

Д.М. Заячук, О.С. Ільїна

До проблеми сегрегації домішок рідкісноземельних елементів у кристалах $A^{IV}B^{VI}$, вирощуваних з легованих розплавів

Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, e-mail: zayachuk@polynet.lviv.ua

Проаналізовано результати немонотонного розподілу домішок рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у кристалах $A^{IV}B^{VI}$, вирощених з розплаву методом Бріджмена і легованих домішками в процесі росту. Аналіз проведено в рамках лінійної та квадратичної залежностей температури ліквідусу T_L і температури солідусу T_S системи " $A^{IV}B^{VI}$ – домішка РЗЕ" від вмісту домішки x за малої концентрації домішки. Показано, що нелінійність залежностей $T_L(x)$ і $T_S(x)$ суттєво змінює профілі розподілу домішки вздовж легованих кристалів, але за фізично обґрунтованих залежностей температур ліквідусу і солідусу від концентрації домішки не може приводити до немонотонного характеру профілів її розподілу. Зроблено висновок, що немонотонності типу максимуму на координатній залежності концентрації легуючої домішки РЗЕ в легованих кристалах $A^{IV}B^{VI}$ спричинені не характером діаграм стану " $A^{IV}B^{VI}$ – домішка РЗЕ", а мають сугубо технологічне походження. Висунуто припущення, що найбільш імовірною причиною немонотонності концентраційних профілів розподілу легуючих домішок РЗЕ вздовж легованих кристалів $A^{IV}B^{VI}$ є формування комплексів легуючої і фонових домішок в кристалі, в першу чергу – комплексів домішок РЗЕ і кисню, який завжди присутній у процесі вирощування кристалів PbTe з розплаву.

Ключові слова: легування, напівпровідники $A^{IV}B^{VI}$, метод Бріджмена, домішки рідкісноземельних елементів, сегрегація.

Стаття постуила до редакції 29.08.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Легування кристалів сторонніми домішками завжди було основним технологічним прийомом для цілеспрямованого управління електрофізичними параметрами кристалів – типом і величиною їх питомої електропровідності, концентрацією вільних носіїв заряду, рухливістю останніх тощо. Одними з таких домішок, які привертають значну увагу дослідників протягом останніх десятиріч, є домішки РЗЕ. Їх застосування дозволяє за певних умов очищати кристали від сторонніх неконтрольованих домішок, знижувати концентрацію цих домішок на 3-4 порядки, суттєво збільшуючи при цьому рухливість вільних носіїв заряду тощо [1 - 5].

У наших попередніх дослідженнях ми вивчали, зокрема, поведінку домішок РЗЕ *Gd* і *Eu* в кристалах *PbTe* і *Pb_{1-x}Sn_xTe* [6 - 13]. Було встановлено, що легування досліджуваних матеріалів гадолінієм може приводити до інверсії типу провідності кристалів з діркового на електронний, тоді як легування європієм не змінює їх тип провідності [6 - 8, 12]. Було також виявлено, що донорна дія *Gd* в кристалах $A^{IV}B^{VI}$ не є традиційною і не пов'язана з іонізацією домішки. Електронна провідність легованих кристалів

зумовлюється власними дефектами кристалічної ґратки донорного типу – вакансіями *Te*, а роль гадолінію зводиться до зміни співвідношення рівноважних у точці кристалізації власних електрично активних точкових дефектів на користь таких вакансій [6 - 8].

Оскільки температура плавлення телуридів гадолінію і європію вища за температуру плавлення телуридів свинцю і олова, то обидві домішки, як *Gd*, так *Eu*, в кристалах *PbTe* і *Pb_{1-x}Sn_xTe* володіють коефіцієнтом сегрегації K_S , більшим за одиницю. Це веде, зокрема, до того, що при легуванні кристалів з розплаву *Gd* повністю концентрується у початковій частині легованих зливоків [7]. Концентруючись у початковій частині легованого зливку, гадоліній не просто дозволяє вирощувати з розплаву з домішкою чисті бездомішкові кристали. Він, крім того, "на дистанції" значно покращує всі важливі параметри кристала у кінцевій частині зливку, де легуюча домішка фактично відсутня. У цій частині зливку у випадку твердих розчинів *Pb_{1-x}Sn_xTe*<*Gd*> значно вища однорідність кристалів за складом x , до порядку величини нижча, ніж у вирощених за відсутності домішки, концентрація дірок, а, відповідно, і концентрація точкових дефектів [7]. Тут у спектрах

поглинання в області прозорості кристалів не проявляється вклад від дефектів неточкового характеру типу преципітатів, а рівень поглинання світла значно нижчий, ніж у звичайних аналогах, і практично повністю визначається вільними носіями заряду [9, 10], у 3 - 5 разів нижча густина дислокацій, вища часова стабільність електрофізичних параметрів [11] тощо. Все це свідчить, що застосування домішки Gd у процесі вирощування кристалів телуридів свинцю і олова з розплаву дозволяє ефективно керувати їх дефектною системою та значно підвищувати структурну досконалість кристалів.

