

ZONÁLNÍ TAVENÍ JAKO KRYSTALIZAČNÍ A RAFINAČNÍ METODA

Jaromír Drápala, Lumír Kuchař, Vysoká škola báňská - TU Ostrava

1 Úvod

Zonální tavení patří mezi výběrové metody krystalizace.

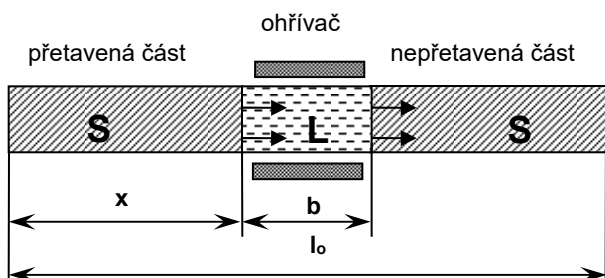
- Metoda zonálního tavení se používá zejména pro
- rafinaci látek na vysokou chemickou čistotu
 - legování (rovnoměrné rozložení příměsí)
 - přípravu krystalů (monokrystalů, bikrystalů).

Poprvé se úspěšně uplatnilo při čištění germania pro tranzistory. Úspěch dosažený jeho pomocí byl tak nápadný, že se rychle zavedlo do technické praxe. Od té doby se této metody použilo u více než tisíce látek kovových, anorganických, organických a polovodičových, sloučenin a různých solí.

2 Princip zonálního tavení

Při zonálním tavení dochází k řízenému rozdělování příměsí a nečistot přítomných ve výchozím materiálu periodickým opakováním rafinačního krystalizačního procesu v omezené části (zóně) taveného krystalu. Při zonálním tavení je v krystalu o délce l_0 roztavena pouze jeho definovaná část, úzká zóna o šířce b - obr. 1. Tato roztavená zóna s koncentrací příměsí v tavenině C_L postupuje krystalem a má dvě rozhraní tavenina/pevná fáze:

- frontu tavení v místě $(x+b)$, kde je původní pevná fáze o koncentraci $C_0(x+b)$ do zóny natavována
- frontu tuhnutí v místě (x) , kde v zóně roztavený a prouděním v tavenině homogenizovaný materiál o koncentraci C_L opět tuhne, ovšem s novou koncentrací $C_1(x)$.



Obr. 1. Princip zonálního tavení.

Koncentrační profil příměsí lze podle Pfanna [1] pro první průchod zóny krystalem popsat rovnicí:

$$C_1(x) = C_0 \left[1 - (1-k) \exp \left(-\frac{kx}{b} \right) \right] \quad (1)$$

kde C_0 - původní koncentrace dané příměsí v celém objemu krystalu

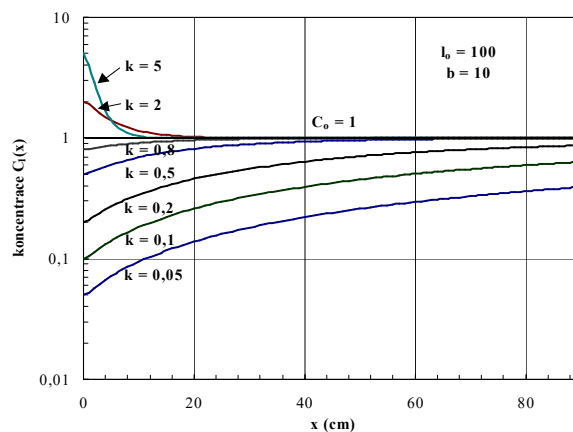
- $C_1(x)$ - nová koncentrace příměsí v utužené části krystalu v místě x po jednom průchodu zóny
- k - rozdělovací koeficient příměsí v základní látce definovaný jako izotermní poměr koncentrace příměsí v pevné a kapalně fázi
- b - šířka zóny.

Při sestavení rovnice (1) vycházel Pfann z těchto předpokladů:

- difuze příměsí D_L v tavenině je úplná a ideální
- difuze příměsí D_S v tuhé fázi je nulová
- rozdělovací koeficient k je konstantní a nezávisí na koncentraci příměsí
- šířka zóny je konstantní
- příměs tvoří se základní látkou tuhý roztok
- při tuhnutí se hustota materiálu nemění ($\rho_S/\rho_L = 1$)

Rovnice (1) platí za výše uvedených podmínek v intervalu $x \in (0, l_0 - b)$. Pro $x = 0$ platí $C_1(0) = k C_0$.

Charakter rozložení příměsí s různými hodnotami rozdělovacího koeficientu k po jednom průchodu zóny krystalem je na obr. 2.



Obr. 2. Koncentrační profily zonálního tavení po jednom průchodu zóny pro různé hodnoty rozdělovacího koeficientu k .

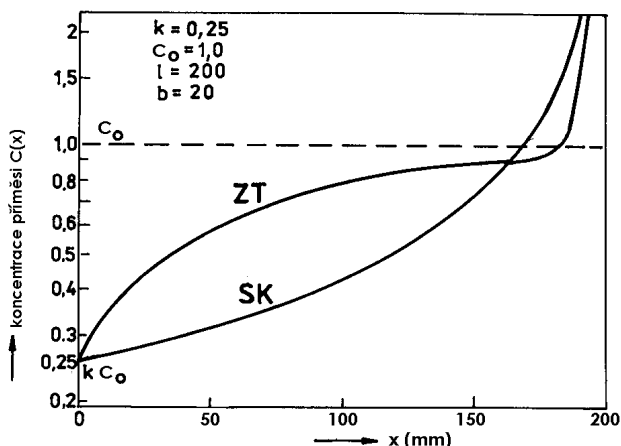
Při směrové krystalizaci (viz kap. Růst krystalů Bridgmanovou metodou) je na rozdíl od zonálního tavení roztavena na počátku procesu celá vsázka (násada) a krystal roste řízeným tuhnutím taveniny při vhodném teplotním gradientu na rozhraní tavenina / krystal.

Na obr. 3 jsou porovnány koncentrační profily zonálního tavení a směrové krystalizace pro $k < 1$. Ochuzení nebo obohacení o cizí příměsí je v úzké zóně při jednonásobném zonálním tavení v důsledku jejího menšího objemu nižší, než je tomu při směrové krystalizaci. V souladu s tím je po jednom průchodu zóny hladina koncentrace příměsí v přetaveném krystalu vyšší, než je

tomu při směrové krystalizaci (platí pro $k < 1$). Pokud by se šířka zóny b rovnala celkové délce krystalu l_0 , přejde rovnice zonálního tavení (1) do tvaru rovnice směrové krystalizace:

$$C(x) = kC_0(1-f)^{k-1} \quad (2)$$

kde f je podíl ztuhlé fáze.



Obr. 3. Porovnání koncentračních profilů po jednom procesu tavení pro příměs s $k < 1$.

- a) zonální tavení (ZT)
- b) směrová krystalizace (SK)

3 Vícenásobné zonální tavení

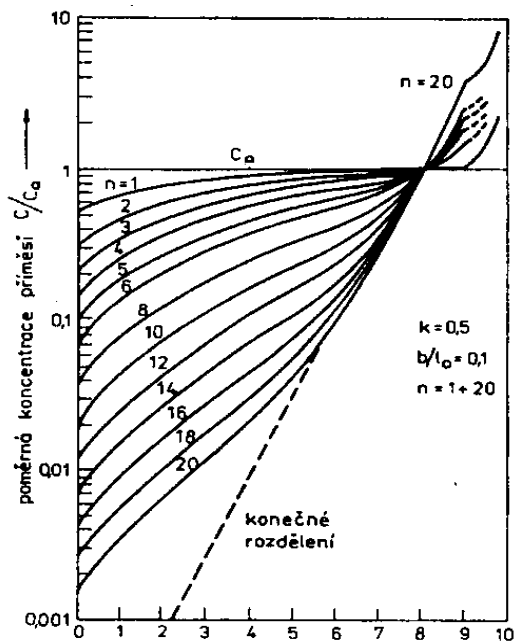
Pro vícenásobné zonální tavení byla na základě zákona o zachování hmoty odvozena Burrisem, Stockmanem a Dillonem [2] rovnice umožňující výpočet koncentrace v krystalu po n -tém průchodu zóny. Jejich rovnice udává vztah mezi změnou koncentrace příměsi v postupující zóně a rozdílem mezi tokem příměsi, který do zóny vstupuje a tokem příměsi, který zónu opouští. Finální vztah má tvar

$$C_n(x) = \frac{k}{b} \left[\int_0^{x+b} C_{n-1}(x) dx - \int_0^x C_n(x) dx \right], \quad (2)$$

avšak neplatí pro celou délku krystalu. V okamžiku, kdy fronta natavování dosáhne konce krystalu, probíhá v tomto posledním zbytku taveniny směrová krystalizace.

