

УДК 621.315.592.3

В.Є. Слинко<sup>1</sup>, W. Dobrowolski<sup>2</sup><sup>1</sup>Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України,<sup>2</sup>Institute of Physics, Polish Academy of Sciences,  
Warsaw, Poland

## РОЗПОДІЛ ДОМІШОК ПЕРЕХІДНИХ І РІДКІНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ЗЛИВКАХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ $A^4B^6$ , ВИРОЩЕНИХ МЕТОДОМ БРІДЖМЕНА

© Слинко В.Є., Dobrowolski W., 2010

V.E. Slynko, W. Dobrowolski<sup>2</sup>

## IMPURITY DISTRIBUTION OF THE TRANSITIONAL AND RARE EARTH ELEMENTS IN INGOTS OF SOLID SOLUTIONS ON THE BASE OF $A^4B^6$ , GROWN BY BRIDGMAN METHOD

© Slynko V.E., Dobrowolski W., 2010

Досліджено повздовжній розподіл домішок у нових твердих розчинах телуридів свинцю, олова та германію. Виявлено його експоненційний характер. Встановлено залежність між напрямком розподілу домішки та її атомною вагою. Побудовано якісну модель кристалізації з розплаву, яка пояснює нормальний і аномальний типи розподілу "легких" і "важких" домішок. Запропоновано спосіб отримання прогнозних розподілів домішок шляхом масштабування емпіричних залежностей, отриманих за допомогою рентгенівського флуоресцентного аналізу (РФА).

*Ключові слова:* розподіл домішок, тверді розчини,  $A^4B^6$ , метод Бріджмена, атомна вага, межа розчинності, кристалічна ґратка, рентгенівський флуоресцентний аналіз.

Longitudinal distribution of impurities in new solid solutions of lead, tin and germanium tellurides is investigated. Its exponential character is revealed. Dependence between direction of impurity distribution and its atomic weight is ascertained. A qualitative model of crystallization from a fusion is built, which explains the normal and anomalous distribution types of "easy" and "heavy" impurities. A method for getting of predictive impurities distribution is proposed by up- and down-scaling of empiric dependences, got by means of X-ray analysis.

*Key words:* impurity distribution, solid solutions,  $A^4B^6$ , Bridgman method, atomic weight, crystal lattice, limit of solubility, X-ray analysis.

### Постановка проблеми

Розведені магнітні напівпровідники (РМН) на основі сполук  $A^4B^6$  є перспективними матеріалами для приладів спінової електроніки (спінових транзисторів, вентилів тощо). Це пов'язано зі значно більшим, ніж у металах, коефіцієнтом спінової поляризації носіїв на межах розподілу у відповідних гетероструктурах (до 100% замість 10%). Сьогодні здійснюють інтенсивний пошук нових напівпровідникових сполук для спінової електроніки, які поєднували б достатньо високу рухливість носіїв заряду з високою температурою феромагнітного впорядкування. Тверді розчини телуридів свинцю, олова і германію, леговані домішками перехідних і рідкісноземельних елементів, задовольняють ці умови. Так, у раніше синтезованому твердому розчині  $GeMnEuTe$  температура Кюрі була в чотири рази вищою, ніж у  $GeMnTe$ , при однаковому

вмісті марганцю [1] (160 К замість 40). Цей результат визначив напрямок подальшого технологічного пошуку, який полягав у подвійному легуванні телуридів свинцю, олова та германію перехідними і рідкісноземельними елементами.

Оскільки властивості РМН прямо залежать від ступеня легування, необхідно мати якісну і кількісну інформацію про характер розподілу домішок вздовж зливків. Наявні теоретичні моделі [2, 4–8] описують розподіл домішок лише в елементарних напівпровідниках і деяких бінарних сполуках, наприклад, у *Si*, *Ge*, *GaAs*, *ZnTe* та ін. Але для підрахунку вмісту домішки в заданій точці зливка необхідно знати рівноважний коефіцієнт розподілу, визначення якого потребує попередніх досліджень для кожного конкретного твердого розчину.

