

УДК 548.2

ПРО КРИСТАЛІЗАЦІЮ ТЕЛУРИДУ ОЛОВА ЗВОРОТНИМ МЕТОДОМ БРІДЖМЕНА

Турок І.І., Пуга П.П., Соломон А.М.

*Інститут електронної фізики Національної академії наук України
вул. Університетська, 21, Ужгород, 88016, e-mail iep@iep.uzhgorod.ua*

Для одержання об'ємних монокристалів застосовується обмежена кількість методів, серед яких вирощування напрямленою кристалізацією розплаву є одним з найбільш перспективних і продуктивних. У цьому випадку речовина, що кристалізується, знаходиться в контейнері (тигель, ампула, човник) і після кристалізації заповнює значну частину його об'єму. Суттєвим недоліком згаданого методу є те, що фронт кристалізації протягом усього процесу знаходиться в контакт з стінками контейнера, що негативно впливає на якість кристала. Ця взаємодія супроводжується виникненням у кристалі механічних напруг внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення речовини, що кристалізується та матеріалу контейнера, прилипанням зливка до стінок контейнера, утворенням паразитних центрів кристалізації на його стінках, тощо. Наслідком цього є те, що густина дислокацій (один з показників структурної досконалості монокристала) у кристалах, одержаних контейнерними методами, на кілька порядків вища, ніж у випадку вільної кристалізації зливка (методи Чохральського та Кіропулоса, безтигельна зонна плавка). Особливо це характерно для вирощування кристалів за методом Бріджмена-Стокбаргера. Крім того, у випадку застосування контейнерних методів над поверхнею розплаву завжди наявний вільний об'єм, що вносить свої складнощі в процес кристалізації. Так при кристалізації речовин, хімічний склад пари яких відрізняється від складу в твердій фазі (інконгруентний характер плавлення), можливе відхилення складу монокристала від

стехіометрії, що суттєво впливає на його якість. Це явище спостерігалось при кристалізації ряду халькогенідів, халькогалогенідів, сполук типу A^3B^5 , A^4B^6 та інших. У цих випадках об'єм над розплавом збагачений парами більш легкого компоненту, водночас у монокристалі його не вистачає. Для послаблення цього ефекту ряд експериментаторів пропонують кристалізувати такі речовини з початковим надлишком легкого компоненту в розплаві [1].

З літератури відомі способи вирощування кристалів складних речовин у закритому контейнері без контакту фронту кристалізації з його стінками [2–4]. Принципово це досягається за рахунок зменшення об'єму речовини при кристалізації, що є наслідком різниці її густин у твердому стані та розплаві. Унікальним з нашої точки зору є спосіб [4], який дозволяє реалізувати безконтактну кристалізацію речовин не лише з різним співвідношенням густин у твердому стані та розплаві як у земних умовах, так і в стані невагомості (космічні умови). Автори пропонують формувати фронт кристалізації з розплавленого кільця матеріалу (що не зможе кристал і стінки контейнера або має більшу чи меншу густину розплаву по відношенню до густини розплаву вихідної речовини залежно від умов кристалізації). Саме умови кристалізації у всіх вищезгаданих способах визначають напрямок кристалізації розплаву речовин (по відношенню до сили земного тяжіння) залежно від їх фізико-хімічних властивостей. Принцип зменшення об'єму речовини при фазовому переході

“розплав-кристал” є також основою способу одержання монокристалів, наведеного в [5,6].

Крім вищезгаданих, перспективним методом вирощування, який дозволяє реалізувати безконтактну кристалізацію речовин є зворотний метод Бріджмена. Особливе місце в цьому процесі займає саме кристалізація речовин, густина яких у розплаві менша за густину в твердій фазі. За умови постійності кристалізаційного об'єму (незмінне положення зародку по відношенню до геометрії контейнера) за рахунок зменшення об'єму речовини при фазовому переході “розплав-кристал” можна реалізувати кристалізацію розплаву без контакту кристалу зі стінками контейнера. Схему принципу кристалізації речовин запропонованим методом показано на рис.1. Особливістю процесу є те, що напрямлена кристалізація розплаву (на відміну від класичного методу Бріджмена) проходить зверху вниз.