Na obr. 4 je znázorněn přírůstek rafinačního účinku po jednom až 20 průchodech zóny. Porovnáním se směrovou krystalizací a jejím koncentračním profilem vyplývá, že zonální tavení je účinnou metodou rafinace jen v tom případě, je-li vedeno jako vícenásobný rafinační proces. Při něm lze v závislosti na parametrech b , k a l_0 dosáhnout tzv. konečného čili mezního rozdělení příměsi v krystalu. Po ukončení celého n -násobného procesu zonálního tavení je čistší, rafinovaná část krystalu oddělena a je určena k dalšímu zpracování.

Nedostatkem zonálního tavení, ale i směrové krystalizace jako rafinačních metod je současná přítomnost příměsí s $k > 1$ i $k < 1$ v základní látce. Je tedy nutno před zvolením těchto metod rafinace vyhodnotit přítomnost všech příměsí v základním materiálu a jejich možné rozložení vzhledem k hodnotám rozdělovacích koeficientů nebo předem volit jinou metodu jejich odstraňování.

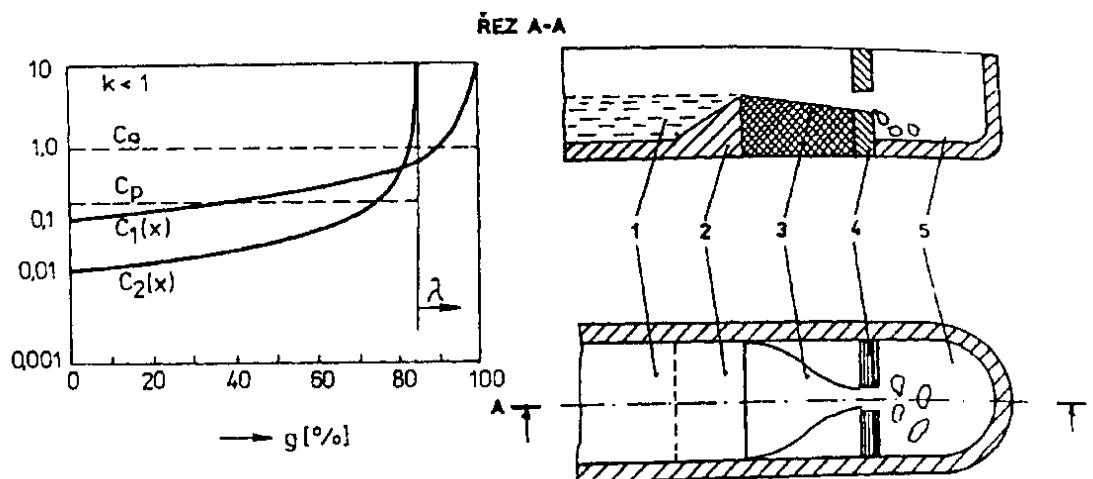


Obr. 4. Koncentrační profily zonálního tavení po 1 až 20 průchodech zóny včetně konečného rozdělení ($k = 0,5$).

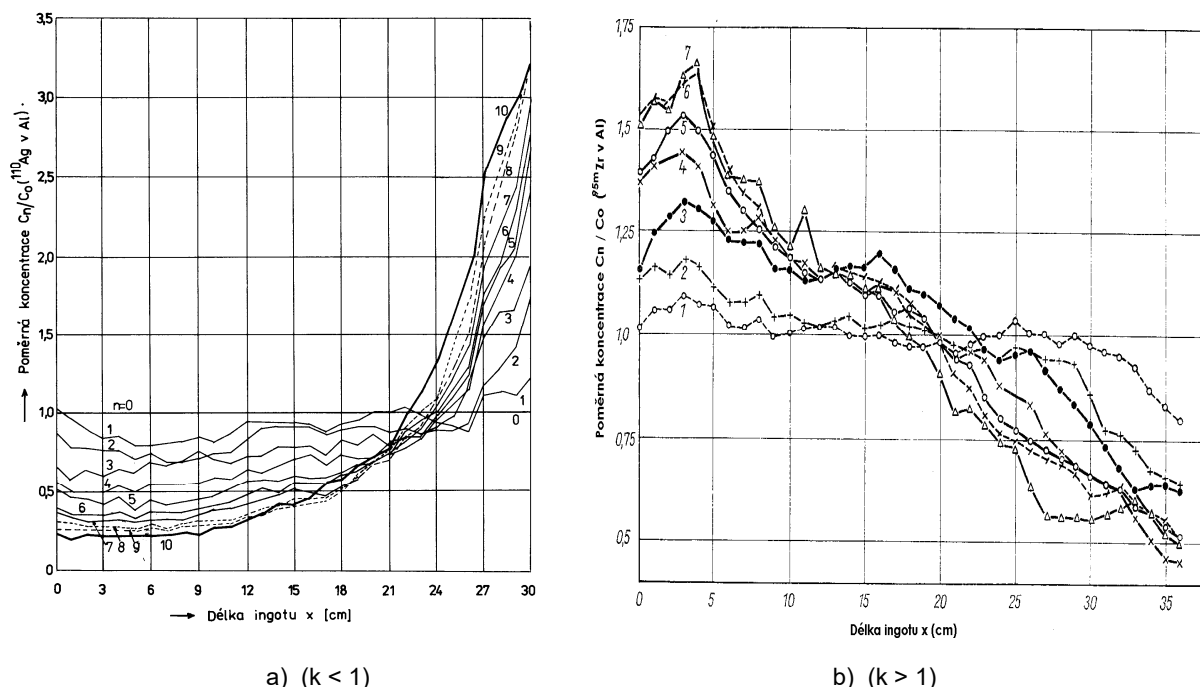
Vyššího účinku rafinace lze dosáhnout tzv. zonálním tavením nebo směrovou krystalizací s odvodem materiálu, kdy se z rafinované látky odstraňuje postupně např. po každém procesu tavení její poslední malá část z konce krystalu, která je nejvíce obohacena příměsí (při $k < 1$) [3, 4, 5]. Tento postup tedy umožní vyšší rafinační efekt materiálu. Na obr. 5 vlevo je znázorněn koncentrační profil po dvojnásobné směrové krystalizaci s odvodem materiálu po prvním procesu tavení. Silně obohacená koncová část krystalu o příměsí s $k < 1$ je mechanicky oddělena (podíl λ délky krystalu). Po následujícím roztavení (2. proces) dojde k poklesu původní koncentrace C_0 na novou průměrnou koncentraci C_p , která je nižší než C_0 . Koncentrační profil $C_2(x)$ je výhodnější než profil po klasické směrové krystalizaci bez odvodu materiálu - Bridgmanova metoda, Czochralského (CZ) metoda, kdy koncentrační profil odpovídá vždycky průběhu křivky $C_1(x)$. Na obr. 5 vpravo je schematicky znázorněna jedna z možných variant zařízení umožňující odvod posledního zbytku taveniny. Zařízení pro průmyslové uplatnění je popsáno v [6].

Jako příklad přípravy vysoce čistých látek uvádíme vlastní výsledky zonální rafinace hliníku. Pro stanovení efektivního rozdělování příměsí při zonální rafinaci a pro analýzu tohoto procesu je nutno znát koncentrační profily rozdělování příměsí a nečistot po délce zonálně taveného krystalu. Nejvhodnější metodou pro stanovení koncentračního profilu po zonální rafinaci, kde se pracuje s velmi nízkými koncentracemi příměsí, je použití vybraných radionuklidů jako indikační příměsí [5, 7].