Водночас розподіл легуючих домішок Gd і Eu по довжині легованих зливоків $PbTe$ і $Pb_{1-x}Sn_xTe$, який спостерігався на експерименті [7, 10, 11, 13], є доволі нетиповим. Володіючи коефіцієнтом сегрегації K_S , більшим за одиницю, Gd і Eu як домішки розподіляються по довжині зливку немонотонно. Замість того, щоб зменшуватися у міру кристалізації зливку, як це повинно бути при $K_S > 1$, їх концентрація у зливку спочатку повільно зростає, сягає максимального значення, потім різко зменшується і в кінцевій частині зливку значної протяжності домішки не фіксуються жодним з методів кількісного аналізу. Формально така незвичайна поведінка легуючої домішки може бути пояснена сильною залежністю коефіцієнта сегрегації від її концентрації N_{imp} типу $K_S = 1 + A \exp(-BN_{imp}^L)$ [7, 10, 13]. Водночас залишається відкритим питання, наскільки реально і за яких діаграм стану системи “сполука – домішка” така сильна концентраційна залежність коефіцієнта сегрегації могла би реалізуватися і чи може бути за розумних параметрів діаграми стану дійсно отримано немонотонні залежності концентрації легуючої домішки N_{imp} від просторової координати у вздовж осі легованого зливку. Дослідженню цієї проблеми і присвячена дана робота.

I. Коефіцієнт сегрегації і лінійна залежність температури ліквідусу T_L і солідусу T_S від концентрації домішки в розплаві

За малої концентрації домішки в розплаві (ми розглядатимемо тут і далі концентрації, менше 1 % ат.) зазвичай лінійне наближення залежності температури ліквідусу T_L і солідусу T_S від концентрації домішки в рідкій x_L і твердій x_S фазах типу:

$$\begin{aligned} T_S(x_S) &= T_0 + ax_S \\ T_L(x_L) &= T_0 + cx_L \end{aligned} \quad (1)$$

є абсолютно достатнім.

Цей випадок давно і добре досліджений в літературі (див., напр., [14]) і ми наводимо його тут тільки для зручності порівнянь у подальшому аналізі.

Він веде до незалежного від концентрації домішки в розплаві коефіцієнта сегрегації

$$K_S = \frac{x_S}{x_L} = \frac{c}{a}, \quad (2)$$

Якщо T_L і T_S зростають зі збільшенням концентрації домішки, то $K_S > 1$ і домішка монотонно відганяється у початок легованого зливку. Якщо T_L і T_S зменшуються зі збільшенням концентрації домішки, то $K_S < 1$ і домішка монотонно відганяється в кінець легованого зливку. За жодних значень параметрів a і c фазової діаграми (1) розподіл концентрації домішки по довжині легованого зливку не може бути немонотонним.

II. Коефіцієнт сегрегації і нелінійна залежність температури ліквідусу T_L і солідусу T_S від концентрації домішки в розплаві

У загальному випадку нізвідки не слідує, що залежність T_L і T_S легованого матеріалу від концентрації домішки не може бути суттєво нелінійною навіть за дуже малих значень концентрації домішки. Тому розглянемо наступне за лінійним наближення – квадратичне:

$$\begin{aligned} T_S(x_S) &= T_0 + ax_S + bx_S^2 \\ T_L(x_L) &= T_0 + cx_L + dx_L^2 \end{aligned} \quad (3)$$

У квадратичному наближенні коефіцієнт сегрегації набуває вигляду:

$$K_S = \frac{a}{2bx_L} \left(\sqrt{1 + \frac{4b}{a} \left(\frac{c}{a} x_L + \frac{d}{a} x_L^2 \right)} - 1 \right), \quad (4)$$

тобто стає залежним від концентрації домішки в розплаві. Характер цієї залежності буде визначатися значеннями параметрів діаграми стану (3).

Нас цікавитиме випадок, коли коефіцієнт сегрегації $K_S > 1$, тобто коли $c > a$. Зазвичай нелінійна добавка повинна підсилювати концентраційну залежність температури солідусу і ослаблювати концентраційну залежність температури ліквідусу порівняно з лінійним наближенням, тобто зазвичай $b > 0$, а $d < 0$. Водночас не можна виключити ситуацію, що за малих значень концентрації домішки параметр d теж буде додатнім. Тому розглянемо обидва випадки, і подивимося, який з них ближче до ситуації домішок Gd і Eu в кристалах $PbTe$ і $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

Порівняння експериментальних даних концентрації домішки европію у частині зливку $PbTe:Eu$, що кристалізується першою, і вихідній шихті, коли остання становить 10^{19} см^{-3} [15], показує, що за такої концентрації домішок коефіцієнт сегрегації Eu в $PbTe$ не менше десяти. Тому для модельних розрахунків візьмемо, що для діаграми стану (3) відношення параметрів $c/a = 15$.