Нами вже проведено деякі дослідження особливостей напрямленої кристалізації речовин зворотним методом Бріджмена, результати яких наводяться в [7–9]. В ролі модельних речовин ми використали елементарні цинк та телур, хлористий калій KCl , йодистий цезій CsI та деякі напівпровідникові сполуки типу A^IVB^6 , які кристалізуються зі зменшенням об'єму (обов'язкова умова). Саме можливості вищезгаданого методу відкривають перспективи в кристалізації речовин, що випаровуються інконгруентно. Для попередження можливого хімічного розкладу при кристалізації цих речовин необхідно у вільному об'ємі контейнера створити надлишковий тиск легкого компонента. Це можливо реалізувати за рахунок надлишкового (від стехіометрії) його вмісту в розплаві або розміщенням над поверхнею розплаву при температурі, яка забезпечить відповідний тиск його пари. Останній метод більш перспективний, оскільки дозволяє уникнути прямого контакту розплаву речовини, яка кристалізується, з компонентом, що створює протитиск. У цьому випадку хімічний склад розплаву регулюється через парову фазу. Склад твердої фази (в нашому випадку кристала) дещо відрізняється від складу розплаву, тому розплав має за мету вступити в рівновагу з паром. До позитиву способу слід також віднес-

ти і наявність у ростовому контейнері пробки-затравкотримача, який дозволяє на його верхньому торці розмістити легкий компонент, а також (що не менш важливо) обмежити випаровування розплаву за рахунок часткової ізоляції його поверхні від вільного об'єму контейнера.

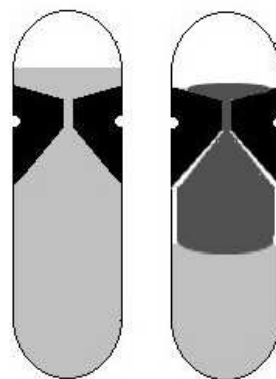


Рис. 1. Принцип безконтактної кристалізації речовин зворотним методом Бріджмена.

Відносна простота синтезу, невисока температура плавлення (1079 К), відповідна кристалізація розплаву зі зменшенням об'єму (густини 6,15 і 5,87 г/см³ відповідно в кристалічній фазі та розплаві) та доступність контролю хімічного складу (структурно чутливий до відхилення від стехіометрії) вказали на перспективність телуриду олова $SnTe$ як модельної речовини для дослідження особливостей безконтактної кристалізації складних речовин. P - T -діаграми дають уяву про величину тиску пари легкого компонента, необхідного для вирощування кристалів заданого складу. З P - T -діаграми системи “олово-телур” [10] слідує, що в ній існує одна тверда хімічна сполука – монотелурид олова $SnTe$. Його сублімацію можна розглядати як квазіконгруентний процес, тиск пари над його розплавом описується рівнянням [1]:

$$\lg P \text{ (атм)} = -9581,7/T + 6,16$$

Квазіконгруентність процесу сублімації телуриду олова говорить про те, що регулювати склад пари у вільному об'ємі контейнера потрібно тільки на початковому етапі кристалізації, поки існує вільна поверхня

розплаву. В його парі співіснують сполуки Sn_2Te_2 , SnTe_2 , Te_2 [11], співвідношення між їх парціальними тисками

$$P(\text{Sn}_2\text{Te}_2)/P(\text{SnTe}) \sim 7 \cdot 10^{-3}$$

$$P(\text{SnTe}_2)/P(\text{SnTe}) \sim 3 \cdot 10^{-3}$$

$$P(\text{Te}_2)/P(\text{SnTe}) \sim 1 \cdot 10^{-2}$$

Як видно з наведених даних, концентрація інших (крім телуриду олова) сполук у парі незначна і склад речовини, що кристалізується, можна регулювати надлишком телуру. Це також доцільно робити, оскільки область гомогенності телуриду олова знаходиться в межах 50,1 – 51,1 ат% телуру, тому його незначний надлишок не приведе до виходу з меж області гомогенності. Треба врахувати і той факт [12], що парціальний тиск $\text{Te}_2(\text{г})$ суттєво залежить від складу $\text{SnTe}(\text{т})$. Так для SnTe , насиченого Te (область гомогенності з більшим вмістом телуру) $P(\text{Te}_2) = 2,4$ мм рт.ст. в інтервалі температур 962–990 К, а для SnTe , насиченого Sn , парціальний тиск пари телуру на два порядки нижчий при цих температурах. Тому при тиску пари $\text{Te}_2 \sim 1$ мм.рт.ст. при температурі 790 К він буде суттєвим фактором впливу на хімічний склад одержуваних кристалів телуриду олова SnTe . Зазначимо, що додатково величину тиску пари телуру у вільному об'ємі контейнера можна регулювати розміщенням резервуару з ним при різних температурах (змінюючи його положення по висоті).

