

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Petr Kratochvíl

Zonální tavba a získávání krystalů

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 4 (1959), No. 2, 195--213

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/138695>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1959

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

ZONÁLNÍ TAVBA A ZÍSKÁVÁNÍ KRYSTALŮ I.

P. KRATOCHVÍL, *mat. fys. fakulta KU, Praha*

Rada experimentů ukázala, že většina fyzikálních vlastností krystalů je ovlivňována přítomností nečistot a defektů v krystalu. Proto je velmi důležité znát při každém měření fyzikálních veličin různých vzorků jejich dokonalost a obsah příměsí.

V poslední době se začala fyzika pevných látek podrobně zabývat studiem přípravy čistých materiálů s definovaným množstvím nečistot a defektů. Stačí snad připomenout přípravu polovodivých materiálů nebo studium mechanických vlastností krystalů, aby tato skutečnost byla naprosto zřejmá.

Seitz [1] rozdělil defekty v krystalu na šest typů: (a) fonony, (b) elektrony a díry, (c) excitony, (d) vakance a intersticiály, (e) cizí atomy v substitučích nebo intersticiálních polohách, (f) dislokace. Z těch je možno (d), (e), (f) považovat za kontrolovatelné při výrobě vzorku. Z těchto tří defektů atomového typu si v tomto článku všimneme hlavně cizích atomů a dislokací.

Hlavním úkolem tohoto referátu je popsat fyzikální děje, na jejichž základě je možno vypracovat způsoby přípravy vzorků požadované čistoty a dokonalosti. Důraz je kladen na přípravu velmi čistých materiálů a kontrolovanou kontaminaci předepsaným množstvím dané látky. Probírá se proto podrobně *zonální tavná* jakožto technika, splňující tyto požadavky.

Ve spojení s tím je nutno si ovšem také všimnout *normálního tuhnutí* a distribučního koeficientu jako nejdůležitějšího parametru v procesu tuhnutí. V druhé části je věnována pozornost výrobě krystalů z materiálu, který jsme si již připravili. Pro nás bude nejdůležitější ovšem otázka, do jaké míry můžeme ovlivňovat dokonalost krystalu.

I. Tuhnutí znečištěných materiálů

Vykonejme tento pokus. Roztavme kov obsahující C_0 % příměsí nějakého jiného kovu. Vzorek ve tvaru válce necháme ztuhnout od jednoho konce ke druhému. Zkoumáme-li pak obsah příměsí v různých částech odličky, zjistíme, že se mění (roste resp. klesá) podél osy vzorku. Tato segregace příměsí se pozoruje vždy při pomalém tuhnutí a je způsobena rozdílným rovnovážným obsahem příměsí v pevné a kapalně fázi systému. Uvedený příklad nám objasňuje základ metody čištění materiálů frakční krystalisací.

Zmínili jsme se, že koncentrace nečistot v pevné fázi se liší od koncentrace nečistot v kapalně fázi. Tento rozdíl vzniká z rovnováhy mezi kapalnou a pevnou fází binárního systému, která se může nastavit, mají-li obě fáze různou koncentraci příměsí. Ta totiž určuje teplotu tuhnutí látky. Parametr vyjadřující tento rozdíl rovnovážných koncentrací obou fází pro různé teploty se nazývá *rovnovážný distribuční koeficient* k_0 . Sleduje se tehdy v následujících odstavcích současně s pojmy rovnovážné tuhnutí a skutečné tuhnutí také rovnovážný distribuční koeficient k_0 a jeho efektivní hodnota.

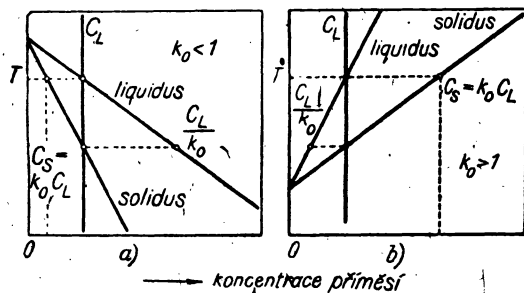
Soubornou informaci o hodnotě nám poskytne stavový diagram. Ve stavovém (fázovém) diagramu na obr. 1a snižuje příměs B bod tání látky A . Systém o dvou složkách A a B je v kapalně fázi ve stavech nad horní křivkou zvanou liquidus. Pod dolní křivkou — solidus je systém v pevně fázi (např.: tuhý roztok).

Je-li tavenina určitého složení C_L ochlazena na teplotu T , začíná tuhnout. První ztuhne krystal o složení C_S . Rovnovážený distribuční koeficient k_0 je poměr C_S/C_L vzatý ze stavového diagramu. Na obr. 1a je $k_0 < 1$ (liquidus i solidus směřují dolů).

