

## ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ВИСМУТ–СУРЬМА, ЛЕГИРОВАННЫХ ОЛОВОМ И ТЕЛЛУРОМ

**Б.А. ТАИРОВ, О.И. ИБРАГИМОВА**

*Институт Физики им. академика Г.М.Абдуллаева*

*НАН Азербайджана*

*AZ- 1143, Баку, пр. Г. Джавида 33*

Bismut–sürmə bərk məhlullarının tellur və qalayla bircinsli aşqarlanması üçün onların qidalandırıcı tətbiq etməklə məhluldan yetişdirilməsinin metodikası işlənilib hazırlanmışdır.

Разработана методика равномерного легирования монокристаллов твёрдых растворов висмут – сурьма теллуrom и оловом в процессе их вытягивания из расплава с твёрдой подпиткой.

It has been worked out a technique for steady doping of bismuth-antimony solid solution single crystals with tin and tellurium, during drawing them from the alloy with hard feeding rod.

Осуществление планомерного легирования кристаллов в процессе их роста из расплава необходимо проводить исходя из физико-химических особенностей системы примесь – основной материал. В частности, при получении кристаллов методами зонной перекристаллизации и вытягиванием из расплава, необходимо учитывать возможность оттеснения примесей в твёрдую и или жидкую фазу в зависимости от соотношения растворимостей примеси в этих фазах.

Методики получения совершенных по структуре и однородных по длине монокристаллов твёрдых растворов  $Ge_{1-x}Si_x$  и  $Bi_{1-x}Sb_x$  с использованием твёрдой подпитки опубликованы в работах [1-4].

А в данной работе была использована усовершенствованная методика получения монокристаллов твёрдых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$  легированных оловом и теллуrom с использованием твёрдой подпитки. Среди опубликованных научных работ имеется только одно краткое сообщение [5] по сегрегационным особенностям поведения примесей в сплавах висмут–сурьма. Результаты этой публикации были использованы в нашей работе. Такое незначительное внимание к исследованиям сегрегации примесей при кристаллизации сплавов висмут–сурьма объясняется тем, что очистка твёрдых растворов кристаллизационными методами нецелесообразна, в связи с большой эффективностью предварительной очистки компонентов. Поэтому при легировании сплавов висмут–сурьма приходится опираться литературные данные об особенностях поведения примесей при кристаллизации его компонентов. В частности можно полагать, что поведение примесей при кристаллизации сплавов висмут–сурьма будет не сильно отличаться от их поведения при кристаллизации висмута, поскольку сплавы, исследованные в данной работе, содержат 90 % висмута.

Сегрегационные особенности поведения примесей при кристаллизации висмута подробно анализируются в работе [6], В частности, в этой работе отмечается, что растворимость олова в твёрдом висмуте весьма мала; а

растворимость теллура значительно больше. Здесь надо иметь в виду, что эти выводы сделаны на основании диаграмм состояния, а их изучение при малых содержаниях примесей (менее 1 at.%) экспериментально затруднено. В частности, в этой же работе отмечается, что согласно диаграмме состояний равновесный коэффициент сегрегации олова при кристаллизации из расплава висмута равен 0,002 т. е. казалось бы при зонной очистке висмута олово должно было бы быстро удаляться. Однако олово относится к трудноотделимым примесям и его коэффициент сегрегации значительно больше указанного в этой работе. Очистка от олова зонной перекристаллизацией все же происходит, но это связано с образованием окиси олова на поверхности расплава.

При решении обратной задачи, т. е. легирования при высоком вакууме избежать образования окисной плёнки и, следовательно, уменьшить сегрегацию олова при кристаллизации. При применении нашей усовершенствованной методики, когда вытягивание проводится в высоком вакууме, образование окисных пленок, исключалось практически полностью. Из вышеизложенного следует, что при легировании висмута и, очевидно, сплавов висмут–сурьма нельзя оперировать коэффициентами распределения, определёнными по диаграммам состояния, поскольку они в реальных условиях значительно больше по значениям.

