© 1999 р. Е. І. Слинько, В.Е. Слинько

Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України, Чернівці

ЕФЕКТИВНИЙ КОЕФІЦІЄНТ РОЗПОДІЛУ Sn і Mn У БАГАТОКОМПОНЕНТНОМУ ТВЕРДОМУ РОЗЧИНІ Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe

Експериментально визначені коефіцієнти сегрегації Sn і Mn у багатокомпонентному твердому розчині Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe. Відносна близькість значень коефіцієнтів сегрегації для Sn і Mn не вписується в рамки моделі ідеальних твердих розчинів.

The segregation coefficients have been determinate experimentally in the $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ multicomponent solid solutions. The relative intimacy of the *k*-values for Sn and Mn is not inscribed in the model of the ideal solid solutions.

Інтерес до напівмагнітних напівпровідників на основі багатокомпонентних твердих розчинів пов'язаний з можливістю змінювати основні характеристики кристалів (ширину забороненої зони і параметр гратки) в залежності від складу [1]. Це становить як науковий, так і практичний інтерес, зокрема, при розробці напівпровідникових лазерів, керованих магнітним полем.

Предметом дослідження в даній роботі є кристали $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ (*x*=0,06, *y*=0,02), які вирощувались методом Бріджмена з температурним градієнтом на фронті кристалізації 35°С/см при швидкості вирощування 1 мм/год з попередньо синтезованого матеріалу. Синтез проводився за звичайною технологією з чистих матеріалів (Pb-0000, Sn-0000, телур "Екстра", Mn - очищений вакуумною дистиляцією) в графітизованих кварцових ампулах. Свинець і олово перед завантаженням очищувались від окислів хімічним травленням. Під час відкачки ампула з наважками компонентів прогрівалась до 200°С для усунення адсорбованої вологи.

Синтезований злиток завантажувався в ростову графітизовану ампулу з конічним дном і вакуумувався перед запаюванням до 10⁻⁶ Торр.

У конічній частині вирощених злитків спостерігались декілька монокристалічних блоків; у циліндричній, як правило, – 1-2 блоки. Злиток розрізався на шайби товщиною 1,6 мм перпендикулярно до осі злитка. Порушений шар вилучався хімічним поліруванням.

Вимірювання складу проводилось за допомогою рентгенівського флуоресцентного аналізу (Інститут фізики Польської АН). Для обробки одержаних результатів і визначення ефективних коефіцієнтів сегрегації *k* застосована модель сегрегації з роботи [2].

Концентрація компонента в кристалі поблизу плоскої поверхні розділу твердої та рідкої фаз визначається за формулою:

$$C_{\rm KD} = -\,dM/dX,\tag{1}$$

де X - відносний об'єм закристалізованої частини злитка (відношення об'єму закристалізованої частини злитка до об'єму всього злитка), dM кількість компонента, захопленого при кристалізації відносного об'єму dX.

Якщо знехтувати підвищенням концентрації в тонкому шарі біля фронту кристалізації, то середня концентрація домішкового компонента в рідині буде:

$$C_{\text{pig}} = M/(1-X) = C_{\text{kp}}/k = -(1/k) \cdot (dM/dX).$$
 (2)

Внаслідок розділення змінних та інтегрування одержуємо:

$$C_{\rm kp} = kC_0 (1-X)^{k-1},$$
 (3)

де C₀ - початкова концентрація, що визначається наважкою.

Прологарифмувавши рівняння (3), одержимо рівняння прямої лінії з кутовим коефіцієнтом a=(k-1) і початковою ординатою $b=lg(kC_0)$:

$$\lg C_{\kappa p} = \lg (kC_0) + (k-1)\lg (1-X).$$
 (4)

Отже, експериментальну криву залежності концентрації домішки C_0 від лінійної координати l_x (від початку кристалізації до її кінця) потрібно побудувати в логарифмічних координатах. Тоді величину k можна визначити двома шляхами: з

тангенсу кута нахилу прямої відносно осі абсцис (з урахуванням знака: кут α відраховується від позитивного напрямку осі) і з величини початкової ординати *b*. У першому випадку ефективний коефіцієнт сегрегації позначимо через k^{α} , в другому - через k^{b} .

З експериментальних кривих рис.1 і формули (4) одержано такі значення *k* для Mn і Sn:

 $k^{\alpha}(Mn)=0.79, \quad k^{b}(Mn)=0.89,$ $k^{\alpha}(Sn)=0.84, \quad k^{b}(Sn)=0.92.$

З огляду на спрощену модель кристалізації, збіг величин k^{α} і k^{b} можна вважати задовільним. Необхідно відзначити загальний характер відхилення від прямої експериментальних точок для Mn i Sn на початку злитка. Найбільш імовірною причиною може бути відхилення форми фронту кристалізації від плоскої саме в конічній частині злитка внаслідок радіального градієнта температур. На це вказує також більш розвинена блочна структура кристала на початку злитка в його конічній частині.

З точки зору теорії ідеальних розчинів, найбільш несподіваним є відносна близькість ефективних коефіцієнтів розподілу k для Mn i Sn. Дійсно, якщо порівняти ентальпії утворення бінарних компонентів PbTe, SnTe i MnTe, то збільшення вмісту SnTe можна пояснити згаданою теорією. Для вмісту MnTe можна було б очікувати протилежної поведінки.

Отже, твердий розчин PbSnMnTe повинен аналізуватись на основі більш складної теорії.



Рис.1. Вміст домішок Sn і Mn на границі фронту кристалізації.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Miotkowska S., Kachniarz J., Dynowska E., Story T., Jedrzejczak A. Solubility limit of Mn in the semimagnetic semiconductor Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe // Journal of Crystal Growth. - 1997. - 172. - P.455-458.
- 2. *Медведев С. А.* Введение в технологию полупроводниковых материалов. - М.: Высшая школа, 1970.