На рис. 1 показано модельний вигляд діаграм

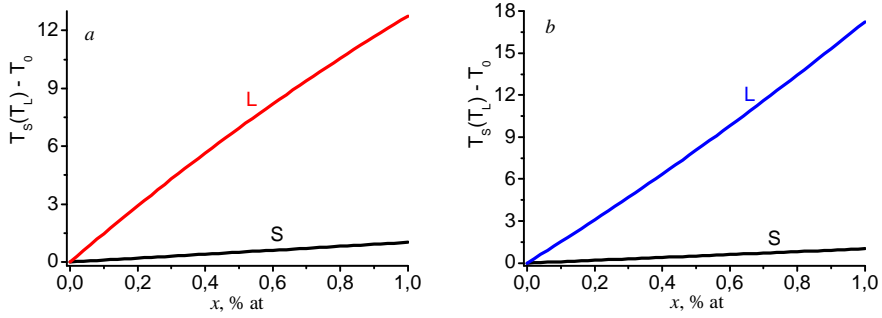


Рис. 1. Модельні T - x діаграми стану (3) за значень параметрів $a = 100$ К, $c/a = 15$, $b/a = 2$, $d/a = -225$ (рис. 1,а) і 225 (рис. 1,б).

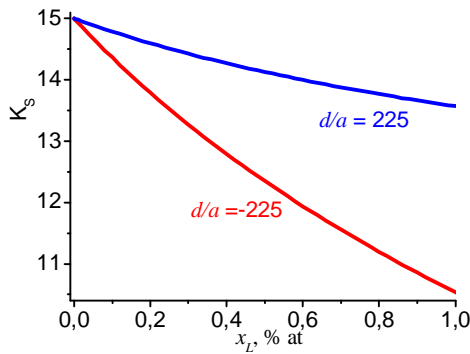


Рис. 2. Концентраційна залежність коефіцієнта сегрегації модельної системи з діаграмою стану (3) за значень параметрів $a = 100$ К, $c/a = 15$, $b/a = 2$ і значень d/a , наведених на площині рисунку.

стану (3) в області концентрації домішки $x_L, x_S < 0,01$ за значень параметрів a, b, c і d , наведених у підписах до рисунку. На рис. 2 показано концентраційну залежність коефіцієнта сегрегації, що відповідає випадкам діаграм стану, наведених на рис. 1,а і рис. 1,б.

Бачимо, що у випадку діаграми стану (3) з кривою ліквідусу, вигнутою вгору, коефіцієнт сегрегації сильніше змінюється зі зміною концентрації домішки в розплаві, ніж у випадку, коли крива ліквідусу вигнута вниз. Більше того, як неважко показати, аналізуючи вираз для коефіцієнта сегрегації (4) у квадратичному наближенні діаграми стану (3), за умови, що коефіцієнти b і d мають один і той же знак і задовольняють співвідношенню $(d/b)^{1/2} = c/a$, коефіцієнт сегрегації домішок не залежатиме від її концентрації в розплаві, як й у випадку лінійної діаграми стану (1), і дорівнюватиме c/a .