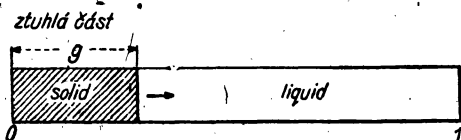
Podobný diagram pro příměs B zvyšující bod tání látky A je na obr. 1b ($k_0 > 1$). V idealisovaných diagramech na obrázcích 1a a 1b je $k_0 = \text{konst.}$ To však platí jen pro velmi malé koncentrace. Obecně je $k_0 = f(C)$, kde C je koncentrace příměsí.

1. Rovnovážné tuhnutí.

Vzorek ve tvaru dlouhého válce tuhne od jednoho konce ke druhému (obr. 2). Tento způsob tuhnutí se nazývá *normální tuhnutí*. Rozložení příměsí v kapalně a v pevné fázi během tuhnutí a v pevné fázi po ztuhnutí závisí na k_0 a podmínkách tuhnutí. Z nich nejdůležitější je rychlost tuhnutí, tj. rychlost postupu rozhraní pevné a kapalně fáze. Stejně důležitým činitelem je i způsob a stupeň míchání v kapalně fázi. V závislosti na těchto podmínkách může segregace příměsí při tuhnutí proběhnout třemi nebo čtyřmi způsoby.



Obr. 1. Části stavových diagramů, v nichž příměs a) snižuje, b) zvyšuje bod tuhnutí látky.



Obr. 2. Normální tuhnutí (schematicky).

v právě ztuhlé části i v tavenině. Poslední kapka ztuhne při koncentraci C_L/k_0 , kde C_L je počáteční koncentrace příměsí. Hlavní rozdíl mezi rovnovážným tuhnutím a skutečným tuhnutím, popisovaným dále, je v tom, že v prvním případě difuze v pevné fázi udržuje koncentraci stále všude stejnou přesto, že koncentrace v ní rovnoměrně roste. Rovnovážné tuhnutí v praxi vůbec nenastává, protože difuze příměsí probíhá v pevné fázi obvykle velmi pomalu. Výsledkem rovnovážného tuhnutí je vzorek s homogenně rozdělenými nečistotami.

2. Segregace nečistot při skutečném tuhnutí.

Blíže skutečnosti, na rozdíl od rovnovážného tuhnutí, je však předpokládat, že difuze v pevné fázi nenastává. Potom nebudou nečistoty po tuhnutí rozloženy homogenně po celém vzorku. Říkáme, že nastane *segregace příměsí* (zde

půjde při malém obsahu nečistot o segregaci ve formě tuhého roztoku. Nemáme tedy na mysli vyloučení nové fáze). Charakter segregace závisí na podmínkách transportu nečistot v tavenině. Je možno rozlišit tři případy:

- (a) stejná koncentrace v celé tavenině způsobená dokonalým mícháním a difusí,
- (b) transport příměsí v tavenině pouze difusí — bez míchání,
- (c) částečné míchání taveniny.

Pokud se týká experimentu, je skutečnost nejbližší při použití vysokofrekvenčního ohřevu případ (a), při použití odporového topení k tavbě případ (b). Případ (a) bude, protože se vztahuje k metodice používané při přípravě polovodivých materiálů, probrán v dalším podrobněji.

Zde si však ještě všimneme případu (b): Difuze v pevné fázi nenastává a transport příměsí v tavenině se děje jen difusí. Segregace při normálním tuhnutí je v tomto případě popsána rovnicí [2]:

$$C = C_0 \left\{ (1 - k) \left(1 - e^{-kzR/D} \right) + k \right\}, \quad (1)$$

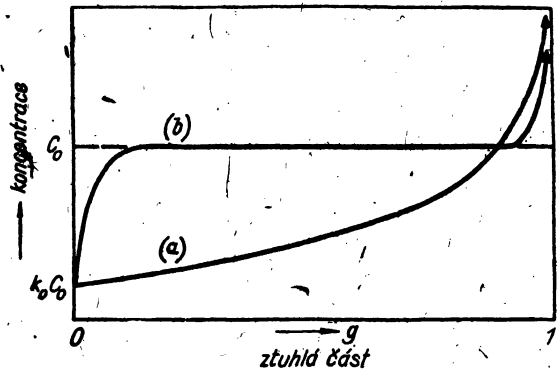
kde C je koncentrace pevné fáze, C_0 počáteční koncentrace, R rychlost tuhnutí nebo růstová rychlost, D difusní koeficient, z vzdálenost měřená od začátku vzorku. Segregace má zde úplně jiný charakter než v případě (a). Pro názorné srovnání jsou na obr. 3 segregáční křivky pro případy (a) a (b).