В работе [5] коэффициенты сегрегации теллура и олова исследовались непосредственно для целей легирования сплавов висмут–сурьма этими элементами. В этой работе также отмечается, что приводимые в [6] значения коэффициентов сегрегации теллура и олова, неприменимы для оценки степени равномерности легирования в процессе роста кристаллов при зонной плавке.

Определение коэффициентов сегрегации в [5] проводилось методом целевой загрузки на слитках длиной 200 мм, которые затем разрезались на части с целью измерения коэффициента Холла вдоль слитков. При легировании теллуrom учитывалось, что даже при

небольших концентрациях сплав переходит либо в дырочное, либо электронное состояние и поэтому предполагалось, что концентрация теллура обратно пропорциональна коэффициенту Холла

$$C \sim 1 / R_{231} \quad (1)$$

Сразу необходимо отметить, что такую оценку нельзя считать вполне корректной, поскольку, коэффициент Холла имеет два компонента, значительно отличающиеся по величине. Действительно, если  $R_{231}$  отражает концентрацию носителей заряда, то тогда непонятно, почему при таких концентрациях мы получаем другое значение коэффициента Холла  $R_{123}$ . При сложной поверхности Ферми компоненты коэффициента Холла могут меняться не прямо пропорционально концентрации в случае, если форма поверхности Ферми зависит от концентрации носителей заряда.

Известно, в случае сплавов висмут–сурьма форма поверхности Ферми сохраняется при легировании теллуrom и поэтому соотношение (1) оказывается верным. Согласно результатам работы [5], коэффициент сегрегации теллура при кристаллизации сплавов висмут–сурьма с содержанием сурьмы 12 at.% и при концентрации примеси больше 0,01 at.% оказался равным 0,5, из чего авторы делают заключение о возможности равномерного легирования сплавов висмут–сурьма теллуrom в процессе проведения зонной перекристаллизации.

Расчет коэффициента сегрегации олова при кристаллизации сплавов висмут–сурьма в работе [5] не производился, т. к. путём легирования этим элементом состояния сплав либо в дырочное, либо электронное состояние не удаётся, и соотношение (1) оказывается неверным. Однако, в работе [5] на основании спектрального анализа было показано, что при зонной перекристаллизации сплавов висмут–сурьма с содержанием олова 1 at.% концентрация его на значительной части длины полученных слитков изменяется (не более чем 1,7 раз).

Таким образом, легирование монокристаллов сплавов висмут–сурьма примесями теллуrom и оловом можно осуществить при выращивании кристаллов из расплава. При этом получение равномерно легированных кристаллов при вытягивании из расплава, примененное в нашей работе, как будет показано далее, более оправдано.

В данной работе легирование производилось следующим образом: примесь – основной материал (Bi – 000, сурьма «экстра», олово – спектрально чистое олово 99,999%, теллуr – 99,99%) загружались непосредственно в ампулу, в которой производилось сплавление компонентов для изготовления подпитывающего слитка. После многочасового выдерживания в жидком состоянии при постоянном взбалтывании, ампулы резко охлаждались во избежание ликвации примесей и компонентов расплава. Полученные подпитывающие слитки использовались при вытягивании монокристаллов, согласно методике [2]. Помимо этого

первоначальная доля расплава также легировалась примесью.

