

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ГЛУБОКУЮ ОЧИСТКУ МЕТАЛЛОВ

*Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, А.И. Кондрик*

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”,  
г. Харьков, Украина;*

*E-mail: gkovtun@kipt.kharkov.ua; факс (057)335-16-88; тел. (057)335-66-52*

Методом компьютерного моделирования выполнено исследование влияния условий направленной кристаллизации на перераспределение примесей при их низком содержании в расплаве. В основу расчетов взята теория концентрационного переохлаждения на границе раздела жидкой и твердой фазы. Построены поверхности, соответствующие условиям возникновения концентрационного переохлаждения, вызываемого примесями в Cd, Zn и Te.

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена изучению влияния условий направленной кристаллизации на глубокую очистку металлов, представляющих интерес для микроэлектроники. К материалам микроэлектроники относятся прежде всего вещества высокой степени чистоты, которые во многом определяют дальнейшее развитие этой приоритетной области. Наряду с элементарными полупроводниками (Si, Ge) в микроэлектронике стали использоваться полупроводниковые соединения типа  $A_3B_5$ ,  $A_2B_6$ ,  $A_4B_6$ , а также твердые растворы на их основе. Исходными элементами для получения полупроводниковых соединений являются индий, галлий, сурьма, алюминий, мышьяк, цинк, кадмий, теллур и др. Чистота этих материалов определяет качество полученных соединений.

Одним из способов глубокой очистки металлов является направленная кристаллизация. Данные работы [1] показывают, что для большинства перечисленных выше элементов на завершающем этапе очистки направленная кристаллизация рассматривается обязательным процессом в технологических схемах глубокого рафинирования.

Ввиду того, что методы направленной кристаллизации уже реализуются в промышленных технологических схемах рафинирования, остается актуальной задача оптимизации процессов очистки с целью получения максимальной чистоты с минимальными затратами. Понимание и учет факторов, влияющих на перераспределение примеси на границе раздела жидкой и твердой фаз, позволит заранее планировать процесс очистки и оценивать достигаемую чистоту конкретного металла.

Целью данной работы является количественное исследование влияния условий направленной кристаллизации на эффективность очистки при низком содержании примеси в исходном металле.

## 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Проведенные в 50-х годах прошлого века экспериментальные и теоретические исследования показали, что при направленной кристаллизации происходит сегрегация примесей во взаимосвязи со структурой [2–5]. Размер и регулярность элементов структуры (“гофры”, ячейки, дендриты) зависят от скорости роста, температурного градиента на фронте кристаллизации и содержания примесей в исходном расплаве. Была выдвинута теория, которая учитывает происхождение и наблюдаемые свойства структуры. Согласно этой теории формирование структуры происходит главным образом при особом распределении примесей, возникающем в процессе неравновесного затвердевания (рис. 1).

На рис. 1,а показано распределение примеси для равновесных условий, а на рис. 1,б – для случая, когда в процессе кристаллизации межфазовая граница движется с конечной скоростью. Во втором случае концентрация примесей увеличивается в узкой области перед фронтом кристаллизации вследствие низкой скорости их диффузии. Это увеличение содержания примесей в неравновесных условиях будет сопровождаться снижением температуры ликвидуса на границе раздела (рис. 2).

Если распределение температуры в жидкой фазе является таким, как показано прямой линией (см. рис. 2), тогда очевидно, что каждый элемент слоя жидкости толщиной  $x$  между границей раздела и параллельной ей поверхностью находится при температуре ниже, чем температура возможного начала затвердевания. Поскольку температура этого слоя ниже равновесной температуры ликвидуса, он переохлажден. Очевидно, что такое переохлаждение вызвано изменением состава на границе раздела, и его принято относить к концентрационному переохлаждению. При создании крутого градиента температуры на границе раздела (линия  $aa'$ ) концентрационное переохлаждение может быть устранено.



Рис. 1. Распределение примеси: стационарная граница (а), движущаяся граница (б)

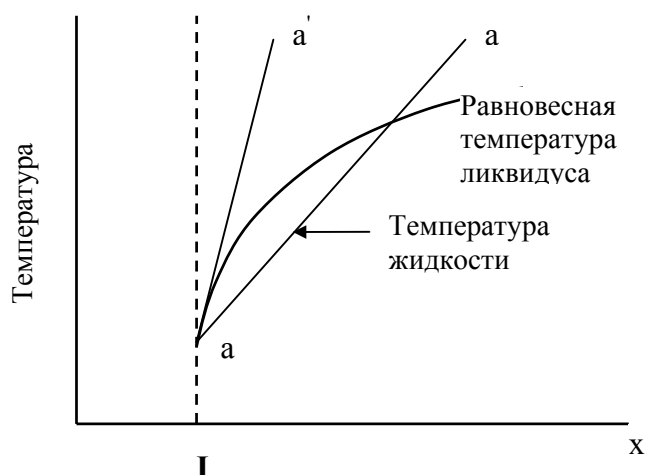


Рис. 2. Распределение температуры в жидкости вблизи фронта кристаллизации

В работе [3] приведен расчет условий возникновения концентрационного переохлаждения, который заключается в следующем. Равновесная температура для любой точки на фронте кристаллизации дается выражением:

$$T_E = T_0 - mC_0 \left[ 1 + \frac{1-k}{k} \exp\left(-\frac{R}{D} x'\right) \right], \quad (1)$$