Jako vstupní materiál byl použit hliník o směrné čistotě 4N5, do něhož byly jako indikační příměsí nalegovány radionuklid stříbra nebo radionuklid zirkonia v množství řádově 10^{-3} hmotn. %. Zonální tavení bylo prováděno na indukční vf. aparatuře v grafitové lodičce umístěné v křemenné trubici v ochranné atmosféře čistěného argonu. Vzorky byly zonálně přetaveny střední rychlostí posuvu zóny 4 a 6 $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ a po každém přetavení bylo na speciální radiometrické aparatuře



Obr. 5. Princip metody směrové krystalizace s odvodem materiálu a schéma uspořádání
1 - tavicí prostor, 2 - přepad, 3 - žlábek, 4 - mezistěna s kapilárním otvorem, 5 - sběrný prostor.



Obr. 6. Rozdělování radionuklidů a) ^{110m}Ag (1 až 10 průchodů zóny), b) ^{95m}Zr ($n = 1$ až 7 průchodů zóny) při horizontálním zonálním tavení hliníku po jednotlivých průchodech zóny.

měřeno rozložení radionuklidů Ag, resp. Zr v centimetrových intervalech z horní i spodní strany krystalu po celé jeho délce. Na obr. 6a jsou uvedeny koncentrační profily radionuklidu ^{110m}Ag a na obr. 6b profily radionuklidu ^{95m}Zr po jednotlivých průchodech zóny. Z koncentračních křivek byla metodou Burrise - Stockmana - Dillona [2], vycházející z aplikace rovnice (2), vypočtena střední hodnota efektivního rozdělovacího koeficientu radionuklidu stříbra v hliníku $k_{\text{ef}} = 0,64$, což podle rovnice Burtona - Prima - Slichtera (3) potvrzuje teoretické předpoklady $k_{\text{OAg}^{\text{Al}}} = 0,34$ [3]. V případě Zr v Al byly experimentálně zjištěny hodnoty $k_{\text{ef}} = 1,2 \pm 0,1$ pro rychlost krystalizace $v = 6 \text{ cm/h}$ a $k_{\text{ef}} = 1,4 \pm 0,2$ pro $v = 4 \text{ cm/h}$, přičemž rovnovážný rozdělovací koeficient $k_{\text{OZr}^{\text{Al}}} = 2,24$ [3].

Při zonální rafinaci se, z hlediska délky přetavovaného krystalu, příměsi s $k > 1$ (např. Zr v Al) hromadí na

počátku krystalu - viz obr. 6b a příměsi s $k < 1$ (Ag v Al) se hromadí vždy na konci krystalu - viz obr. 6a, což bylo prokázáno nejen u výše uvedeného experimentu při zonální rafinaci hliníku, ale platí obecně. Čím je rozdělovací koeficient vzdálenější od jedné, tím výraznější je rozdělovací (segregační) proces v makroprostoru krystalu.

Měření koncentračních profilů se provádí nedestruktivní štěrbinovou metodou nebo destruktivní sekční metodou. Štěrbínová metoda umožňuje objektivní statistické stanovení koncentračních profilů radionuklidů příměsí v základní látce a z nich pak výpočet efektivních rozdělovacích koeficientů k_{ef} studovaných příměsí. Měření koncentrace radionuklidu při štěrbinové metodě provádíme na speciálním zařízení vlastní konstrukce [8]. Aktivní vzorek (ingotek) se postupně zasouvá v drážce olověného krytu s tubusem pod úzkou měřicí štěrbinu, nad níž

je umístěn krystal scintilační sondy čítače impulsů, při čemž intenzita záření (četnost registrovaných γ -kvant) odpovídá poměrně koncentraci nalegovaného radionuklidu.

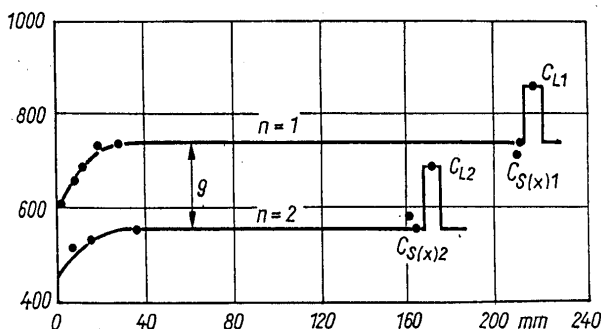
Při destruktivní sekční metodě se po posledním průchodu zóny ingotek rozřeže na účelově sekcionované vzorky, v nichž se měří intenzita záření sledované příměsi a vyjadřuje se její hodnota $C_n(x)$ vzhledem k původní koncentraci $C_0(x)$. Touto metodou lze zjistit výsledný stupeň rafinace, nelze však sledovat koncentrační profily v jednotlivých po sobě následujících průchodech zóny krystalem, protože se poruší kontinuita materiálu při sekcionování.

Předností použití radionuklidů je právě možnost objektivního stanovení i extrémně nízkých koncentrací, se kterými se běžně pracuje při přípravě vysoce čistých kovů. Přítomné obsahy příměsí bývají velmi nízké a nedosahují většinou detekčních mezí klasických chemických analytických metod [2].

4 Metoda zatuhlé zóny

Modifikací destruktivní sekční metody je tzv. metoda zatuhlé zóny. Její princip spočívá v porovnávání koncentrace příměsového prvku $C_L(x)$ ve velmi rychle zatuhlé zóně s koncentrací $C_S(x)$ v místě bezprostředně před zatuhlou zónou, kdy bylo v přetavované tyčince dosaženo stacionárního stavu. Pro stanovení poměrných koncentrací $C_{L,S}(x)$ příměsových či záměrně legovaných prvků se s výhodou a dobrou přesností a reprodukovatelností aplikuje neutronová aktivační analýza, autoradiografie (případně jiná citlivá analytická metoda) [2].

Metoda zatuhlé zóny se používá pro stanovení k_{ef} při elektronovém zonálním tavení ve vznosu u vysokotavitelných kovů (wolframu, molybdenu, niobu, tantalu, titanu a dalších), kdy se rychlého zatuhnutí (zakalení) roztažené zóny dosáhne náhlým vypnutím elektronového ohřevu. Pro odběr vzorků se používá většinou sekčního, účelově destruktivního způsobu dělení vzorků.



Obr. 7. Koncentrační profily nuklidu ^{182}Ta (počet impulsů na 100 mg W) ve wolframu po elektronovém zonálním tavení.

Jako příklad použití metody zatuhlé zóny pro stanovení k_{ef} je na obr. 7 uveden koncentrační profil tantalu v elektronově zonálně taveném wolframu při rychlosti pohybu zóny 18 cm/h, který byl stanoven neutronovou aktivační analýzou ^{182}Ta [9]. Nejnižší koncentrace Ta jako příměsi s $k < 1$ se vyskytuje v počáteční části taveného vzorku wolframové tyčinky o průměru 4 mm. Koncentrace Ta se postupně zvyšuje a

ve střední části tyčinky dosahuje stacionárního stavu $C_S(x)_1$ nebo $C_S(x)_2$. Tuto koncentraci je třeba znát pro výpočet efektivního rozdělovacího koeficientu. Maximální koncentrace se nachází v oblasti zatuhlé zóny. Koncentrace C_{L1} a C_{L2} představují hladiny koncentrace ^{182}Ta v tavenině wolframu. Hodnota efektivního rozdělovacího koeficientu v místě x po prvním i druhém průchodu zóny byla stanovena z poměru $k_{ef} = C_S(x)/C_L$. Nalezená střední hodnota $k_{ef Ta}^W = 0,83$ velmi dobře souhlasí s hodnotou rovnovážného rozdělovacího koeficientu Ta ve W $k_0 = 0,81$ [2, 3]. Obsah tantalu po druhém průchodu zóny při elektronovém zonálním tavení v hlubokém vakuu 10^{-3} Pa je poměrně nižší než po prvním zonálním tavení. Toto je částečně způsobeno vypařováním, které charakterizuje koeficient vypařování $g = 0,21$ vypočtený podle Pejzulajeva [10].