Поки що не існує загального виразу, який дозволяв би обчислити молярний вміст довільної домішки в довільній точці зливка твердого розчину  $(M_1)_{1-x-y-z}(M_2)_x(M_3)_y\dots(M_n)_zTe$  для довільних значень стехіометричних коефіцієнтів  $x$ ,  $y$ , ...  $z$ . Тут  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ , ...  $M_n$  – атоми металів, які утворюють металічну підгратку. В нашому випадку, це певні комбінації *Pb*, *Sn*, *Ge* і домішок перехідних (*Mn*, *Cr*) і рідкісноземельних (*Yb*, *Er*, *Sm*, *Eu*) елементів. Зауважимо, що під час побудови кристалічної ґратки всі метали у розплаві якісно є рівноцінними, тому в шихті кожна металічна домішка повинна бути скомпенсована відповідною кількістю телуру (по одному атому телуру на один атом домішки).

Метою роботи було узагальнення численних даних РФА (нагромаджених під час досліджень фізичних властивостей РМН) яке у майбутньому могло би сприяти отриманню загального виразу для розподілу довільних домішок у твердих розчинах на основі вузькощілинних сполук  $A^4B^6$ .

### Деталі експерименту

Оскільки збільшення вмісту домішок *Mn* та *Eu* в *GeMnEuTe* не призвело до подальшого зростання температури Кюрі, був проведений додатковий технологічний пошук. Об'єктом наших досліджень стали *GeSnMnTe*, *PbGeYbTe*, *PbGeEuTe*, *PbMnErTe*, *PbMnSmTe*, *PbMnYbTe*, а також *PbGeCrTe*, в якому вперше у цьому класі твердих розчинів ми спостерігали високотемпературний феромагнетизм з температурою Кюрі  $T_C = 283\text{K}$ .

Всі зливки були вирощені вертикальним методом Бріджмена. Типовий температурний профіль ростової печі наведено на рис. 1.

Наважки вихідних компонентів (*Pb* марки С-0000; *Sn* 0000; *Ge* ГОСТ 16153-80; *Te* "Екстра") здійснювалися на вагах ВЛР-200 з точністю  $\pm 0,00005$  г. Вага компонентів розраховувалась відповідно до стехіометричних коефіцієнтів, які визначають співвідношення компонентів у твердому розчині.

Вакуумовану до  $10^{-5}$  Тор ампулу з шихтою розташовували в ростовій печі на температурній "полиці" так, щоб шихта була повністю розплавлена. Після цього відбувалося повільне (з швидкістю  $\sim 0,5$  мкм/с) переміщення ампули через фронт кристалізації. Температурний градієнт на фронті кристалізації становив  $\sim 35\div 40^\circ\text{C}/\text{см}$ . Після охолодження зливки розрізали на шайби однакової товщини. Визначення вмісту компонент проводилося методом рентгенівського флуоресцентного аналізу з обох сторін кожної шайби з похибкою  $\pm 0,05$  молярних часток.

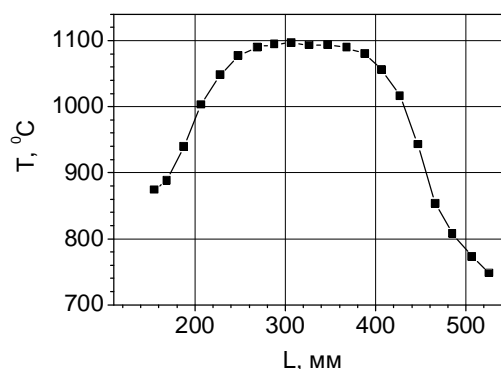


Рис. 1. Температурний профіль ростової печі

### Експериментальні результати та їх обговорення

Було виявлено, що під час вирощування з розплаву методом Бріджмена легуючі домішки розподіляються вздовж зливка по експоненті (рис. 2). Це дозволяло, розрізавши злиток на шайби,