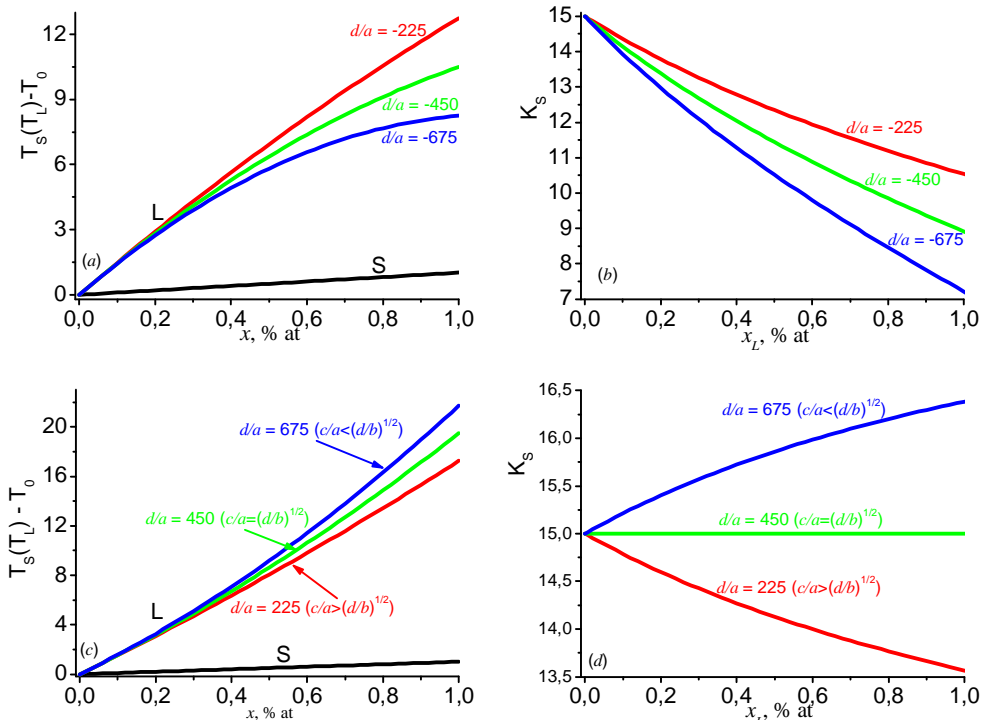


Рис. 3. Модельні T - x діаграми стану (3) і концентраційні залежності коефіцієнта сегрегації за сталих значень параметрів $a = 100$ К, $c/a = 15$, $b/a = 2$ та $|d/a| = 225, 450$ і 675 .

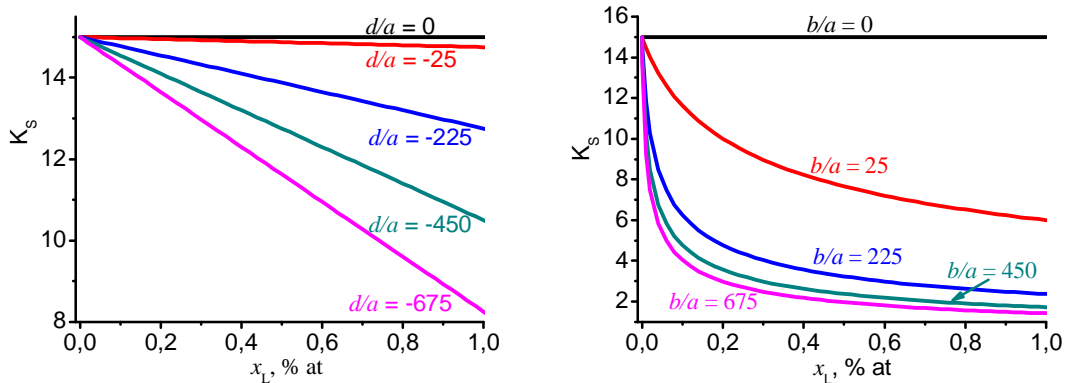


Рис. 4. Концентраційні залежності коефіцієнта сегрегації домішки у випадку лінійної зміни з концентрацією домішки температури солідусу (ліворуч) і ліквідусу (праворуч) за різного ступеня нелінійності кривих ліквідусу (ліворуч) і солідусу (праворуч), як показано на площині рисунку. $a = 100$ К; $c/a = 15$.

На рис. 3,а, 3,с показано модельні діаграми стану, а на рис. 3,б, 3,д – відповідні їм концентраційні залежності коефіцієнта сегрегації для одного і того ж набору значень параметрів a , b і c і трьох різних значень параметра d , які охоплюють зверху і знизу наведене вище співвідношення $(|d|/b)^{1/2} = c/a$.

Як бачимо, у випадку діаграми стану (3) з кривою ліквідусу, вигнутою вгору, коефіцієнт сегрегації домішки завжди збільшується при зменшенні її концентрації в розплаві. Значення параметрів діаграми стану впливають тільки на швидкість концентраційних змін коефіцієнта сегрегації, але не на напрям цих змін.

У випадку діаграми стану з кривою ліквідусу, вигнутою вниз, ситуація принципово інша – співвідношення між параметрами діаграми впливає не тільки на швидкість зміни коефіцієнта сегрегації з концентрацією домішки в розплаві, але й на напрям цих змін. Як уже зазначалося вище, межею розділу є співвідношення параметрів $(d/b)^{1/2} = c/a$, за якого K_S не залежить від x_L . Якщо $(d/b)^{1/2} > c/a$, коефіцієнт сегрегації зменшується з ростом концентрації домішки в розплаві, а за зворотної нерівності $(d/b)^{1/2} < c/a$ – росте. Оскільки на експерименті у випадку кристалів телуридів свинцю і олова, легованих домішками рідкісноземельних елементів, спостерігалось лише зменшення коефіцієнта сегрегації зі збільшенням концентрації домішки [7, 11, 15], то в подальшому ми будемо аналізувати тільки випадок діаграми стану з кривою ліквідусу, вигнутою вгору.

Рис. 4 ілюструє вплив нелінійності окремо взятих кривої ліквідусу і кривої солідусу на швидкість зміни коефіцієнта сегрегації домішки з її концентрацією в розплаві за умови, що інша крива діаграми стану є лінійною.