Отметим, что проверки гомогенности распределения компонентов нелегированных сплавов каждый раз анализировались участки кристалла, окружающие со всех сторон область кристалла, из которой изготавливались образцы. Для легированных кристаллов измерялись также и электрические свойства этих ограничивающих областей. Оказалось, что распределение примесей по кристаллу практически равномерно. Казалось бы, это противоречит результатам работы [5], согласно которой коэффициент распределения теллура при кристаллизации сплавов висмут–сурьма порядка 0,5, а олова – 0,2, т. е. оба эти коэффициента значительно отличаются от единицы и распределение должно быть неравномерным. Однако, как известно, эффективный коэффициент сегрегации примеси зависит от скорости роста кристалла [7].

$$K_{\text{эф}} = K_0 / (K_0 + (1 + K_0)e^{-\delta/D}) \quad (2)$$

где  $K_0$  – равновесный коэффициент сегрегации, определяемый либо из диаграммы состояния примесь–основное вещество, либо экстраполяцией зависимости  $K_{\text{эф}}$  от скорости роста  $v$ , к нулевой скорости,  $\delta$  – глубина области, повышенной или пониженной концентрации примеси у фронта кристаллизации в зависимости от того, больше или меньше единицы коэффициент распределения;  $D$  – коэффициент диффузии примеси в основном материале.

На основании соотношения (2) можно произвести ориентировочный расчет, который, конечно, не может претендовать на большую точность, поскольку коэффициент сегрегации зависит от концентрации примесей, а определённый из диаграммы состояния равновесный коэффициент сегрегации очень редко оказывается равным коэффициенту, определённому по экстраполяции зависимости  $K_{\text{эф}} = f(v)$  при  $v \rightarrow 0$ . Тем не менее, полагая  $K_0 = 0,002$  (согласно диаграмме состояния) и  $\delta/D = \text{const}$  можно по значению эффективного коэффициента сегрегации олова в сплавах висмут–сурьма с содержанием сурьмы 12 at.%, приводимому в [5] 0,1–0,2 при скорости роста  $v = 0,5$  мм/час определить величину  $\delta/D$ , а затем по ней рассчитать эффективный коэффициент сегрегации при скорости вытягивания 6–8 мм/час, применявшейся в нашей работе.

Оказывается, что согласно такому расчёту эффективный коэффициент сегрегации не отличается от единицы. Это объясняет равномерное примеси олова в выращённых кристаллах.

Аналогичный результат получается и для теллура.

Таким образом, благодаря возможности применения больших скоростей роста кристалла без опасности возникновения концентрационного переохлаждения, метод вытягивания из расплава оказывается значительно более предпочтительным для проведения легирования по сравнению с зонной перекристаллизацией.

В заключение отметим, что данная методика позволяет равномерно легировать монокристаллы сплавов висмут–сурьма.

- [1]. *С.И.Таиров, В.И.Тагиров, А.А.Кулиев, В.Н.Вигдорович, М.Г.Шахтактинский* Получение монокристаллов твёрдых растворов, обладающих сильной сегрегацией компонентов при кристаллизации. ДАН СССР, сер. «Химия», 1967, т.176, н.4, с.851–854.
- [2]. *В.А.Таиров* Диссертация. «Исследование гальваномагнитных эффектов и дисперсии магнитоплазменных волн в твёрдых растворах висмут–сурьма». с. 116. Баку 1974.
- [3]. *Э.Р.Юзбашев, С.А.Рустамбекова, В.А.Таиров* Стабилизация температура расплава при вытягивании однородных монокристаллов твёрдых растворов бинарных систем. Труды II Всесоюзной конференции по росту кристаллов. Харьков 1982.
- [4]. *В.А. Таиров* Управление составом однородных монокристаллов бинарных твёрдых растворов в процессе выращивания из расплава. Материалы X национальной конференции по росту кристаллов, НКРК-2002, Москва.
- [5]. *Г.А. Иванов, Г.Н. Колпачников, И.И. Яковлева.* Изв.АН СССР Неорганические материалы. 7, 1, 171, 1971.
- [6]. *Н. П. Сажин, В. Н. Вигдорович, Р. А. Дулькина, А.Я. Нашельский,* Изв.АН СССР, Неорганические материалы. I, 8, 1258, 1965.
- [7]. *Burton, R. C. Prim, W. P. Slichter,* J. Chem. Phys., 21, 11, 1987, 1953.