

Július Krempaský

Koncentrácia prímiesí v kryštali pripravenom zonálnou tavbou pri znečistení len prvej zóny

Matematicko-fyzikálny časopis, Vol. 7 (1957), No. 1, 7--15

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/127025>

Terms of use:

© Mathematical Institute of the Slovak Academy of Sciences, 1957

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

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

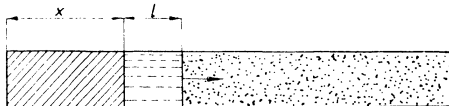
JÚLIUS KREMPASKÝ
Katedra fyziky SVŠT v Bratislave

VENOVANÉ
K 50. NARODENINÁM AKADEMIKA 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.

Prút základného materiálu (germánia, kremíka a pod.) znečistený príslušnou prímесou sa pretaví tak, že sa oblasť roztaveného materiálu šírky l (obr. 1) premiestňuje celým prútom, a to buď posunovaním ohrevnej piecky, alebo posunovaním samej vzorky. V samej vzorke vzniká pritom rozloženie koncentrácie, ktoré je okrem iných faktorov určené charakterom znečistenia pred tavením.



Obr. 1.

Rozloženie koncentrácie vo vzorke v prípade, že pred tavením bola vzorka homogénne znečistená, vypočítal Pfanf. 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.

Pfanf v spomínanej práci ukázal, že lepšie výsledky (homogénnejšie znečistená vzorka) možno docieľiť 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 vypočítat toto rozloženie po ľubovoľnom počte taviieb.

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 Burtona, Prima a Slichtera závisí konštanta 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 kladť tieto podmienky:

a) aby bola pri tavení konštantná.

b) aby bola taká veľká, aby nedochádzalo v stvrdnutej časti k znateľným atomárnym presunom.

c) aby bola taká 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 ochudobňuje 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 germánium podľa meraní viacerých autorov sú v tab. 1.

Tabuľka 1

Prvok	Konštanta	Prvok	Konštanta	Prvok	Konštanta
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	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Co	10^{-5}

Koncentrácia po niekoľkonásobnom pretavení

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

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

$$C_n(x) = kC_{n,l}(x), \quad (2)$$

a teda

$$dC_n(x) = kdC_{n,l}(x),$$

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

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

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

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

Prírastok koncentrácie v roztavenej zóne bude teda

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

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

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

Skúsime riešenie v tvare

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

t. j.

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

Dosadením týchto vzťahov do rovnice (3) dostaneme

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

z čoho

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

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

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

dostávame

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

Ak ešte zavedieme 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 počítat konštanty K_n pomocou vzťahu

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

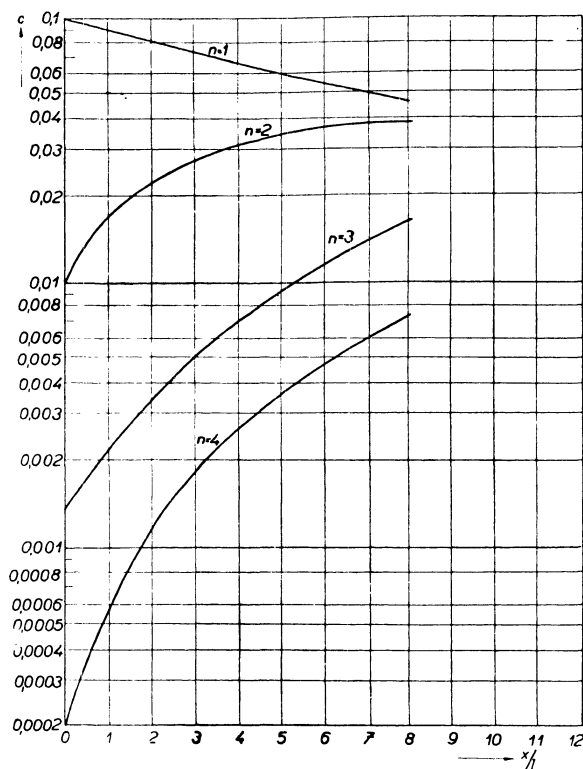
Nakoniec treba pripomenúť, že vzorec (8) neplatí pre poslednú zónu, pretože sa pri kryštalizácii tejto časti vzorky mení dĺžka roztavenej zóny. Uváženie tejto okolnosti by výpočet nepomerne skomplikovalo. Koncentráciu prímеси v poslednej zóne po každom pretavení možno zvlášť vypočítat pomocou vzorcov,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

Koncentrácie po prvom až štvrtom pretavení počítané vzorcem (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	6,065 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	4,965 85 · 10 ⁻²	3,617 84 · 10 ⁻²	1,3332 · 10 ⁻²	6,0223 · 10 ⁻³
8	4,493 29 · 10 ⁻²	3,680 05 · 10 ⁻²	1,5259 · 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

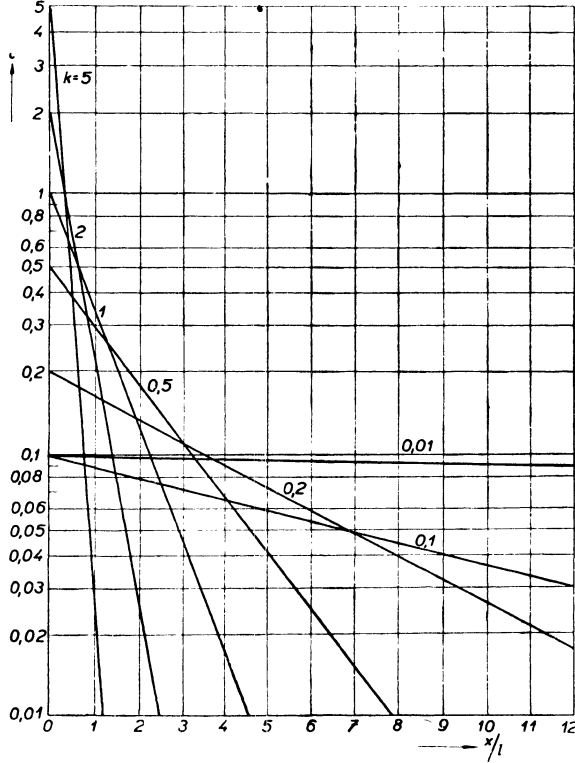
Vzorce (8) a (11) sú pre výpočet pomerne komplikované a zdĺhavé, hoci sa vyčísľovanie deje elementárnymi matematickými úkonmi. Vypočítanie kon-

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

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 pretavnení k počiatočnej koncentrácie 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 $k \ll 1$ možno K_n aproximovať radmi

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

$$K_1 = kC_0(1 - e^{-k} - ke^{-2k} - k^2e^{-3k})$$

.....

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

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 pretavení nezávisle od hodnôt koncentrácií po predchádzajúcich tavbách možno použiť vzorec (12). Ak v ňom geometrický rad spočítame, dostaneme

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

Dosadením 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 prímеси vo vzorke podrobenej zonálnej tavbe, ak sa nečistota nasype len do roztavenej 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 tavbe nepotrebuje poznať koncentrácie v tomto bode pri všetkých predchádzajúcich tavbách. Nami uvedený spôsob výpočtu možno samozrejme aplikovať aj na prípad ľubovoľného počiatočného znečistenia.

LITERATÚRA

1. Pfann W. G., Trans. AIMME 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., Buehler, 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 приближённые 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.