Як впливає з даних, наведених на рис. 4, однаково ступінь нелінійності кривих ліквідусу і солідусу по-різному змінює концентраційну залежність коефіцієнта сегрегації домішки. У випадку, що розглядається, тобто коли $K_S > 1$, нелінійність кривої солідусу в діапазоні малих

концентрацій домішки значно сильніше впливає на концентраційну залежність коефіцієнта її сегрегації, ніж нелінійність кривої ліквідусу.

III. Концентраційні профілі легуючих домішок за різних концентраційних залежностей коефіцієнта сегрегації

Використовуючи отримані дані щодо концентраційних залежностей коефіцієнта сегрегації, спричинених нелінійністю кривих ліквідусу і солідусу діаграми стану системи “сполука – домішка” вже за малих концентрацій домішок (3), розглянемо можливі концентраційні профілі домішок легуваних кристалів. Головно нас цікавитиме, чи можуть суттєві нелінійності діаграми стану і, відповідно, сильні залежності коефіцієнта сегрегації від концентрації домішки спричинити немонотонні концентраційні профілі розподілу легуючої домішки, коли її концентрація розподіляється вздовж осі легуваного зливку по кривій з максимумом, як це неодноразово спостерігалось на експерименті у випадку кристалів телуридів свинцю і олова, легуваних домішками РЗЕ Gd і Eu [7, 10, 13].

Будемо розглядати модельний кристал у формі циліндра. Вважатимемо, що кристалізація відбувається за квазірівноважних умов, так що в кожен момент часу в розплаві встигає встановитися рівноважна концентрація домішки. Також будемо нехтувати зміною густини матеріалу при переході з рідкого в кристалічний стан та дифузійною домішок у твердій фазі в процесі кристалізації.

Для розрахунку розіб'ємо зливку, що кристалізується (і, відповідно, розплав, з якого відбувається кристалізація), на n частин однакової товщини перпендикулярно до осі росту, як показано на рис. 5.

Розрахунок проводиться послідовними дискретними кроками, вважаючи, що концентрація домішки в межах кожної вибраної рівновеликої

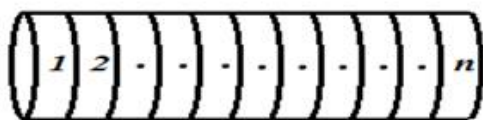


Рис. 5. Схема розбиття зливку, що кристалізується, на рівновеликі частини для розрахунку концентраційного профілю легуючої домішки.

частини зливку, що закристалізувалася, є однаковою. Іншими словами, реальний плавний розподіл легуючої домішки вздовж зливку замінюється модельною східчастою функцією. Чим більше n , тим менша довжина сходинки, тим ближчою є модельна східчаста функція до плавної. У своїх розрахунках весь зливков, що легується і довжину якого приймали за одиницю, ми розбивали на 100 частин. У частині 1, що кристалізується першою, концентрація домішки в твердій фазі $x_S(1)$ визначається вихідною концентрацією домішки в розплаві $x_L(0)$ і відповідним їй значенням коефіцієнта сегрегації $K_S(x_L(0))$, у частині 2 – концентрацією домішки $x_L(1)$, що залишилася у розплаві після кристалізації частини 1, та відповідним їй значенням коефіцієнта сегрегації $K_S(x_L(1))$ і так далі.

Зважаючи на різну “чутливість” концентраційних

залежностей коефіцієнта сегрегації домішки до нелінійності кривих ліквідусу і солідусу, модельні криві розподілу концентрації домішки вздовж зливків, що кристалізуються з легованого розплаву, були в першу чергу проаналізовані для двох граничних випадків діаграми стану (3), а саме “лінійна крива ліквідусу – нелінійна крива солідусу” і, навпаки, “нелінійна крива ліквідусу – лінійна крива солідусу”. Максимальні значення “кривизни” кривих вибирались з умови, щоб для зазначеної вище максимальної концентрації домішки, що розглядається, тобто $x = 0.01$, лінії ліквідусу і солідусу не перетинались.

На рис. 6 показані модельні концентраційні профілі домішки для зазначених випадків ліній солідусу і ліквідусу і вихідної концентрації домішки в розплаві $x_L(0) = 0,005$.

Попри те, що нелінійність кривих солідусу і ліквідусу по-різному впливає на характер розподілу домішки вздовж осі легованого з розплав кристалічного зливку (рис. 6a і рис. 6,b), обидва розподіли мають одну і ту ж важливу для нас особливість – вони є монотонно спадними. Такий же монотонно спадний розподіл домішки має місце і за будь-якої іншої вихідної її концентрації в розплаві у випадку нелінійної кривої солідусу. У випадку нелінійної кривої ліквідусу це не завжди так, що ілюструють модельні дані рис. 7,a, наведені для