где  $T_0$  – температура плавления чистого металла;  $m$  – наклон линии ликвидуса;  $C_0$  – исходная концентрация примеси в расплаве;  $k$  – равновесный коэффициент распределения примеси;  $R$  – скорость продвижения межфазовой границы;  $D$  – коэффициент диффузии примеси в жидкости;  $x'$  – расстояние от фронта кристаллизации.

Температура на границе раздела жидкой и твердой фаз представляется следующим образом:

$$T = T_0 - m \frac{C_0}{k} + Gx', \quad (2)$$

где  $T_0 - mC_0/k$  – температура у фронта раздела;  $G$  – температурный градиент в жидкости.

Из уравнений (1) и (2) можно определить критические скорости роста и температурный градиент при отсутствии переохлаждения, приравнявая наклоны двух кривых у границы раздела. Эти критические величины определяются из уравнения [3]:

$$\frac{G}{R} \leq -\frac{mC_0(1-k)}{Dk} \quad (3)$$

или

$$R \geq -\frac{GDk}{mC_0(1-k)}. \quad (3a)$$

Существование такого примесного распределения и его взаимосвязь с распределением температуры в расплаве у границы раздела исследованы в работах [2, 4] для объяснения ячеистой и дендритной структуры, которая встречается в металлических кристаллах технической чистоты, выращиваемых из расплава в условиях низких градиентов температуры на фронте кристаллизации и высоких скоростях роста. Показано, что границы ячеек являются областями, обогащенными примесями. Таким образом, для определенного ряда условий роста распределение примеси больше не является одномерным в направлении движения фронта кристаллизации, а охватывает трехмерную ячеистую сеть в металле. Это приводит к снижению или полному устранению эффекта одномерного распределения примеси, т.е. эффекта очистки кристаллизующегося металла.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе в качестве критерия оценки эффективности очистки при низком содержании примеси взято выполнение условия (3), т.е. учет влияния морфологии фронта кристаллизации. Предполагается, что очистка не эффективна при переходе от гладкого фронта кристаллизации к ячеистому или дендритному. В качестве основных параметров, влияющих на такой переход, взяты значения  $R$ ,  $G$ ,  $C_0$ . Необходимо отметить, что поскольку нас интересуют малые значения содержания примесей, то они считались полностью растворенными в твердой фазе, т.е. рассматривались однофазные системы.

На рис. 3 построены трехмерные зависимости  $R(C_0, G)$  в виде поверхностей, на которых выполняются условия возникновения концентрационного переохлаждения

$$R = \frac{GDk}{mC_0(1-k)}. \quad \text{Иными словами, это}$$

поверхности, в каждой точке которых начинаются изменения морфологии фронта кристаллизации от гладкого к ячеистой и дендритной структуре. Такие трехмерные зависимости построены для малых концентраций примесей Sn в Zn, Sb в Cd и Ge в Te. Очевидно, что на всех графиках области, расположенные выше упомянутых поверхностей, являются областями, соответствующими ячеистой или дендритной структуре фронта кристаллизации, т.е., где заведомо выполняются условия концентрационного переохлаждения (см. условие 3а).

Значения  $G$  выбраны типичными для процессов направленной кристаллизации металлов с использованием как обычных, так и специально разработанных тепловых узлов с высокими температурными градиентами. Значения исходной концентрации примеси  $C_0$  разбиты для наглядности на интервалы, внутри которых эта величина изменяется в десять раз. Коэффициенты диффузии  $D$  принимались во всех случаях равными  $3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Для коэффициентов распределения примесей  $k$  выбраны их предельные значения, которые вместе с параметрами  $m$  являются постоянными величинами для нашего случая малых концентраций и представляют следующие значения указанных величин [6]. Для системы Zn-Te:  $m = -5,058$ ,  $k = 0,07$ ; для Cd-Sb:  $m = -1,9179$ ,  $k = 0,6$ ; для Te-Ge:  $m = -2,4402$ ,  $k = 0,02$ .