Вирощування монокристалів телуриду олова SnTe проводили у двозонній печі опору в контейнері з кварцового скла типу пісочного годинника діаметром 25–30 мм. Швидкості переміщення контейнера становили 0.7–2.0 мм/год. Постійність кристалізаційного об'єму забезпечувала перетяжка в каналі змінного перерізу для відбору зародку, формування якого здійснювали з застосуванням кількарязового рекристалізаційного відпалу. Післяростова швидкість охолодження кристала становила 25 К/год. На початковому етапі проводилась кристалізація стехіометричних складів телуриду олова для встановлення загальних особливостей процесу та встановлення близьких до оптимальних умов вирощування.

Як уже згадувалося, телурид олова (SnTe) структурно чутливий до стехіометрії. Так, у його області гомогенності, яка лежить в межах 50,1–51,1 ат % телуру, параметр кристалічної ґратки змінюється в інтервалі 6,321–6,302 Å, причому, зі збільшенням вмісту телуру його величина зменшується [11]. Для реалізації задуму по впливу надлишковим тиском легкого компоненту на хімічний склад кристала в контейнер з вихідною речовиною додатково розмістили чашку з легким компонентом (рис.2). Весь подальший технологічний цикл одержання монокристала був аналогічним процесу кристалізації телуриду олова стехіометричного складу. Порівняння параметрів ґратки монокристалів телуриду олова, одержаного з надлишковим тиском телуру та без нього (при однакових вихідних складах), показали, що перші мають дещо більший вміст телуру, оскільки параметр їх кристалічної ґратки менший (відповідно 6,3117 та 6,3274 Å). Таким чином, наше допущення про ефективність впливу надлишкового тиску пари легкого компоненту на хімічний склад монокристала виявилось правильним. Зрозуміло, що більш конкретні умови реалізації способу потребують подальших досліджень.

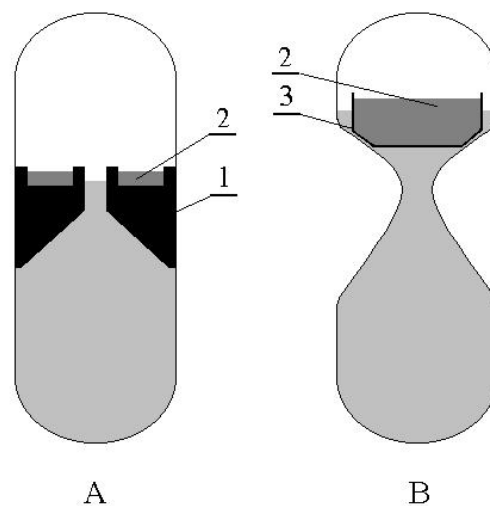


Рис. 2. Конструкція ростових контейнерів: А – з графітовою вкладкою; В – з кварцовою вкладкою. 1 – графітова вкладка; 2 – розплав легкого компоненту.

Крім наведеного факту, кристалізація телуриду олова має ряд специфічних особли-

востей. Так, важливою особливістю процесу виявився розрив монокристалічної перетяжки в каналі для відбору зародку при її проходженні через градієнтну ділянку печі. Можливо, це є наслідком нелінійності коефіцієнта термічного розширення монокристала. Розрив перетяжки у процесі кристалізації порушує фіксацію верхньої частини кристала відносно стінок контейнера, а це, в свою чергу, порушує умову постійності кристалізаційного об'єму. Момент руйнування перетяжки завжди фіксується по припиненню безконтактного росту кристала (різке збільшення діаметру). Тому ростова піч повинна мати такий температурний профіль, при якому її верхня ("холодна") зона повинна забезпечити достатньо протяжну (зрозуміло, що після точки кристалізації) безградієнтну ділянку для уникнення в процесі витягування входження перетяжки монокристала в зону печі з температурою незворотної деформації.