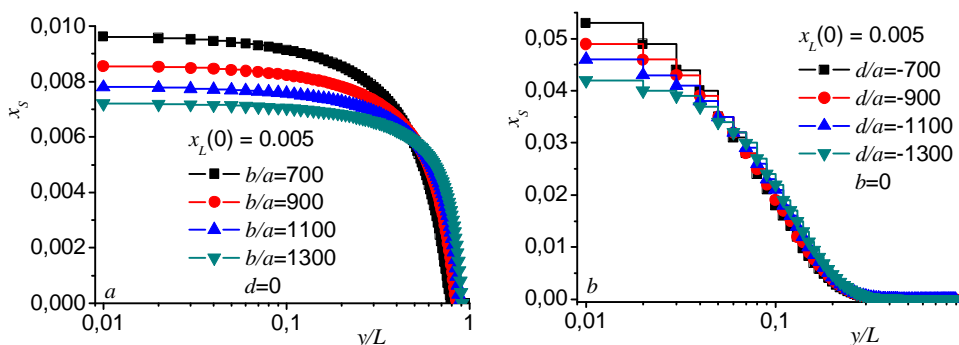


Рис. 6. Модельні криві розподілу концентрації домішки вздовж осі легованого зливку. y – біжуча координата, L – загальна довжина зливку. Параметри діаграми стану (3): $a = 100$ К; $c/a = 15$; b і d вказані на рисунках

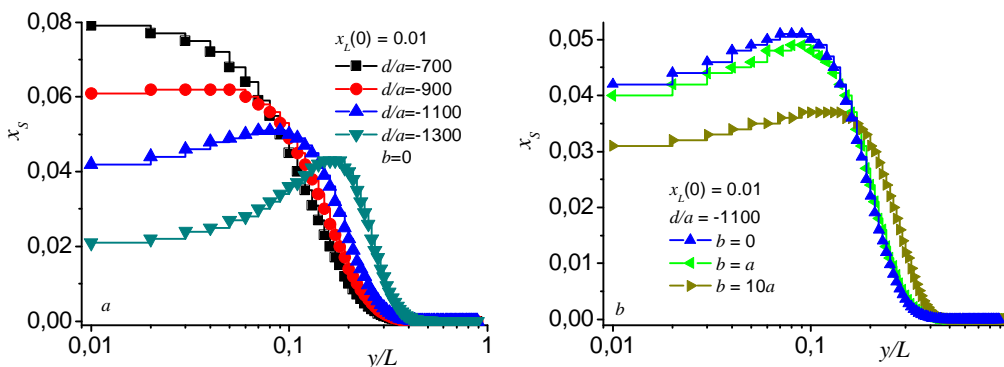


Рис. 7. Модельні криві розподілу концентрації домішки вздовж осі легованого зливку. Параметри діаграми стану (3): $a = 100$ К; $c/a = 15$; b і d вказані на рисунках

вихідної концентрації домішки в розплаві $x_L(0) = 0,01$.

Бачимо, що за помірної нелінійності кривої ліквідусу ($d/a = -700$) розподіл домішки вздовж зливку монотонно спадний, як й у випадку в два рази меншої її вихідної концентрації в розплаві (рис. 6,b), тоді як для більш сильних нелінійностей кривої ліквідусу він стає немонотонним і має вигляд кривої з максимумом. Одночасне врахування не тільки нелінійності кривої ліквідусу, а й нелінійності кривої солідусу не змінює якісно вигляду концентраційного профілю легуючої домішки в зливку, тільки зменшує висоту максимуму по відношенню до концентрації домішки у початковій частині зливку, що кристалізується, і зсуває положення цього максимуму в напрямку до кінця зливку (рис. 7,b).

IV. Обговорення результатів

Аналізуючи наведені на рис.6 і 7 модельні криві розподілу легуючої домішки вздовж легованого домішкою зливку за різних значень параметрів a , b , c і d діаграми стану (3), можемо констатувати, що нелінійність кривої солідусу системи “сполука – домішка” ні за якого співвідношення параметрів діаграми стану (3) не веде до немонотонного профілю розподілу домішок вздовж легованого зливку. Цей результат не є наслідком вибраних значень параметрів діаграми стану “сполука – домішка”. Числові значення параметрів впливають тільки на кількісні характеристики концентраційних профілів домішки, але не впливають на характер цих змін. Немонотонний профіль розподілу концентрації домішки вздовж легованого зливку формально можна отримати у випадку нелінійності кривої ліквідусу за певних співвідношень параметрів діаграми стану і вихідної концентрації домішки в розплаві. Однак цей формальний математичний результат, як показує більш детальний аналіз, не має під собою реального фізичного підґрунтя.