5 Vliv rychlosti krystalizace na hodnoty k_{ef} a stanovení limitní hodnoty $k_{0 exp}$

Při praktickém provádění zonálního tavení i směrové krystalizace je v první řadě nutno vyhodnotit vliv rychlosti krystalizace na hodnoty k_{ef} , což lze provést pomocí rovnice Burtona – Prima – Slichtera [11]:

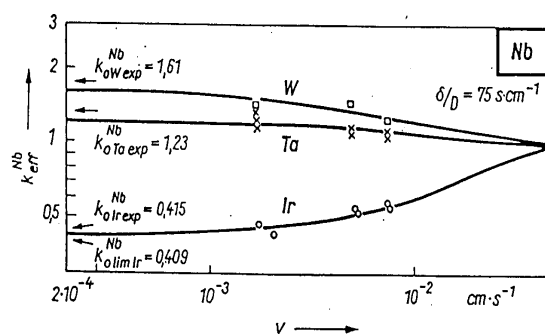
$$k_{ef} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp \frac{-v\delta}{D}} \quad (3)$$

kde v – rychlost krystalizace ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)

δ – tloušťka sublaminární difuzní vrstvy (cm)

D – difuzní koeficient příměsi v kapalné fázi ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

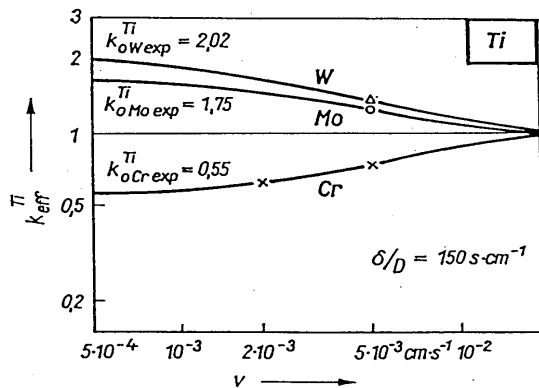
V rovnici (3) bývají hodnoty δ a D většinou neznámé. Proto se provádí stanovení hodnot k_{ef} pro několik definovaných rychlostí v při konstantním poměru δ/D . Experimentální hodnotu $k_{0 exp}$ lze pak stanovit extrapolací funkčního průběhu $k_{ef} = f(v)$ pro $v \rightarrow 0$. Numerická řešení rovnice (3) dávají výsledky uvedené pro příměsi v niobu na obr. 8 [12] a pro příměsi v titanu na obr. 9 [13].



Obr. 8. Vliv rychlosti krystalizace na k_{ef} příměsí W, Ta a Ir v niobu a stanovení $k_{0 exp}$.

Při velmi nízkých rychlostech krystalizace v makroprostoru celého krystalu je hodnota $k_{ef} = k_{0 exp}$. Při vysokých rychlostech krystalizace je v makroprostoru celého krystalu $k_{ef} = 1$ a příměs se rozdělováním hromadí pouze v mezidendritických mikroprostorech jako známá dendritická nehomogenita v reálně tuhnuoucích litých útvech. Mezi výše uvedenými dvěma krajními

hodnotami k_{ef} je rozložena funkční závislost mezi k_{ef} , k_0 , v a δ/D .



Obr. 9. Vliv rychlosti krystalizace na k_{ef} příměsí W, Mo a Cr v titanu a stanovení $k_{0 exp}$.

Takto lze experimentálně stanovit hodnoty $k_{0 exp}$ a porovnávat je s rovnovážnými rozdělovacími koeficienty $k_{0 lim}$ - viz tab. 1, ze které je patrna dobrá shoda hodnot $k_{0 exp}$ a $k_{0 lim}$, tj. shoda teorie a praxe rozdělování příměsí při bezkelímkovém elektronovém zonálním tavení vysokotavitelných kovů.

Tab. 1. Experimentální a rovnovážné rozdělovací koeficienty příměsí ve vysokotavitelných kovech W, Mo, Nb, Ta a Ti (metoda zatuhlé zóny).

Základní kov	Příměs	$k_{0 exp}$	$k_{0 lim}$ [2]
W	Ta	0,83	0,81
Mo	W	1,50	1,45
Mo	Ir	0,37	0,31
Nb	W	1,61	1,21
Nb	Ta	1,23	1,26
Nb	Ir	0,42	0,40
Ta	W	0,96	0,99
Ti	W	2,02	2,82
Ti	Mo	1,75	1,75
Ti	Cr	0,55	0,52
Ti	Fe	0,51	0,25
Ti	As	0,16	0,18

Při výskytu dendritické mikrostruktury v reálných ingotech a odlitcích se příměsí s $k > 1$ hromadí na osách dendritů a příměsí s $k < 1$ v mezidendritických prostorech. Jejich koncentrační profily jsou v závislosti na omezených rozměrech dendritických os výrazně nižší a jsou běžně identifikovatelné pomocí mikrosondy, autoradiograficky či jinými mikrostrukturními a metalografickými metodami jako dendritické segregační mikronehomogeneity.

6 Přenos hmoty při krystalizaci

Kromě změny koncentrace, která je popisována rozdělovacím koeficientem k , dochází na rozhraní tavenina / krystal obecně rovněž ke změně hustoty základního materiálu matrice. Při normálním tlaku jsou objemy látek V a jejich hustoty ρ funkcí teploty. Se stoupající teplotou se u většiny typických kovů (Al, Cu, Fe aj.) objem V_s zvětšuje při současném poklesu jeho hustoty ρ_s . Při změně skupenství likvidus - solidus se

objem kovů V_L i hustoty kovů ρ_L mění skokem na V_s a ρ_s , s další lineární změnou v tavenině. U Ge, Si a Sb, Ga, Bi a některých sloučenin (GaAs, InAs, AlSb), stejně jako u vody při jejich změně skupenství $L \rightarrow S$ dochází ke zvětšení objemu a zmenšení jejich hustoty skokem - viz tab. 2. Fyzikální procesy změny objemu i hustoty jsou procesy vratnými.

Matematicky lze poměrnou změnu hustot ρ_s a ρ_L a objemů V_s a V_L při teplotě tání vyjádřit bezrozměrným koeficientem přenosu hmoty α :

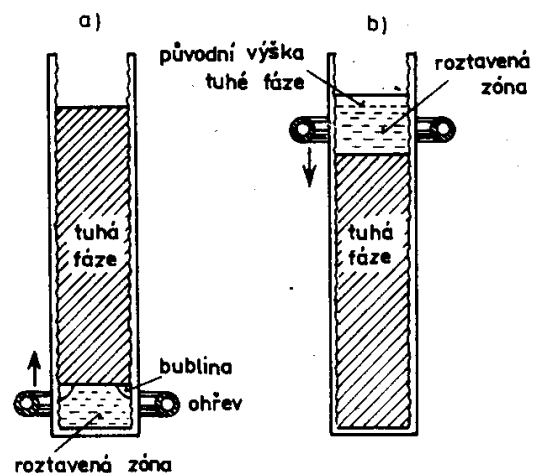
$$\alpha = \rho_s / \rho_L = V_L / V_s \quad (4)$$

Koeficient α je větší než jedna ($\alpha > 1$) pro většinu kovů a menší než jedna ($\alpha < 1$) pro látky polovodičové - viz tab. 2 a charakterizuje přenos hmoty, ke kterému dochází při všech krystalizačních procesech. V tabulce je rovněž uvedena poměrná změna objemu látek α' při změně skupenství L-S

$$\alpha' = 100 (V_L - V_s) / V_s \quad (\%) \quad (5)$$

Při zonálním tavení i směrové krystalizaci v horizontálním uspořádání, které je gravitací ovlivněno rovnoměrně, dochází k přenosu hmoty a tím i k ovlivňování tvaru krystalu. Zmenšování objemu při roztavení, tj. pro $\alpha < 1$ má za následek přemísťování hmoty ve směru pohybu zóny. Naopak zvětšování objemu při roztavení, tj. u většiny kovů s $\alpha > 1$ působí přenos hmoty v opačném směru, tedy proti pohybu zóny. Postupuje-li roztavená zóna v otevřené vodorovné lodičce, nabývá krystal zpravidla klínovitého tvaru. Tato změna bývá po jednom průchodu zóny nepatrná, avšak po opakovaných průchodech se může stát značnou, což může způsobit i přetékání materiálu na konci lodičky. Někdy však může být tento proces žádoucí, jak tomu je např. při zonálním tavení s odvodem materiálu - viz obr. 5. Většinou je však nutno přenosu hmoty zamezit. To se děje např. vychýlením lodičky s přetavovaným krystalem z horizontální roviny o kritický úhel θ_{kr} . Vychýlením způsobíme, že eliminujeme účinek parametru α a výsledný krystal má potom konstantní průřez po celé délce. Kritický úhel náklonu lodičky θ_{kr} pro zonální tavení lze vyjádřit vztahem:

$$\theta_{kr} = \arctg 2h_0(1 - \alpha) / b \quad (6)$$



Obr. 10. Doporučené směry pohybu zóny při vertikálním zonálním tavení v ampuli.