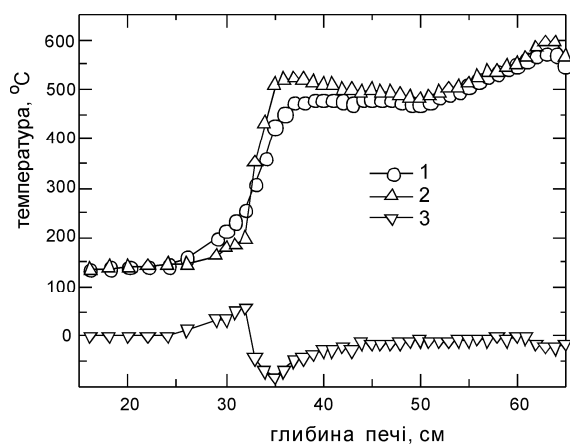


Рис. 3. Експериментальний температурний профіль технологічної печі по центру (крива 1) та біля стінки (крива 2). Крива 3 – різниця двох названих профілів.

Безконтактну кристалізацію телуриду олова було реалізовано при ввігнутому в розплав фронті кристалізації, необхідна форма якого визначалася співвідношенням величин гілок температурного градієнту до і після точки кристалізації. При цьому, як показав експеримент, доцільне співвідношення потужностей нагрівання обох зон печі, при якому точка кристалізації максимально наближена до температури "холодної" зони. Граничною

умовою безконтактного росту є плоский фронт кристалізації, у випадку його ввігнутої в кристал в об'ємі останнього формується порожнина. Таку аномалію ми спостерігали при кристалізації майже всіх модельних речовин [9]. Це характерно для всіх досліджених нами процесів безконтактного росту. А причиною є те, що при переході контейнера з речовиною через ізотерму кристалізації в його конусній частині відбувається зміна напрямку сумарного вектора радіального градієнта температури та відчутне зменшення осьового. У цьому випадку практично припиняється осьовий приріст кристала, а процес супроводжується інверсією фронту кристалізації з прогином у протилежному від розплаву напрямку. Характерний вигляд температурного профілю ростової печі наведено на рис.3. Виміри проведено для температурних режимів кристалізації цинку та телуру. Зазначимо, що характер розподілу температури в печі схожий для відносно широкого співвідношення температурних режимів "холодної" та "гарячої" зон. У всіх випадках у безпосередній близькості від ізотерми кристалізації проходить зміна закономірності формування температурних градієнтів, тобто температура в центрі печі і біля стінки змінюється за знаком (точка перетину обох кривих). Наслідком такого явища є те, що кристалізація речовини починається на стінці контейнера і ефект зменшення об'єму речовини при фазовому переході "розплав-кристал" реалізується не завжди по периферії. У цих випадках в об'ємі кристала утворюється коаксіальна порожнина. Зазначимо, що співвідношення перерізів утвореної порожнини і кристала знаходиться у повній відповідності з значенням густин речовини у твердій та розплавленій фазах (рис.4). Для попередження кристалізації речовини на стінці контейнера (а відповідно й уникнення формування порожнини в об'ємі кристалу) необхідно було створити додатковий тепловідвід з центральної частини контейнера. Це вдалося реалізувати за рахунок теплопередачі платинової трубки, розміщеної коаксіально в каналі для відбору зародку. Цього виявилось достатньо для створення відповідної форми фронту кристалізації (ввігнутої в розплав) на початковій стадії кристалізації.



Рис. 4. Кристал телуриду олова з порожниною. Вигляд згори.

Більш гаряча нижня частина контейнера з речовиною (що характерно для всіх процесів вирощування кристалів при переміщенні фронту кристалізації згори вниз) приводить до конвективного переміщення розплаву. В умовах кристалізації це є небажаним явищем, оскільки супроводжується суттєвими температурними флуктуаціями на фронті кристалізації. Відомо, що величина термогравітаційної конвекції знаходиться в прямій залежності від товщини шару розплаву та перепаду температур. Аналіз розміщення макронеоднорідностей в об'ємі кристала та експерименти по моделюванню характеру переміщення потоків розплаву за допомогою модельних рідин дозволили запропонувати механізм руху розплаву в динаміці кристалізації. Як видно з рис.5, в об'ємі існують два "вихори" розплаву, потоки яких спрямовані назустріч один одному. Верхній "вихор" є результатом переміщення розплаву внаслідок наявності градієнтної ділянки в зоні кристалізації і має швидкість руху розплаву більшу ніж нижній, переміщення розплаву в якому по суті є результатом взаємодії з потоками розплаву верхнього. Прямий зв'язок верхнього "вихора" з дільницею температурного градієнту підтверджується його незмінністю в процесі кристалізації, оскільки змінюється лише розмір нижнього "вихора" внаслідок зменшення висоти розплаву (рис.5.,в).