Дійсно. Оскільки ми використовуємо квадратичне наближення для залежності температур солідусу і ліквідусу від концентрації домішки, а в останньому випадку параметри c і d мають протилежні знаки, то лінія ліквідусу діаграми стану (3) описується кривою з максимумом. Положення максимуму на шкалі концентрації відповідає її значенню в розплаві $x_L^{extr} = -c/2d$. За значень параметрів діаграми стану (3), для яких розраховані концентраційні профілі домішки на рис. 6,b, та 7,a,b, величина x_L^{extr} становить приблизно 1,07; 0,83; 0,68 і 0,58 % ат. для $d = -700a$, $-900a$, $-1100a$ і $-1300a$ відповідно. Бачимо, що для першої вихідної концентрації домішки в розплаві $x_L(0) = 0,005$ її величина є меншою ніж x_L^{extr} за всіх чотирьох використаних для розрахунку числових значень параметра d . Це означає, що в усьому діапазоні можливої зміни концентрації домішки в розплаві від $x_L(0)$ до нуля діаграма стану типу (3) може мати

реальний фізичний зміст, оскільки на залежності $T_L(x)$ немає екстремуму. І в усіх цих чотирьох випадках профіль розподілу домішки вздовж зливку є монотонно спадним.

Для вихідної концентрації домішки в розплаві $x_L(0) = 0,01$ її величина є меншою ніж x_L^{extr} тільки для випадку $d = -700a$, тоді як для решти трьох значень параметра d діаграми стану (3) справедливою є зворотна нерівність $x_L(0) > x_L^{extr}$. І саме у першому випадку концентраційний профіль легуючої домішки є монотонним, тоді як для решти трьох він немонотонний і описується кривою з максимумом. Звідси випливає, що для того, щоб спричинений особливостями діаграми стану розподіл домішки вздовж легованого зливку був немонотонним і описувався кривою з максимумом, крива ліквідусу теж повинна бути немонотонною і проходити через максимум при зміні концентрації домішки від її вихідного значення в розплаві $x_L(0)$ до нуля, що не має фізичного смислу. Як можна бачити з порівняння координатних залежностей концентрації домішки у твердій x_S і рідкій x_L фазах зливку, що кристалізується з легованого розплаву, показаного на рис. 8, зростання x_S з ростом координати відбувається тільки до тих пір, доки x_L залишається вищою за величину x_L^{extr} для заданих значень параметрів кривої ліквідусу. Коли x_L в розплаві, що кристалізується, стає меншим за x_L^{extr} , концентрація домішки у твердій фазі по мірі кристалізації легованого розплаву починає зменшуватися, як і повинно бути у випадку домішки, коефіцієнт сегрегації якої $K_S > 1$. Власне розподіл домішки вздовж легованого зливку за нелінійності кривої солідусу саме тому і не має немонотонностей, що на залежності температури солідусу від концентрації домішки для діаграми стану (3) немає екстремуму.

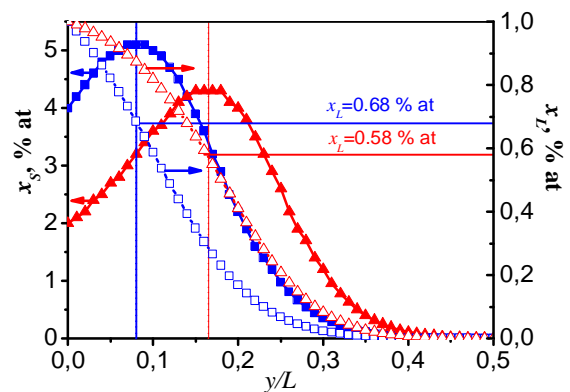


Рис. 8. Модельні криві розподілу концентрації домішки в твердій (темні значки) і рідкій (світлі значки) фазах вздовж осі зливку, що кристалізується з легованого розплаву, коли параметри діаграми стану (3) дорівнюють: $a = 100$ К, $b = 0$, $c = 15a$, $d = -1100a$ (квадрати) і $-1300a$ (трикутники).

Необхідно зазначити, що отримані модельні закономірності щодо умови наявності екстремуму на кривій розподілу легуючої домішки вздовж зливку, що вирощується з розплаву, не є результатом квадратичного наближення (3) залежності температур ліквідусу від концентрації домішки. Як показують розрахунки, ця умова є обов'язковою і за будь-яких сильніших ніж квадратична залежностей T_L від x . Це заставляє нас зробити висновок, що немонотонний розподіл домішок вздовж осі вирощування з легованого розплаву кристалів, який спостерігається, зокрема, у випадку кристалів $PbTe:Gd$ і $PbTe:Eu$, не є наслідком термодинамічних властивостей системи “базова сполука – легуюча домішка”, тобто виду їх діаграми стану за малих концентрацій домішки. Очевидно, його поява викликається конкретними технологічними умовами росту легованих кристалів, які потребують окремого детального експериментального дослідження.

Можна висунути припущення, що першочергову роль у таких немонотонних розподілах відіграє формування комплексів легуючої домішки з фоновими неконтрольованими домішками, перш за все з домішкою кисню, які завжди у тій чи іншій кількості присутні в шихті для росту кристалів. Підставою для такого припущення є той установлений на основі магнітних досліджень легованих кристалів $PbTe:Gd$ і $PbTe:Eu$

експериментальний факт, що їх початкові ділянки містять значну частину комплексів на основі домішки РЗЕ і кисню, в той час як у кінцевих частинах легованих зливоків такі комплекси практично не фіксуються [16].