- po roztavení se objem taveniny zmenšuje ($\alpha < 1$)
- po roztavení se objem taveniny zvětšuje ($\alpha > 1$).

Tab. 2. Koeficienty α přenosu hmoty a poměrná změna objemu látek α^* při transformaci L - S.

Látka	$\alpha > 1$	α^* (%)	Látka	$\alpha > 1$	α^* (%)	Látka	$\alpha > 1$	α^* (%)
Li	1,015	1,5	HgSe	1,068	6,77	Si	0,932	-6,8
Na	1,025	2,5	HgTe	1,012	1,23	Ge	0,944	-5,56
K	1,026	2,6	CdTe	1,004	0,4	Ga	0,968	-3,24
Rb	1,025	2,5	CuI	1,09	9,01	Bi	0,967	-3,3
Cu	1,043	4,25	Ga ₂ Te ₃	1,05	5,05	Sb	0,991	-0,95
Ag	1,034	3,4	In ₂ Te ₃	1,019	1,9	AlSb	0,871	-12,9
Au	1,05	5,04	GeTe	1,067	6,7	GaSb	0,904	-9,6
Mg	1,041	4,1	SnTe	1,049	4,9	InSb	0,875	-12,5
Zn	1,047	4,7	PbTe	1,031	3,1	GaAs	0,893	-10,7
Cd	1,047	4,7	PbSe	1,062	6,2	InAs	0,929	-7,1
Hg	1,035	3,5	PbS	1,088	8,8	Mg ₂ Sn	0,975	-2,5
Fe	1,044	4,4	Bi ₂ Te ₃	1,036	3,58	Mg ₂ Pb	0,977	-2,3
Al	1,063	6,26	Bi ₂ Se ₃	1,041	4,1			
Tl	1,033	3,26	Sb ₂ Te ₃	1,032	3,18			
Pb	1,034	3,38	Sb ₂ Se ₃	1,092	9,18			
Se	1,18	18	Sb ₂ S ₃	1,131	13,1			

kde h_0 je výška vsázky v lodičce. Při výpočtu θ_{kr} se nepřihlíží ke konvekci a povrchovému napětí taveniny, které se snaží zaoblit povrch taveniny.

Při vertikálním uspořádání v uzavřeném systému (tavení v ampuli) nebo tavení metodou FZ (metoda letmé zóny - viz dále) dochází rovněž k přenosu hmoty. Tento jev může způsobit praskání uzavřeného konce ampule. Pro materiály, u nichž se po roztavení objem zmenšuje ($\alpha < 1$) se doporučuje směr tavení v ampuli zdola nahoru - obr. 10a Pro látky s $\alpha > 1$ se doporučuje směr tavení v ampuli shora dolů - obr. 10b.

7 Techniky krystalizačních metod rafinace a výroby monokrystalů kovů, slitin a speciálních materiálů

Krystalizace z taveniny má pro své nesčetné výhody většinou přednost, poněvadž pomocí ní lze získat objemné krystaly definované svým vnějším tvarem, rozměry, stupněm chemické čistoty i strukturní dokonalostí. Většinou slouží tyto krystaly přímo jako vstupní materiály k dalšímu technologickému zpracování (např. výroba integrovaných obvodů, výroba elektrotechnických, elektronických či optoelektronických prvků). Metody vycházející ze základních zákonitostí zonálního tavení jsou při vlastní technologické výrobě využívány k rafinaci základní látky na maximální možnou čistotu a k výrobě krystalů s homogenním nebo zadaným rozložením příměsí [14,15].

Při konstrukci zařízení pro rafinaci látek zonálním tavením je třeba navrhnout optimální parametry, které mají vliv na stupeň oddělení příměsí a na čas potřebný k jeho dosažení, zvolit nevhodnější tvar krystalizační nádoby, způsob ohřevu a ochlazování, mechanismus procesu. Při rafinaci zonálním tavením je pro získání požadovaného výtěžku materiálu dané čistoty s nejmenší spotřebou času a s minimálními finančními náklady nutno volit počet průchodů zóny n , délku zóny b , vzdálenost mezi zónami, rychlost postupu zóny v a způsob promíchávání taveniny. Malá délka zóny a malá vzdálenost mezi zónami zkracují čas potřebný pro jednotlivé průchody. Zvětšování rychlosti postupu zóny způsobuje, že efek-

tivní rozdělovací koeficient k_{ef} se v makroprostoru krystalu blíží k jedné a klesá účinnost procesu.

Návrh rafinace zonálním tavením vychází ze:

- znalosti rozdělovacích koeficientů příměsí v základní látce
- volby výtěžku, tj. podílu materiálu, který má mít poměrnou koncentraci příměsí nižší než je specifikovaná potřeba
- určení minimálního poměru n/v , který zaručuje požadovaný výtěžek
- stanovení maximálního přípustného času rafinace
- určení maximální délky krystalu $l_{o\ max}$

7.1 Klasifikace základních metod rafinace a výroby krystalů zonálním tavením

- a) poloha krystalizátoru nebo krystalu
 - horizontální
 - vertikální - metoda letmé (visuté) zóny - floating zone (FZ)
- b) použitá atmosféra
 - vakuum
 - inertní atmosféra (He, Ne, Ar, N₂)
 - reakční atmosféra (H₂, N₂, O₂, CO, S₂, As₂, Cl₂, I₂)
- c) tlak v tavicí komoře
 - velmi nízký tlak (vysoké vakuum)
 - snížený tlak
 - atmosférický tlak
 - vysoký tlak (autokláv)
- d) materiál krystalizátoru (zamezení kontaminace krystalu)
 - bezkelímkové metody (FZ)
 - autokelímek (kelímek z téhož materiálu jako krystal)
 - oxidické materiály (křemen, Al₂O₃ - korund, MgO, CaO, ZrO₂...)
 - grafit (pro materiály, které netvoří karbidy)
 - měď (měděná, vodou chlazená lodička či krystalizátor)
 - nitrid bóru (pro polovodičové materiály)
 - ušlechtilé kovy (platina, iridium)
- e) způsob ohřevu
 - odporový ohřev

- indukční (vysokofrekvenční a nízkofrekvenční ohřev)
- elektrický obloukový ohřev
- plazmový ohřev (nízkoteplotní plazma, vysokofrekvenční plazma)
- elektronový ohřev (svazek urychlených elektronů)
- iontový ohřev (svazek iontů)
- ohřev zářením (solární pece, laser)
- vymražování

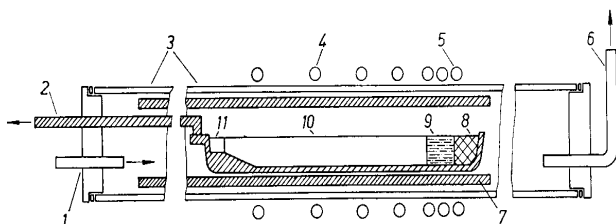
f) způsob míchání

- rotace kelímku a krystalu
- indukované vysokofrekvenční proudy
- mechanické
- magnetické, elektromagnetické

7.2 Horizontální zonální tavení

Existují dvě základní techniky zonálního tavení - horizontální nebo vertikální uspořádání.