На примере данных систем (см. рис. 3) с учетом принятых допущений, видно, что для примесей с низкими концентрациями существуют критические условия для величин  $R$ ,  $G$  и  $C_0$ , при которых будет нарушаться одномерное перераспределение примеси, т.е. не будет осуществляться кристаллизационная очистка. Такие критические условия выполняются в областях, расположенных выше построенных поверхностей.

Необходимо также отметить и влияние значений коэффициентов распределения примесей на критическую скорость кристаллизации  $R_{кр}$ , при которой наступает концентрационное переохлаждение. Например, для систем Cd-Sb и Te-Ge отношение величин  $k$  равно 30, в то время как  $R_{кр}$  отличаются на два порядка.

Для учета присутствия в рафинируемом металле определенной суммы примесей для таких оценочных расчетов, по-видимому, необходимо учитывать суммарное наложение их воздействий на возникновение концентрационного переохлаждения, а значения  $k$  и  $m$  нужно усреднять.

Для примесей, имеющих значение  $k > 1$ , картина явлений будет аналогичной, т.е. очистки кристаллов не будет в области, расположенной выше соответствующих поверхностей (при

$$R > -\frac{GDk}{mC_0(1-k)}), \text{ но в этом случае границы}$$

ячеек будут обеднены такими примесями. В идеальном случае, при совпадении параметров противоположного действия на границе раздела, концентрационное перераспределение примесей в плоскости фронта кристаллизации может нивелироваться. Такой прием можно использовать для управления морфологией фронта кристаллизации.

Приведенные результаты учитывались (после оценочного экспериментального определения значения градиента температуры на границе раздела) при выборе скорости направленной кристаллизации из расплава по Чохральскому кристаллов Cd, Zn и Te при их глубокой очистке этим методом [7-9].

## ВЫВОДЫ

На основе теории концентрационного переохлаждения проведены количественные исследования влияния условий кристаллизации на эффективность очистки при низких концентрациях примеси.

Получены критические параметры ( $R$ ,  $G$ ,  $C_0$ ) для определения областей возникновения концентрационного переохлаждения для отдельных примесей в кадмии, цинке и теллуре.

Отмечено влияние значения коэффициента кристаллизации, при которой наступает распределения на критическую скорость концентрационное переохлаждение.