отримувати відразу цілу серію зразків з різним вмістом магнітних домішок. Встановили, що молярний вміст домішок добре описується виразом

$$y(L) = y_0 + c_1 \cdot \exp(\pm L/c_2), \quad (1)$$

де  $L$  – відносна координата шайби (яка змінюється від 0 до 1); а  $c_1$ ,  $c_2$  і  $y_0$  – деякі константи, пов'язані з параметрами компонентів твердого розчину (атомна вага, іонний радіус і заряд, вміст у шихті) і технологічними параметрами під час кристалізації (температура розплаву на "полиці", швидкість руху фронту кристалізації). Горизонтальні лінії на рис. 2 вказують загальний вміст домішки у шихті. Він дорівнює заштрихованій площі під кривими розподілу домішок.

Знак " $\pm$ " під експонентою означає, що домішка відтісняється або в кінець (+), або в початок зливка ("-"). Це означає, що з практичного погляду концентрація домішки у зливку є функцією лише однієї змінної – відносної координати  $L$ . Всі інші параметри, що визначають кристалізацію, входять в константи  $c_1$ ,  $c_2$  і  $y_0$ .

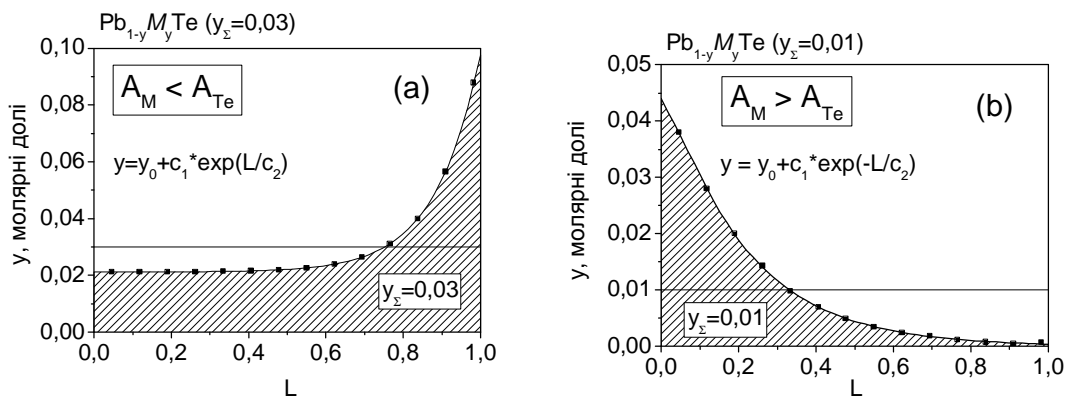


Рис. 2. Залежність характеру розподілу домішки у  $PbTe$  залежно від її атомної ваги:  $M$  – металічна домішка,  $y_{\Sigma}$  – загальна кількість домішки у шихті,  $A_M$  – атомна вага домішки

Було встановлено, що характер розподілу домішок визначається двома основними параметрами: їхньою атомною вагою (як показано в роботі [3]) і температурою розплаву на "полиці", яка звичайно вибирається дещо вищою за температуру плавлення твердого розчину. У твердих розчинах на основі  $PbTe$  і  $SnTe$  всі досліджені домішки, атомна вага яких менша за атомну вагу  $Te$  (так звані "легкі"), відтісняються в кінець зливка (рис. 3). Відповідно, домішки, атомна вага яких більша, ніж у  $Te$  (так звані "важкі"), відтісняються в початок зливка (рис. 4).

