважно, від таких параметрів: 1) атомної ваги домішки (порівняно з іншими компонентами розплаву); 2) межі її розчинності в конкретному твердому розчині; 3) температури розплаву (яку вибирають дещо вищою за температуру кристалізації твердого розчину); 4) температурного градієнта на фронті кристалізації і 5) швидкості руху фронту кристалізації. Як було показано раніше [5], всі відзначені домішки розподіляються вздовж злитків за експоненціальним законом. При цьому кривизна експонент тим більша, чим менша розчинність домішки, а вміст домішки в початковій і кінцевій частинах злитка може відрізнятись в десятки разів.

Експериментально встановлено, що залежно від атомної ваги металічної домішки M по відношенню до атомної ваги Te , вона відтісняється або в початок, або в кінець злитка, відповідно змінюючи температуру кристалізації розплаву. Металічні домішки, важчі за телур, відтісняються у початок злитків і умовно позначаються, як “важкі”. Металічні домішки, легші за телур (або “легкі”) відтісняються в кінець злитків.

Згідно з кінетичною моделлю, запропонованою в роботі [5], це явище пов'язане з тим, що при рівних кінетичних енергіях атомів у розплаві катіони “легких” домішок під час зіткнень з протилежно зарядженими аніонами телуру з в'язкого прошарку (що межує з фронтом кристалізації)

розвивають більші швидкості, ніж "важкі", отже, здійснюють більші переміщення вглиб розплаву, що дозволяє їм довше уникати захоплення в'язким прошарком у полі дії кулонівських сил притягування між катіонами і аніонами. Зіткнення катіонів металічної домішки з однойменно зарядженими катіонами металічної підґратки у всіх випадках приводить до відкидання катіонів домішки у розплав. Відношення швидкостей "легкої" і "важкої" домішок після зіткнення визначається з рівності їхніх кінетичних енергій:

$$\frac{m_l v_l^2}{2} = \frac{m_g v_g^2}{2}, \quad (2)$$

де m_l і m_g – відповідно маси "легкої" і "важкої" домішок, а v_l і v_g – їхні швидкості.

Звідси:

$$\frac{v_l}{v_g} = \sqrt{\frac{m_g}{m_l}}. \quad (3)$$

Якщо температура розплаву недостатньо висока, щоб розірвати молекулярні комплекси М-Те, то металічна домішка М розподіляється вздовж злитків у складі цих комплексів, що пояснює аномальний розподіл "легких" домішок (наприклад, Мп в $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) в межах запропонованої моделі, адже атомна вага комплексу М-Те більша за атомну вагу телуру.

При подвійному легуванні "легкою" і "важкою" домішками, одна з яких є магнітною, виникає ситуація, коли, незважаючи на достатньо високу розчинність кожної домішки окремо, не вдається досягти потрібної комбінації їх молярного вмісту лише тому, що вони відтісняються в різних напрямках. Просте збільшення вмісту домішок у наважках приводить до появи сторонніх фаз. У такій ситуації кращого співвідношення вмісту домішок можна досягти, застосувавши градієнтне магнітне поле.

Коли обидві домішки, що відтісняються в різних напрямках, є магнітними (наприклад, Yb і Мп в $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Yb}_y\text{Te}$), дія ГМП, покращуючи однорідність розподілу однієї з них, погіршуватиме однорідність розподілу іншої. Проте і в цьому випадку можливе збільшення вмісту обох домішок у певних частинах злитку, оскільки зміна однорідності повздовжнього розподілу є різною для різних домішок.

Висновки

Експериментально підтверджено, що градієнтне магнітне поле дає змогу керувати повздовжнім розподілом марганцю в злитках $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ і може бути застосоване для отримання матеріалів з необхідною концентрацією магнітних домішок. Максимальна величина відхилення молярного вмісту Мп під дією градієнтного магнітного поля становила $\pm 2,45$ мол.%. Застосування градієнтного магнітного поля при подвійному легуванні "легкою" і "важкою" домішками дозволяє отримувати зразки з потрібними комбінаціями їхнього молярного вмісту.

Дослідна установка для вирощування кристалів у градієнтному магнітному полі створена за сприяння НТЦУ (проект №36).

1. Кургинцев А.Н., Исаенко Л.И., Исаенко В.А. *Распределение примеси при направленной кристаллизации*. – Новосибирск: Наука, 1977. 2. Любимова Т.П., Файзрахманова И.С. *Численное моделирование влияния магнитного поля на процесс выращивания кристаллов вертикальным методом Бриджмена*. // *Вычислительная механика сплошных сред*. – 2008. – Т. 1, № 3. – С. 85–95. 3. Кац М.Я, Стадников А.Г. Гольдин Л.Л., Баранов В.В. *Метод расчета профиля полюсов однозонного магнитного сепаратора*. // *ПЭТ*. – 1964. – №3. – С. 152–157. 4. Иванов Е.В., Иванова Л.И., Зеленцов В.В. *Оптимальная форма полюсных наконечников магнита для измерения восприимчивости методом Фарадея*. // *ПЭТ*. – 1970. – №2. – С. 221–223. 5. Слинько В.Є., Dobrowolski W. *Розподіл домішок перехідних і рідкісноземельних елементів у зливках твердих розчинів на основі A^4B^6 , вирощених методом Бриджмена* // *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. – 2010. – № 681 (Електроніка). – С. 144–150.