Висновки

Проаналізовано характер сегрегації домішки для випадків лінійної і квадратичної залежностей температур ліквідусу T_L і солідусу T_S від концентрації домішки за умови її малої концентрації x . Показано, що за будь-яких фізично обґрунтованих залежностей $T_L(x)$ і $T_S(x)$ розподіл легуючої домішки вздовж зливку, що росте з легованого розплаву, завжди є монотонним. Висунуто припущення, які могли би пояснити немонотонності таких розподілів, що спостерігаються на експерименті у випадку кристалів телуридів свинцю і олова, легованих домішками рідкісноземельних елементів Gd і Eu .

Заячук Д.М. - доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій;
Ільїна О.С. - магістр, аспірант кафедри електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій.

- [1] V.F. Masterov, L.F. Zaharenkov. FTP. 24, 610 (1990).
- [2] V.F. Masterov. FTP. 27, 1435 (1993).
- [3] E.P. Skipetrov, N.A. Chernova, and E. I. Slyn'ko. Phys. Rev. B. 66, 085204 (2002).
- [4] R. Jones. Optical Materials. 28, 718 (2006).
- [5] V. Jovovic, S.J. Thiagarajan, J. West, J.P. Heremans, T. Story, Z. Golacki, W. Paszkowicz, and V. Osinniy. J. Appl. Phys. 102, 043707 (2007).
- [6] D.M. Zayachuk, D.D. Ivanchuk, R.D. Ivanchuk, S.S. Maslyanchuk, and V.I. Mikityuk. Phys. Stat. Sol. (a). 119, 215 (1990).
- [7] D.M. Zayachuk, E.L. Matulenis, V.I. Mikityuk. J. Cryst. Growth. 121, 235 (1992).
- [8] D.M. Zajachuk, O.A. Dobrjanskij. FTP. 32, 1331 (1998).
- [9] D.M. Zajachuk, V.I. Mikityuk. ZhPS. 54, 98 (1991).
- [10] D.M. Zayachuk, V.I. Mikityuk, P.M. Starik. Mater. Sci. Engineering, B. 14, 241 (1992).
- [11] V.I. Mikityuk, D.M. Zajachuk, P.M. Starik, V.I. Garasim, V.P. Krasnodemskij. Neorganicheskie Materialy. 31, 1315 (1995).
- [12] D.M. Zajachuk, V.I. Mikityuk, Є.О. Poligach, V.Є. Slin'ko, O.G. Handozhko, V.V. Shlemkevich. Fizika i Himija Tverdogo Tila. 10, 272 (2009).
- [13] D.M., Zajachuk, V.I. Mikityuk, A.V. Pashuk, V.V. Shlemkevich, O. Shvec'. Visnik Nacional'nogo Universitetu "L'vivs'ka Politehnika", Elektronika. 681, 112 (2010).
- [14] V. Pfann. Zonnaja plavka (Mir, Moskva, 1970).
- [15] D.M. Zayachuk, V.I. Mikityuk, A.V. Pashuk, V.V. Shlemkevych, K.S. Ulyanitsky, D. Kaczorowski. Journal of Physical Studies. 16, 1703 (2012).
- [16] D.M. Zayachuk. JMMM. 322, 60 (2010).

D.M. Zayachuk, O.S. Ilyina

The Problem of Segregation of Rare-Earth Impurities in Iv-Vi Semiconductors Grown from Doped Melts

Lviv Polytechnic National University, 12 S. Bandera St, Lviv, Ukraine, 79013

The results of non-monotonic distribution of impurities of rare-earth elements (REE) in IV-VI crystals grown from the melt by Bridgman method and doped during growth are analyzed. The analysis is performed in linear and square approaches of dependence of liquidus temperature T_L and solidus temperature T_S of the system "IV-VI-host - REE impurity" on impurity content x for low concentration of dopant. It is shown that nonlinearity of $T_L(x)$ and $T_S(x)$ dependences significantly modifies the distribution of impurity along the doped crystals. However for physically reasonable dependences of the liquidus and solidus temperatures on impurity concentration this nonlinearity cannot lead to non-monotonic impurity distribution. It is concluded that non-monotonic dependence like maximum on coordinate distribution of concentration of REE impurity in the IV-VI doped crystals are not caused by a state diagram "IV-VI-host - REE impurity" but are of technological origin. It is suggested that non-monotonous concentration distribution of REE impurities along doped IV-VI crystals is caused by formation of complexes of both dopant and background impurities in the crystal, first of all the complexes of REE impurities and oxygen, which is always present in the grown process of PbTe crystals from melt.

Keywords: doping, IV-VI semiconductors, Bridgman method, rare-earth impurities, segregation.