Zařízení pro rafinaci kovů horizontálním zonálním tavením v lodičce sestává ze tří částí: lodičky se vsázkou, zdroje ohřevu schopného vytvořit úzkou roztavenou zónu ve vsázce a mechanismu pohybu lodičky nebo zdroje ohřevu. Materiál lodičky a atmosféra v peci nesmí kontaminovat tavený kov. Při výrobě monokrystalů se před vlastní vsázkou umísťuje do lodičky orientovaný zárodek, přičemž je nutné udržovat konstantní délku zóny během celého, případně i několikrát opakovaného, průchodu zóny vzorkem. K udržení konstantní délky zóny přispívá strmý teplotní gradient na obou koncích roztavené zóny.



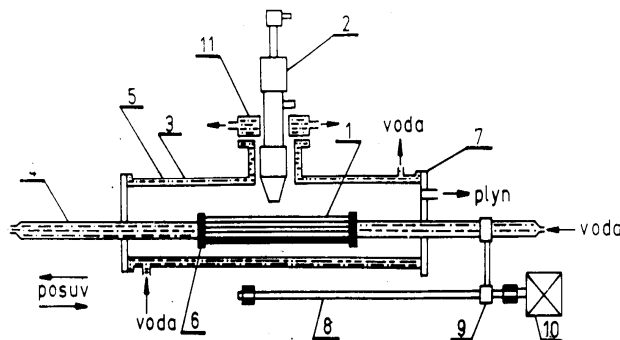
Obr. 11. Aparatura pro horizontální zonální tavení a přípravu monokrystalů germania.

1 - přívod plynu (Ar, Ar - H₂), 2 - držák lodičky, 3 - křemenná trubka, 4, 5 - induktry (cívka), 6 - výfuk plynu, 7 - grafitová trubka, 8 - polykrystalická Ge tyč, 9 - roztavená zóna, 10 - monokrystal Ge, 11 - zárodek.

Při zonálním tavení vysokotavitelných kovů se nejčastěji používá elektronový nebo plazmový ohřev zabezpečující vysoké teploty a umožňující dobré řízení procesu. U kovů se střední teplotou tání se uplatňuje indukční nebo odporový ohřev. Homogenitu taveniny lze zajistit elektromagnetickým mícháním.

K výrobě speciálních slitin a zejména v metalurgii vysoce čistých kovů se s výhodou využívá plazmového ohřevu. Plazma vzniká termickou ionizací plynů - argonu, dusíku, vodíku a dalších inertních plynů v elektrickém oblouku. Jako generátory nízkoteplotního plazmatu jsou využívány plazmové hořáky, které pracují s elektrickým obloukem koncentrovaným tryskou a aerodynamickým spoluúčinkem proudících plynů. Na katedře neželezných kovů, rafinace a recyklace VŠB - TU Ostrava byla pro speciální aplikace při přípravě vysoce čistých kovů metodou zonálního tavení vyvinuta a postavena plazmová pec s horizontálním měděným vodou chlazeným krystalizátorem pracujícím s nízkoteplotním plazmatronem [16]

(obr. 12). Lze na ní přetavovat kovy se střední teplotou tání (Fe, Co, Ni) a vysokou teplotou tání (Ti až Mo) a speciální vysoce legované slitiny (Fe-N, Ni-Ti, Al-Fe-Mo aj.), které nelze jinými technikami připravit zejména pro vysokou prchavost složek (Cr). Tato pec pracuje s mírným přetlakem atmosféry ionizovaného plynu nebo směsí plynů (Ar, Ar-N₂, Ar-H₂) a umožňuje v plazmovém oblouku dosažení teplot až 10000 K. Plazmový hořák umožňuje plynulou stabilizaci elektrického oblouku, který hoří mezi vodou chlazenou katodou vyrobenou z thoriovaného wolframu a mezi tryskou zhotovenou z mědi, sloužící jako anoda. Jiné typy plazmových hořáků (plazmatrony) využívají ionizace plynu ve vysokofrekvenčním poli pracujícím s frekvencemi až několika desítek MHz.

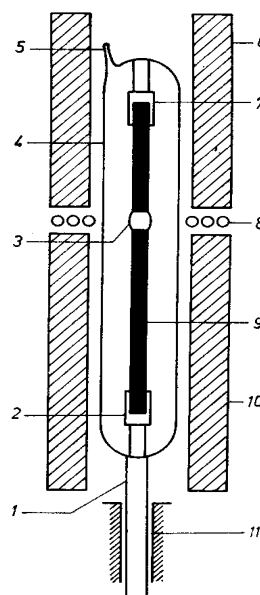


Obr. 12. Schéma zařízení pro plazmové tavení kovů.

1 - krystalizátor, 2 - plazmový hořák, 3 - vnější plášť, 4 - nosná trubka, 5 - vnitřní plášť, 6 - čelo krystalizátoru, 7 - příruba pece, 8 - vodicí šroub, 9 - unášec, 10 - elek tromotor, 11 - chladič.

Plazmový ohřev se využívá stále více k intenzifikaci metalurgických procesů, pro rafinaci kovů i přípravu monokrystalů vysokotavitelných kovů, slitin a sloučenin. Plazmotvorný plyn zabezpečuje i dodatečnou rafinaci kovu reakcemi $Ar^+ + e^-$ s taveninou, reakcemi kyslíku a vodíku v plazmě s příměsovými prvky v tavenině a odplyňování prchavých látek z přehřáté taveniny.

7.3 Vertikální zonální tavení

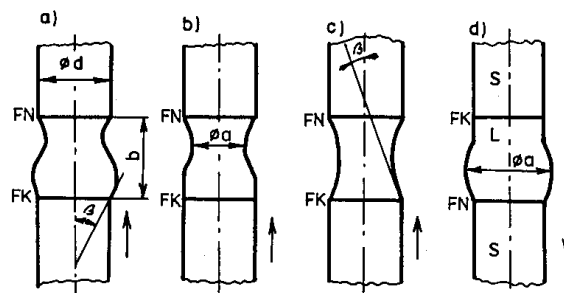


Obr. 13.

Zařízení pro bezkelímkové zonální tavení polovodičových sloučenin v evakuované ampuli.

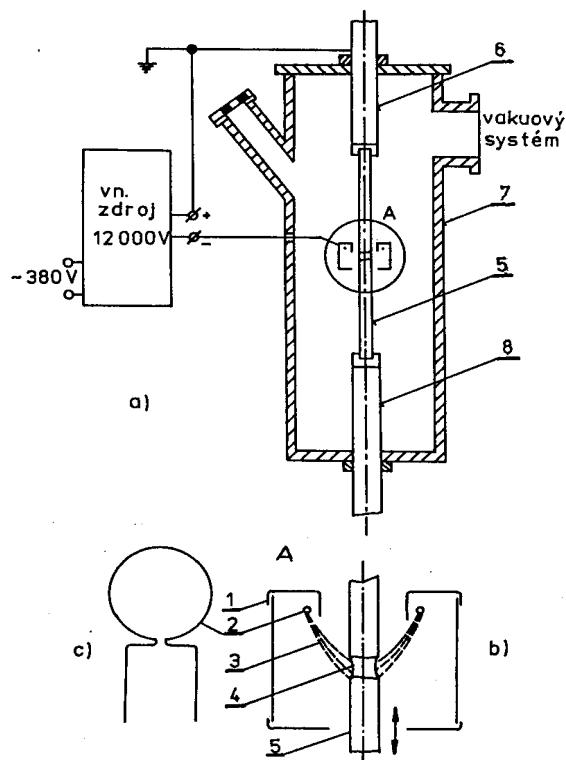
1 - násadec ampule
2 - spodní držák tyče
3 - zóna
4 - křemenná ampule
5 - zátav
6 - horní pec,
7 - horní držák tyče,
8 - vysokofrekvenční cívka
9 - tyč (krystal),
10 - spodní pec
11 - držák ampule

Metoda visuté (letmé) zóny známá pod zkratkou FZ (obr. 13) - je jednou z nejefektivnějších a nejrozšířenějších metod rafinace a přípravy krystalů reaktivních látek a vysokotavitelných kovů. Vytvoření úzké roztavené zóny se realizuje většinou vysokofrekvenčním, elektronovým, laserovým nebo solárním ohřevem. Metodou elektronového zonálního tavení ve vysokém vakuu za použití vhodných orientovaných zárodků lze připravit monokrystaly řady vysokotavitelných kovů - W, Mo, Ta, Nb, V, Zr, Ti, Re. Zóna je držena ve vznosu především silami povrchového napětí. Stabilita zóny je závislá na gravitaci, povrchovém napětí, hustotě taveniny, koncentraci příměsí i směru pohybu zóny. K udržení stability zóny se používá někdy vnějšího magnetického pole s tzv. podpůrnou frekvencí.