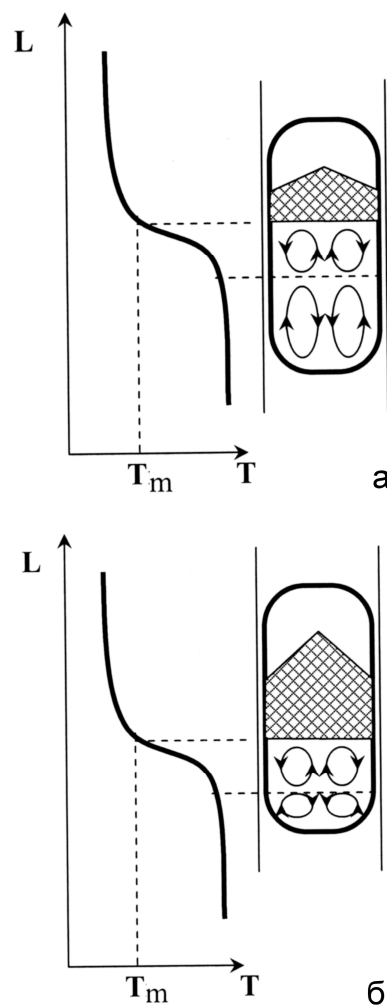


Рис. 5. Схематичне зображення руху розплаву в процесі кристалізації для двозонної печі.

З наведених результатів досліджень можна зробити висновок, що кристалізації телуриду олова SnTe зворотним методом Бріджмена властиві всі ті риси, що й безконтактній кристалізації інших речовин, для яких густина в розплаві менша від густини у твердому стані. Особливо важливим, на нашу думку, є той факт, що напрямлена кристалізація розплаву зверху вниз відкриває можливість впливу надлишковим тиском легкого компонента на стехіометричний склад речовини, що кристалізується. Останнє особливо актуальне для одержання монокристалів складних речовин.

Література

1. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р-Т-х-диаграммы состояния систем металл-халькоген. М.: Наука, 1987, 208 с.
2. Аверьянов И.С., Маркина Н.П., Волкова Ф.П. и др.: Некоторые данные по получению и исследованию структуры монокристаллов PbSe.// Изв. АН СССР. Неорг. мат., т.4, № 6, стр.825-827
3. А.с. СССР № 786393, кл. С 30 В 11/00, 1979.
4. А.с. СССР № 1306169, кл. С 30 В 11/00, 1985.
5. А.с. СССР № 711105, кл. С 30 В 11/00, 1961.
6. Эйдельман Л.Г. Усовершенствованный метод выращивания кристаллов из расплава.// Рост кристаллов. М.:1965, т.6, стр.165-167.
7. Turok I.I. Peculiarities of zinc direct crystallization in the conditions of no crystallization front contact with container wals. Proc/ 5 Intern. Conf. Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer, Obninsk, 2003, v.1, p.352-356.
8. Turok Ivan. Specific features of crystallization of substances by inverted Bridgman technique. Abstracts ICCG-14, France, Grenoble, 2004, p.572.
9. Turok I.I., Puga P.P. On the conditions for contact-free crystallization of substances by reverse Bridgman technique. Abstracts ICCM-2005, Ukraine, Kharkov, 2005, p.118.
10. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов.- М.: Metallurgizdat, 1962, 1482 с.
11. Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов.- М.: Наука, 1978, 112 с.
12. Brebrick R.F., Strauss A.J.// J.Chem. Phys., 1964, B. 41, № 1, p. 197.

ON CRYSTALLIZATION OF TIN TELLURIDE BY REVERSE BRIDGMAN TECHNIQUE

Turok I.I., Puga P.P., Solomon A.M.

Specific features of tin telluride SnTe single crystals obtaining by reverse Bridgman technique are studied. The initial material was used to achieve crystallization without contact of the crystallization front with container walls. Based on the estimated thermodynamical characteristics of tin telluride an attempt is made to affect the stoichiometry of the substance being crystallized by formation of additional pressure of the volatile component in the free container volume. Some features of formation of temperature fields at crystallization are analyzed, melt flow dynamics at different stages of the process is simulated.