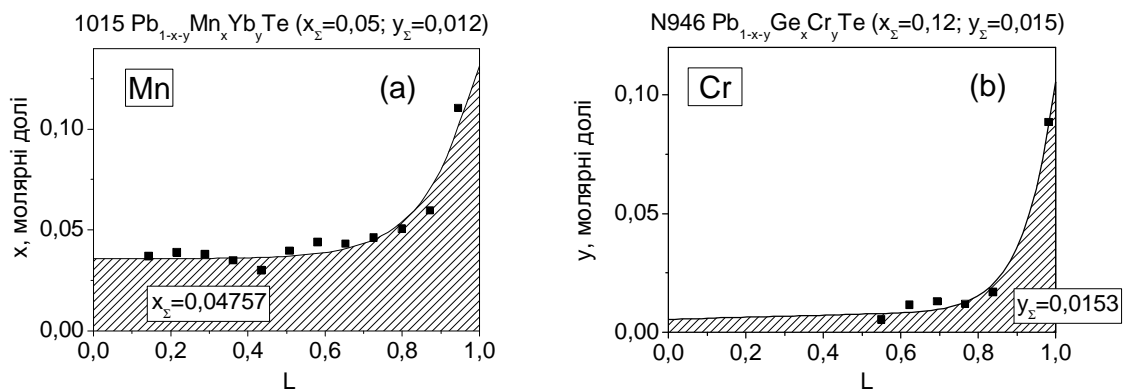


Рис. 3. Розподіл "легких" домішок у твердих розчинах на основі  $PbTe$

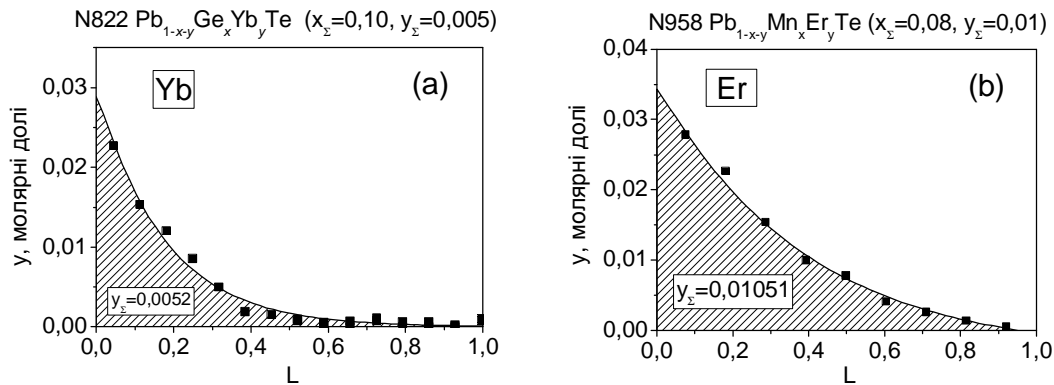


Рис. 4. Розподіл "важких" домішок у твердих розчинах на основі PbTe

У випадку твердих розчинів на основі GeTe домішка Mn відтісняється в початок зливка, тобто поводиться аномально, як "важка" домішка (рис. 5, a). На нашу думку, це пов'язано з тим, що за істотно нижчої, ніж для PbTe, температури розплаву на "полиці" марганець починає утворювати молекулярні комплекси з телуrom, які поводяться, як "важка" домішка.

При цьому домішка Sn в GeTe таких комплексів не утворює, тому відтісняється в кінець зливка (рис. 5, b). Це узгоджується із значно нижчою температурою плавлення (а отже, і утворення молекулярних комплексів) SnTe, ніж MnTe. Розподіл марганцю в GeSnMnTe краще описується сумою двох експонент, що вказує на складніший характер кристалізації в цьому випадку:

$$y(L) = c_1 \cdot \exp(\pm L / c_2) + c_3 \cdot \exp(\pm L / c_4) + y_0, \tag{2}$$

де  $c_1 = -34,82527$ ;  $c_2 = -433,16044$ ;  $c_3 = 0,12105$ ;  $c_4 = 0,06786$ ;  $y_0 = 34,9044$ .