Obr. 15. Různé tvary zóny při tavení metodou FZ.

FN - fronta natavování
FK - fronta krystalizace
↑ - směr pohybu zóny.



Obr. 14. Schéma zařízení pro elektronové zonální tavení ve vysokém vakuu metodou visuté zóny.

- a) řez tavicím zařízením
b) řez fokusačním systémem
c) tvar wolframové katody

1-fokusační systém z Mo plechů, 2-katoda, 3-svazek elektronů, 4-roztavená zóna, 5-kov určený k tavení, 6-horní držák tyče, 7-plášť recipientu, 8-dolní držák tyče.

Při elektronovém zonálním tavení hrají kromě efektu zonální rafinace významnou roli i druhotné procesy. Patří k nim vylučování plynů a vypařování příměsí s vysokou tenzí par v podmínkách pracovního vakua 10^{-3} až 10^{-5} Pa. Monokrystaly kovů získané touto metodou nebývají příliš dokonalé, zvláště při velkých průměrech krystalu. V průběhu růstu krystalu i při jeho chladnutí existují ve vzorku značné teplotní gradienty, fázové rozhraní krystal/tavenina bývá zakřivené, čímž vznikají v krystalu mechanická pnutí. Přesto však byly tímto způsobem připraveny monokrystaly W, Mo, Ta a Nb s velkými, málo desorientovanými subzrny a s hustotou dislokací $< 10^4$ cm^{-2} uvnitř subzrn.

Vertikální zonální tavení a příprava krystalů metodou visuté zóny se vyznačuje celou řadou předností oproti jiným metodám zonálního tavení. Má však jeden podstatný nedostatek - malou stabilitu zóny. Tvar zóny závisí na fyzikálních vlastnostech taveného materiálu, druhu a způsobu ohřevu a na směru a rychlosti pohybu zóny - obr. 15. Rztavená zóna v podmínkách stacionárního režimu získá takový tvar, aby součet energie povrchové vrstvy (určené silami povrchového napětí taveniny), objemové energie a gravitačního pole byl minimální. Správné nastavení teplotních a krystalizačních podmínek na počátku tavení má rozhodující vliv na výslednou kvalitu krystalu. Při posuvu zóny zdola nahoru má mít roztavená zóna tvar uvedený na obr. 15b, v případě posuvu shora dolů tvar podle obr. 15d. V těchto případech svírá tečna vedená k povrchu zóny u fronty krystalizace s osou krystalu nulový úhel β . Při nenulovém úhlu β dochází k přenosu hmoty, přičemž v případě uvedeném na obr. 15a se průměr krystalu zvětšuje, v případě obr. 15c se průměr zmenšuje. Při tavení vysokotavitelných kovů je nutno dodržet podmínku, aby poměr délky zóny a průměru krystalu byl přibližně roven jedné. Je-li délka zóny menší než průměr krystalu, hrozí nebezpečí neprotavení kovu, v opačném případě má zóna velký objem, je nestabilní a může dojít k oddělení taveniny od krystalu.

8 Transportní jevy při krystalizaci

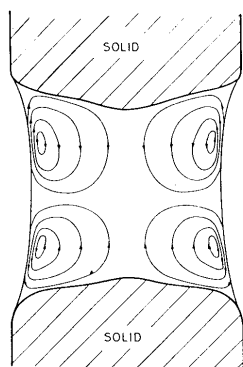
Zásadní význam pro rozdělení legujících prvků a příměsí při krystalizaci mají transportní jevy v tavenině. Transport hmoty a energie může být zprostředkován difuzí a konvekcí. Proudění v tavenině je při tom vyvoláno nejen vnějšími silami, ale i vnitřními silami jako důsledek teplotních a koncentračních gradientů. Intenzita proudění může tedy přecházet od nulové konvekce, přes laminární konvekci (optimální případ) až k turbulentnímu proudění, které snižuje účinnost krystalizace včetně nežádoucích vedlejších účinků. Podle původu lze konvekci dělit na přirozenou (vztlaková nebo Marangoniho) nebo nucenou (mechanické míchání taveniny, rotace krystalu, elektromagnetické míchání atd.). Nucená konvekce má za úkol zajistit především co nejvyšší homogenitu taveniny, optimální tvar fronty krystalizace a řízené mikrolegování dopantů v rostoucím krystalu v axiálním i radiálním směru.

Vztlaková konvekce je vyvolána gradienty hustoty v tavenině jako důsledek teplotních gradientů v tavenině

a zemské gravitace. Lze ji charakterizovat Reyleighovým číslem. Při překročení kritického Reyleighova čísla dochází k narušení stacionárního růstu krystalu jako důsledek kolísání okamžité rychlosti posuvu rozhraní a rozložení příměsi v difuzní vrstvičce na fázovém rozhraní. Výsledkem těchto jevů je vznik růstových pásů v krystalu (koncentračních proužků) - tj. vrstev s kolísající koncentrací prvků, při čemž tvar těchto pásů sleduje tvar aktuální fronty krystalizace.

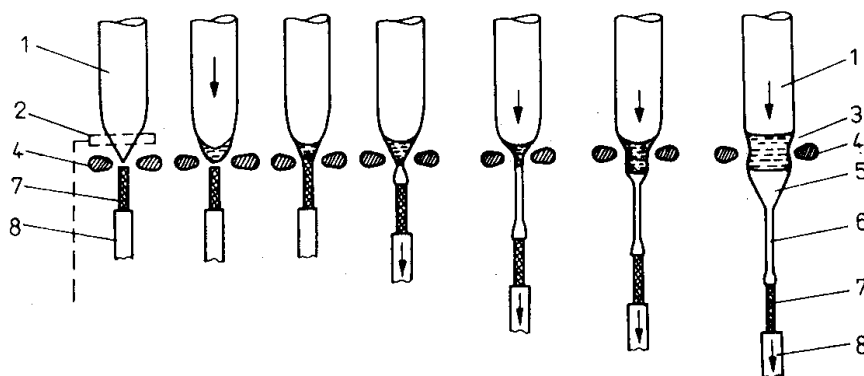
S Marangoniho konvekcí se setkáváme při bezkeřlíčkovém zonálním tavení (metoda FZ). Hnací silou Marangoniho konvekce jsou gradienty povrchového napětí taveniny jako následek teplotních a koncentračních gradientů - obr. 16.

Teplota na povrchu taveniny bývá mnohem vyšší než v ose zóny nebo na frontě natavování či frontě krystalizace. To způsobí zakřivení fázového rozhraní (konexní nebo konkávní). Marangoniho proudění různou měrou ovlivňuje tloušťku sublaminární difuzní vrstvy na fázovém rozhraní, při čemž příměsi s $k < 1$ se přednostně koncentrují v blízkosti osy taveniny a tím i ve středu krystalu, zatímco prvky s $k > 1$ se budou vyskytovat v oblastech s vyšší teplotou, tedy v blízkosti povrchu taveniny, resp. krystalu. Důsledkem těchto jevů je vznik růstových jader uprostřed krystalu pro prvky s $k < 1$, resp. v periferní oblasti těsně pod povrchem krystalu pro příměsi s $k > 1$. Při rotaci krystalu se mohou vytvářet navíc také rotační pásy.



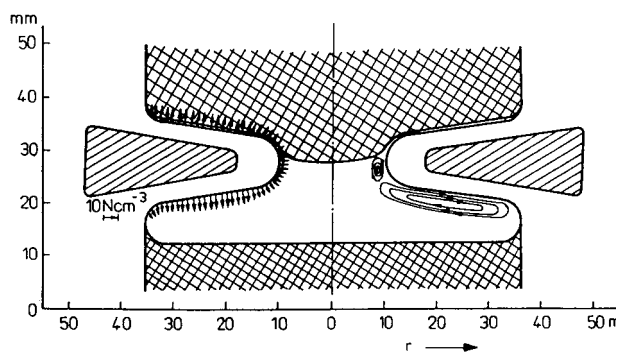
Obr. 16.