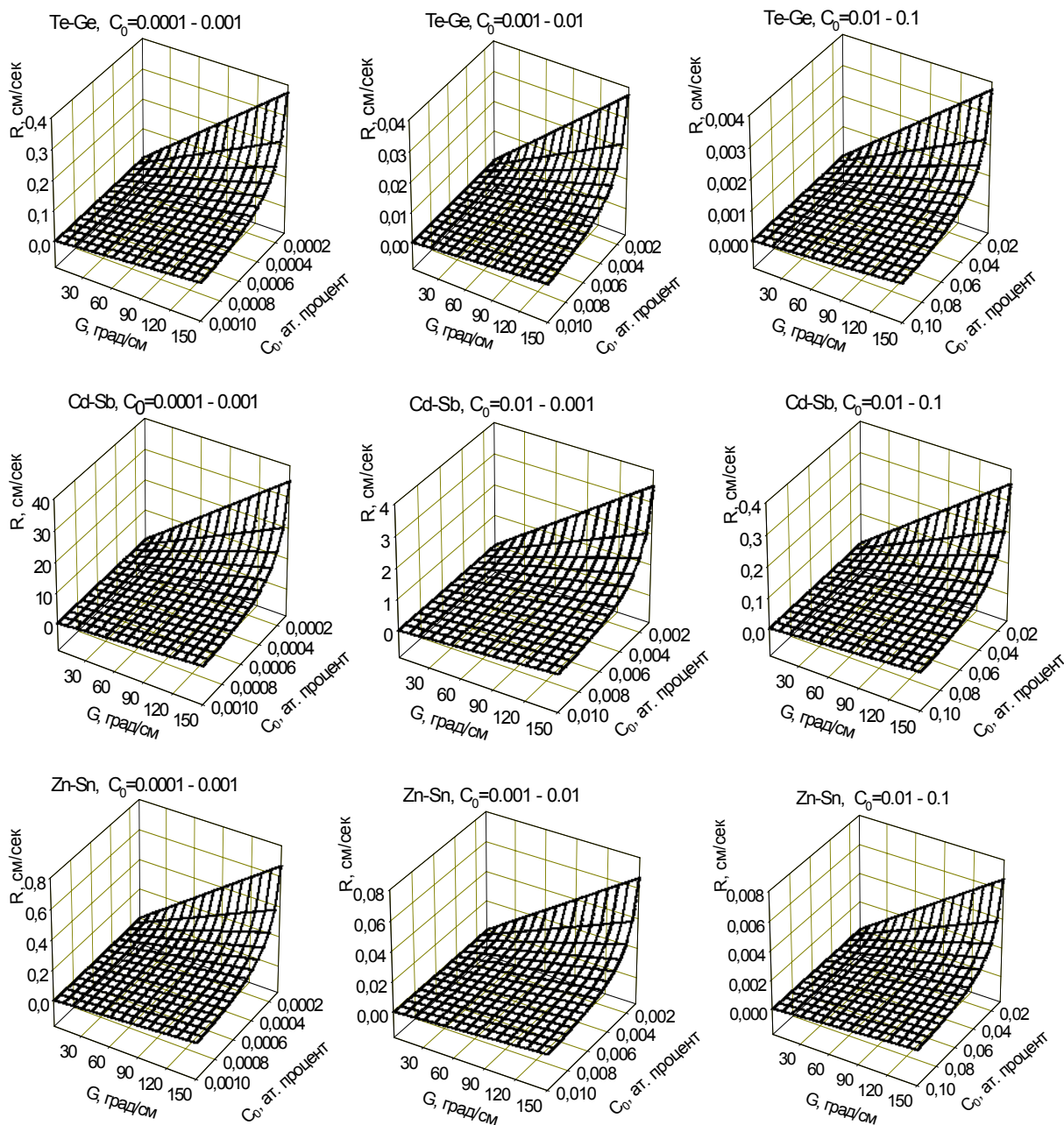


Рис.3. Поверхности изменения морфологии фронта кристаллизации в процессе направленной кристаллизации вследствие концентрационного переохлаждения, вызванного примесями Ge в Te ( $k = 0,02$ ); Sb в Cd ( $k = 0,6$ ) и Sn в Zn ( $k = 0,07$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С.С. Гражулис. Проблемы получения и анализа веществ особой чистоты // VII Международная конференция по микроэлектронике. Минск, 1990, т. 1, с. 39-44.
2. J.W. Rutter, B. Chalmers. A prismatic substructure formed during solidification of metals // *Canadian Journal of Physics*. 1953, v. 31, p. 15 - 39.
3. W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter and B. Chalmers. The distribution of solute atoms during the solidification of metals // *Acta metallurgica*. July 1953, v. 1, №4, p. 428 - 437.
4. W.A. Tiller, J.W. Rutter. The effect of growth conditions upon the solidification of a binary alloy // *Canadian Journal of Physics*. 1956, v. 34, p. 96 -121.

5. B. Chalmers. The preparation of single crystals and bicrystals by the controlled solidification of molten metals // *Canadian Journal of Physics*. 1953, v. 31, №1, p. 132 - 146.
6. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, О.А. Даценко. Расчетный метод определения предельных коэффициентов распределения примесей  $K_0$  limB при направленной кристаллизации металлов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия "Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники"*(13). 2003, №5, с. 3 - 6.
7. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, Ю.В. Горбенко. Получение высокочистого теллура сочетанием дистилляции в вакууме и кристаллизации из расплава // *Труды IV Международной конференции "Благородные и редкие металлы, БРМ-2003"*, 22–26 сентября, 2003. Донецк, 2003, с. 446-448.
8. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, В.Д. Вирич. Получение цинка высокой чистоты сочетанием дистилляционного и кристаллизационного методов очистки // *Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Серія фізична "Ядра, частинки, поля"*. 2004, № 619, в.1(23), с. 95-104.
9. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань. Получение кадмия высокой чистоты для микроэлектроники // *Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Серія фізична "Ядра, частинки, поля"*. 2004, № 642, в.3(25), с. 27 – 34.

## **ВПЛИВ УМОВ НАПРАВЛЕНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ НА ГЛИБОКУ ОЧИСТКУ МЕТАЛІВ**

*Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, А.І. Кондрік*

Методом комп'ютерного моделювання виконано дослідження впливу умов направленої кристалізації на перерозподіл домішок при їх низькому вмісті в розплаві. В основу розрахунків взята теорія концентраційного переохолодження на межі розділу рідкої та твердої фази. Побудовані поверхні, що відповідають умовам виникнення концентраційного переохолодження, викликаного домішками в Cd, Zn і Te.

## **INFLUENCE OF ORIENTED CRYSTALLIZATION CONDITIONS ON A FINE CLEANING OF THE METALS**

*G.P. Kovtun, A.P. Shcherban', A.I. Kondrik*

The investigation of influence of oriented crystallization conditions on impurity redistribution, on the assumption of their low content in an alloy, was realized by the computer simulation method. The theory of concentration-response overcooling at the solid and liquid phases boundary was taken as a basic one for calculations. The surfaces corresponded to conditions of origin of concentration overcooling caused by impurities in Cd, Zn and Te have been built.