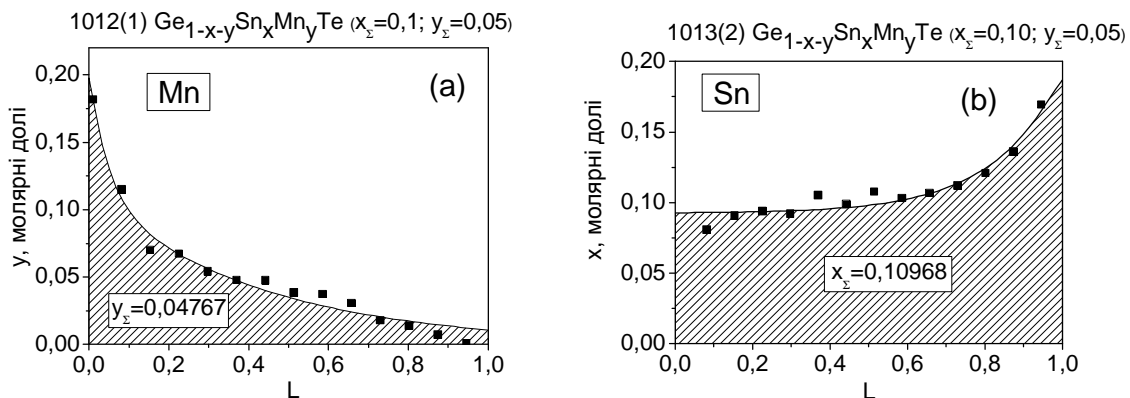


Рис. 5. Нормальний (a) і аномальний (b) розподіли "легких" домішок у твердому розчині на основі GeTe

### Модель кристалізації з розплаву

На рис. 6 наведено модель кристалізації з розплаву, що пояснює відмінність у розподілі домішок залежно від їхньої атомної ваги. Її суть полягає в такому. у такому термодинамічній рівноваги всі атоми розплаву мають однакову середню кінетичну енергію. Характер розподілу домішки у кристалічній ґратці (ділянка 1, рис. 6) визначається характером зіткнень між атомами розплаву (ділянка 3) і в'язким прошарком (ділянка 2). Оскільки зіткнення відбуваються між електрично активними частками, можливі два основних типи зіткнень:

1) зіткнувшись з однойменно зарядженою часткою в'язкого прошарку, атом домішки відкидається в розплав механічними і кулонівськими силами, не утворюючи з нею хімічного зв'язку;

2) зіткнувшись з протилежно зарядженим телуrom, атом домішки або утворює хімічний зв'язок (якщо кулонівські сили тяжіння більші за силу відштовхування після зіткнення), або відкидається в розплав, залежно від атомної ваги домішки.

2-й тип зіткнень робить атомну вагу телура своєрідною "реперною точкою" при визначенні характеру розподілу металічних домішок. Домішки, атомна вага яких менша, ніж у телура, після зіткнення з ним здійснюють більше переміщення в напрямку від фронту кристалізації, тому з більшою імовірністю долають деякий критичний радіус дії кулонівських сил тяжіння ( $r_k$ ), і відтісняються в кінець зливка. "Важка" домішка після зіткнення з телуrom здійснює менше переміщення, і (не вийшовши за межі  $r_k$ ) захоплюються – спочатку в'язким прошарком, а потім кристалічною ґраткою.

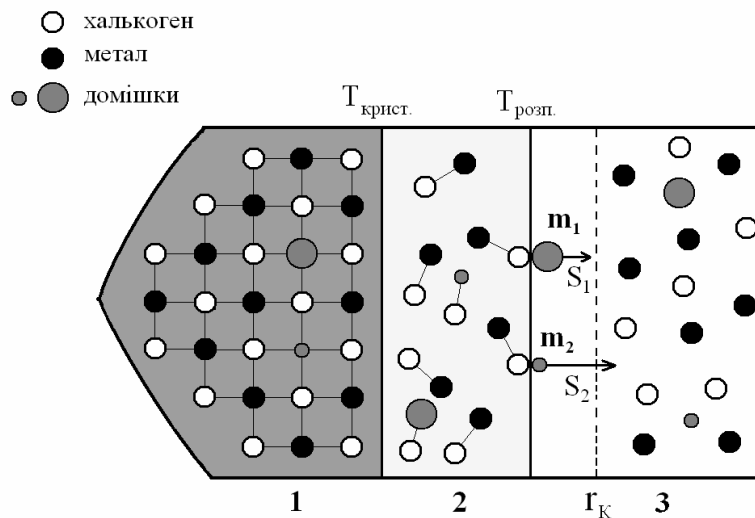


Рис. 6. Модель кристалізації з розплаву:

1 – монокристал; 2 – в'язкий прошарок; 3 – перегрітий розплав;  
 $r_k$  – критичний радіус;  $m_1 > m_2$  – маси домішок;  $S_1 < S_2$  – переміщення

### Побудова прогнозних кривих

Отримані за допомогою РФА експериментальні криві розподілу домішок дозволяють будувати прогнозні криві (за умови збереження технологічних параметрів). Це дає змогу не лише економити час і матеріали, але й оцінювати склад шихти, необхідний для досягнення певного співвідношення концентрацій домішок під час подвійного легування. Суть методу полягає в масштабуванні площі під кривою розподілу і ґрунтується на тому, що площа під кривою розподілу дорівнює її молярному вмісту в шихті. Для твердих розчинів, які утворюють неперервний ряд (таких, як  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , де  $x$  може змінюватися від 0 до 1), цей метод надзвичайно ефективний. Для домішок, що мають межу розчинності, він теж застосовний.

На рис. 7 зображено прогнозні криві розподілу домішки  $Sn$  в  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , отримані масштабуванням емпіричної кривої ( $x_{\Sigma}=0,08$ ), побудованої за даними РФА. Масштабування проводиться множенням ординат емпіричної кривої на відповідний масштабний коефіцієнт, який дорівнює відношенню загальної кількості домішки у прогнозованому зливку до загальної кількості домішки у дослідженому зливку. Загальний вираз має вигляд

$$y(L) = (c_1 \cdot \exp(\pm L/c_2) + y_0) \cdot y_{\Sigma} / y_{\Sigma 0}, \quad (3)$$

де  $L$  – відносна координата шайби;  $y_{\Sigma}$  – загальна кількість домішки в шихті;  $c_1$ ,  $c_2$  і  $y_0$  – деякі константи;  $y_{\Sigma 0}$  – загальна кількість домішки в шихті зливка, за даними якого будують прогноз.

Отримана емпірична формула для визначення молярного вмісту олова у твердому розчині  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  має вигляд

$$x_{Sn}(L) = (0,00114 \cdot \exp(L/0,23611) + 0,06173) \cdot x_{\Sigma} / 0,08 \quad (4)$$

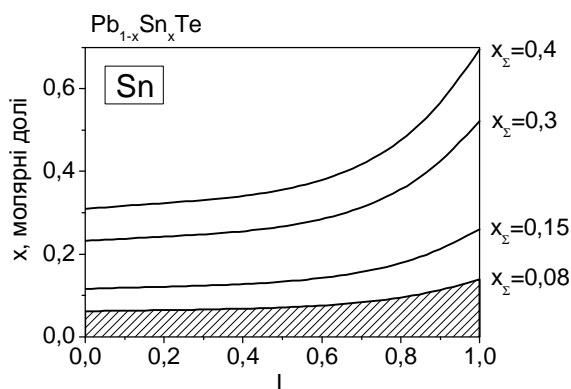


Рис. 7. Побудова прогнозних кривих розподілу домішки олова у PbTe

Коефіцієнти для розрахунку прогнозів розподілу інших домішок наведено в таблиці. Для зручності знак під експонентою у виразі (3) вказується при константі  $c_2$ .

**Коефіцієнти для підстановки в емпіричну формулу**

Домішка	Твердий розчин	$c_1$	$c_2$	$y_0$	$y_{\Sigma 0}$
Mn	PbMnYbTe	0,00002	0,11372	0,03564	0,04757
Cr	PbGeCrTe,	2,9552E-7	0,07848	0,00757	0,0153
Yb	PbGeYbTe	0,02994	- 0,17681	-0,00009	0,0052
Er	PbMnErTe	0,03927	-0,40215	-0,00392	0,01051
Sn	GeSnMnTe	3,22109E-4	0,17447	0,09248	0,10968

Збіг площі під кривою розподілу домішки з її загальним молярним вмістом у шихті є додатковим критерієм оцінки точності РФА. За умови регулярної похибки в роботі вимірювальної установки, отримані криві можна корегувати вказаним вище способом. Значне відхилення кривих розподілу від експоненційної залежності типу (1), як правило, вказує на перевищення межі розчинності домішки.