Charakter Marangoniho konvekce při vertikálním zonálním tavení (metoda FZ).



Obr. 18. Postup při výrobě monokrystalů zonálním tavením s vysokofrekvenčním indukčním ohřevem (metoda FZ).

1 - polykrystalická tyč, 2 - grafitový susceptor, 3 - zóna, 4 - induktor, 5 - rostoucí monokrystal, 6 - krček (Dashovo zúžení), 7 - zárodek, 8 - držák zárodku.



Obr. 17. Vysokofrekvenční ohřev s vnořeným induktorem, charakter elektrodynamických sil (v levé části obr.) a elektrodynamického proudění v tavenině (v pravé části obr.).

Při tavení metodou FZ jsou tvar a stabilita zóny ovlivňovány kromě hustoty taveniny i spolupůsobením gravitace a povrchového napětí. Existují vztahy pro výpočet kritické délky l_{krit} a poloměru krystalu r_{krit} , které lze ještě metodou visuté zóny připravit.

$$l_{krit} = konst. \sqrt{\frac{\gamma_L}{\rho_L g}} \quad (7)$$

$$r_{krit} = konst. \sqrt{\frac{\gamma_L}{\rho_L g}} \quad (8)$$

kde l_{krit} - maximální délka roztavené zóny
 r_{krit} - maximální poloměr tavené tyče
 γ_L - povrchové napětí taveniny
 ρ_L - hustota taveniny
 g - tíhové zrychlení (gravitace)

Pro přípravu monokrystalů křemíku velkých průměrů (více než 100 mm) metodou FZ byl vyvinut speciální vnořený induktor, který zajistí vytvořit poměrně úzkou délku zóny, čímž se podstatně zvýší stabilita krystalizačního procesu a kvalita krystalu (rovinné fázové rozhraní) - obr. 17. Technologický postup (zleva doprava) prvních fází zonálního tavení křemíku je schematicky znázorněn na obr. 18.

Samozřejmě v praxi se vyskytuje široká škála dalších modifikací zonálního tavení různých anorganických nebo organických materiálů. Zde se odkážeme na základní literaturu [14-18].

9 Příprava monokrystalů zonálním tavením s homogenním nebo zadaným rozdělením příměsí

Monokrystal s homogenním rozdělením příměsových či legujících prvků v axiálním směru v makroobjemu krystalu při zonálním tavení lze v podstatě získat dvěma způsoby založenými na:

- zachování konstantní koncentrace příměsí v blízkosti fronty krystalizace za podmínky $k_{ef} = \text{konst.}$
- programované změně k_{ef} v procesu růstu krystalu.

U prvního způsobu se konstantní obsah příměsí v tavenině při zonálním tavení zajistí metodou startovací vsázky. Koncentrace příměsí v krystalu a v zóně jsou určeny hodnotou k_{ef} . Vložíme-li před tavený vzorek kousek krystalu o délce rovné šířce zóny b a koncentraci rovné C_0/k , pak první utuhlý podíl krystalu bude mít požadovanou koncentraci C_0 . V tom případě bude tavenina v zóně nasycena danou příměsí v průběhu celého tavení až do vzdálenosti $l_0 - b$.

Druhý způsob využívá Burtonovy - Primovy - Slichterovy rovnice (3), podle níž lze hodnotu k_{ef} ovlivňovat změnou krystalizační rychlosti a rychlosti rotace krystalu, příp. obojího, tedy nucenou konvekci v tavenině.

Další možností je tzv. zonální vyrovnávání, kdy se krystal taví střídavě zleva doprava a zprava doleva při horizontálním uspořádání nebo střídavě shora dolů a zdola nahoru při vícenásobném zonálním tavení.

10 Závěr

Zonální tavení patří mezi nezastupitelné metody rafinace materiálů a přípravy strukturně i chemicky definovaných krystalů z kapalné fáze. Jsou popsány teoretické aspekty zonálního tavení včetně charakteru distribuce příměsových a mikrolegovaných prvků v axiální ose krystalů. Význam zonálního tavení vynikne, když je proces vícenásobně opakován. Tím lze dosáhnout značně vyššího stupně čistoty materiálu. Na základě experimentálních zkušeností je prezentováno chování vybraných příměsových prvků při krystalizaci hliníku a některých vysokotavitelných kovů.

Značná pozornost je věnována přenosu hmoty při krystalizaci včetně možných následků. Úspěšně se přenosu hmoty využívá v praxi při vícenásobném zonálním tavení či směrové krystalizaci s odvodem znečištěného materiálu.

V metodické části práce jsou popsány základní metody a zařízení uplatňující zonální tavení ve vertikálním či horizontálním uspořádání. Jsou prezentovány moderní aparatury, využívající perspektivní zdroje ohřevu elektro- ným svazkem, plazmou, laserem aj.

V závěru kapitoly jsou diskutovány podmínky stability zóny při bezkelímkové metodě zonálního tavení (FZ), jakož i důsledky vztahové a Marangoniho konvekce.

Důležitou podmínkou přípravy krystalů je jejich chemická čistota a strukturní dokonalost včetně vysoké chemické objemové homogenity mikrolegovaných prvků zejména pro oblast aplikace v mikroelektronice a elektrotechnice.

Tato práce vznikla v rámci řešení grantového projektu GA ČR reg. č. 106/99/0824 „Strukturně definované materiály vysokotavitelných kovů pro aplikace v elektrotechnice a vakuové technice“.

Literatura

- [1] W.G. Pfann, Pásmové tavení. SNTL Praha, 1963.
- [2] L. Burris, C.H. Stockman, J.G. Dillon, Trans. AIME (1955) 1017.
- [3] L. Kuchař, J. Drápala, Metalurgie čistých kovů. Nadace R. Kammela, Košice, 2000, str. 185.
- [4] L. Kuchař, Metalurgie čistých kovů. Část 1. Krystalizační procesy. Skripta VŠB Ostrava, 2. vyd., 1992, str. 338.
- [5] J. Barthel, E. Buhrig, K. Hein, L. Kuchař, Kristallisation aus Schmelzen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1983, str. 344. Spravočnick Krystalizacija iz rasplavov. Metallurgija, 1987, str. 319.
- [6] L. Kuchař, J. Drápala et al. Zařízení pro rafinaci látek metodou usměrněné krystalizace s odvodem materiálu. Patent, AO č. 229897 ze dne 31. 7. 1986.
- [7] L. Kuchař, L. Kuchař, jr., J. Drápala, Acta Metallurgica Slovaca, Special Issue, 4 (1998) 3, 101.
- [8] L. Kuchař, B. Wozniaková, D. Ježka, Sborník věd. prací VŠB v Ostravě, XXII (1976) 1, 1.
- [9] L. Kuchař, J. Drápala, Neue Hütte, 24 (1979) 5, 185.
- [10] Š.I. Pejzulajev, Fiz. chim. osnovy kristallizacionnyh processov glubokoj očistki metallov. Moskva, 1970, str. 53.
- [11] J.A. Burton, R.C. Prim, W.P. Slichter, J. Chem. Physics. 21 (1953) 1987.
- [12] L. Kuchař, B. Wozniaková, J. Drápala, J. Cryst. Growth 52 (1981) 359.
- [13] J. Menšík, L. Kuchař, Sborník věd. prací VŠB v Ostravě, XXII (1976) 1, 9.
- [14] K.-Th. Wilke, Kristallzüchtung. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973, str. 924.
- [15] D.T.J. Hurle, Handbook of Crystal Growth. vol. 1 – 3, North-Holland, 1994.
- [16] V. Dembovský, Plazmová metalurgie. SNTL, Praha, 1978, str. 260.
- [17] H-F. Hadamovsky, Halbleiterwerkstoffe. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1972, str. 336.
- [18] Journal of Crystal Growth.