Варто зауважити, що оскільки під час кристалізації з розплаву переважальне значення має атомна вага компонентів, подібні емпіричні формули можна застосувати для первісної оцінки розподілу домішок з близькою атомною вагою у випадку, коли для них не існує жодної емпіричної кривої. Наприклад, вираз (3) з емпіричними коефіцієнтами для Cr з таблиці був успішно застосований для оцінки розподілу домішки ванадію у  $Pb_{1-x-y}Mn_xV_yTe$ .

На нашу думку, межа розчинності домішки визначається величиною граничної деформації, яку витримує кристалічна ґратка без утворення сторонніх фаз. З цього погляду, нові фізичні властивості, спричинені легуванням твердих розчинів, значною мірою залежать від механічних напруг у кристалічній ґратці (внаслідок різниці іонних радіусів домішки і атомів металічної підґратки). Чим ближче ґратка до переходу в іншу фазу, тим вона чутливіша до зовнішніх чинників, тим вона функціональніша. Цей фактор доцільно враховувати під час вибору легуючих домішок. Ми не виключаємо можливості успішного практичного використання слабко пересичених твердих розчинів з рівномірно розподіленими мікро- або нанорозмірними включеннями сторонніх фаз, утворених домішковими комплексами.

**Висновки**

За даними рентгенівського флуоресцентного аналізу встановлено експоненційний характер розподілу домішок перехідних і рідкісноземельних елементів вздовж зливків твердих розчинів на основі  $A^4B^6$ . Запропоновано модель кристалізації з розплаву, яка пояснює відмінність у розподілі

домішок залежно від їхньої атомної ваги. Наведено приклад побудови прогнозних кривих розподілу домішки шляхом масштабування площі під кривою розподілу.

1. Dobrowolski W., Brodowska B., Arciszewska M., Kuryliszyn-Kudelska I., Domukhovski V., Wojcic M., Slyn'ko V.E., Slyn'ko E.I., Dugaev V.K. *Magnetic Properties of  $Ge_{1-x}Mn_xEu_yTe$  Mixed Crystals* // 28th International Conference on the Physics of Semiconductors. – 2006. – Vienna (Austria), 24–28 July.
2. Курдюмов Г.М., Вольпян А.Е. Исследование процесса очистки веществ направленной кристаллизацией с программированной скоростью // Изв. высших учебных заведений. – 1973. – Т. XVI, № 7: Химия и химическая технология. – С. 991–994.
3. Слинко В.С. Экспоненційний характер розподілу домішок у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$  // Вісн. Львів. ун-ту. Серія фізична. – 2001. – Вип. 34. – С. 291–295.
4. Косьяков В.И., Киргинцев А.Н. Уравнения кривых распределения при направленной кристаллизации с учетом концентрационной зависимости коэффициента распределения // Журн. физ. хим. – 1970. – Т. XLIV, № 7. – С. 1646–1650.
5. Розин К.М., Крейнин О.Л., Шаскольская М.П. Расчет эффективных коэффициентов распределения примесей при выращивании монокристаллов из расплава // Неорганические материалы. – 1971. – Т. VII, № 7. – С. 1105–1109.
6. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Пер. с англ.; Под ред. д-ра техн. наук М.В. Приданцева. – М.: Металлургия, 1968.
7. Киргинцев А.Н., Исаенко Л.И., Исаенко В.А. Распределение примеси при направленной кристаллизации. – Новосибирск: Наука, 1977.
8. Вигдорovich В.Н., Вольпян А.Е., Курдюмов Г.М. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. – М.: Химия, 1976.