Nyní budeme opět podrobně sledovat případ (a). Difuze v pevné fázi nenastává a koncentrace v tavenině je všude stejná. Segregace při takovém normálním tuhnutí je pak analyticky popsána rovnicí [3]:

$$C = C_0 k (1 - g)^{k-1}, \quad (2)$$

kde C je koncentrace pevné fáze v bodě, v němž již utuhla část g původního objemu taveniny. Při tom je nutno předpokládat, že k je konstanta a že hustota se během tuhnutí nemění. Tehdy je možno za k do rovnice (2) použít k_0 z fázového diagramu.

Rovnice (2) je pouze aproximace a nevyhovuje v celém oboru g . V každém skutečném systému se totiž dosáhne během tuhnutí eutektického nebo peritektického složení. Pak už rovnice (2) nevyhovuje. Stejně i k se mění s koncentrací (pro $k > 1$ nemá dokonce při $g = 1$ rovnice (2) smysl). Přesto však je tato rovnice dobrou aproximací do hodnoty $g = 0,8$. Na obr. 4 jsou křivky koncentrací příměsí v závislosti na g pro různá k . Segregace roste se zvětšující se absolutní hodnotou výrazu $(1 - k)$. Protože k_0 je extrémní hodnotou efektivního distribučního koeficientu k , odpovídají podmínky, při nichž $k = k_0$, maximální segregaci. Křivky na obr. 4 ukazují, že normální tuhnutí je velmi



Obr. 3. Koncentrace příměsí po normálním tuhnutí v závislosti na části, která ztuhla: (a) stejná koncentrace v celé tavenině, (b) transport příměsí v tavenině pouze difusí.

účinnou metodou pro čištění materiálů, je-li absolutní hodnota rozdílu $(1 - k) = 0,5$ a více. Normální tuhnutí je základním krokem v metodě čištění opakovanou frakční krystalisací.

3. Efektivní distribuční koeficient.

Probíhá-li tuhnutí pomalu, je jak jsme dříve předpokládali, koncentrace příměsí v tavenině stejná a koncentrace pevné fáze je k_0 -násobná koncentrace příměsí v tavenině, kde k_0 je rovnovážný distribuční koeficient. Jestliže tuhnutí neprobíhá pomalu, přestává to být pravda. Postupující pevná fáze vyrazí příměsí rychleji, než tyto mohou difundovat do celé taveniny — u rozhraní vznikne vrstva obohacená o nečistoty (uvažuje se $k_0 < 1$).

Koncentrace příměsí v pevné fázi je nyní určována koncentrací příměsí v této vrstvě u rozhraní a ne koncentrací v celé tavenině. Bude proto vztah mezi koncentrací C_s v pevné fázi a koncentrací C_L v celé tavenině popsán efektivním distribučním koeficientem k .

Je velmi důležité znát hodnotu k pro výpočty zonální tavby. Pro k odvodil Burton et al. [4] vzorec

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{-f \delta / D}} \quad (3)$$

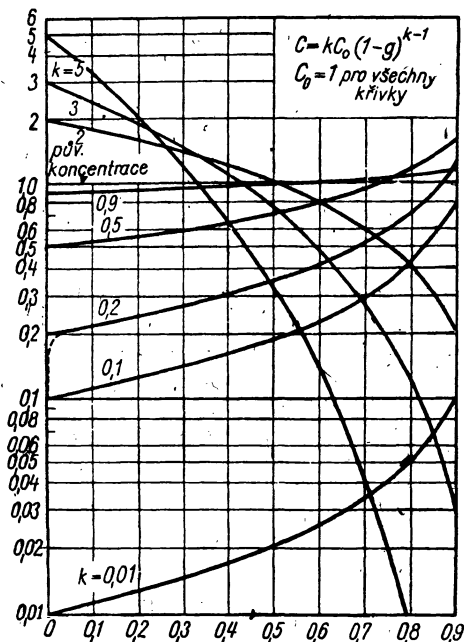
Grafy této důležité rovnice pro několik hodnot k_0 jako funkce výrazu $f \cdot \delta / D$ jsou na obr. 5. Bezrozměrná veličina $f \cdot \delta / D$ je normalisovaná růstová rychlost. Zahrnuje tři hlavní parametry, které mohou ovlivnit hodnotu k . Z nich obvykle známe přesně růstovou rychlost f . Koeficient difuze v tavenině D leží mezi 10^{-5} a 10^{-4} $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ pro taveniny binárních slitin kovů. Tloušťku vrstvy, v níž je uskutečňován transport příměsí difusí δ není možno přímo určit.

Z rovnice (3) je však možno získat určité informace o poměru δ / D , můžeme-li experimentálně zjistit hodnotu poměru C_s / C_L , tj. velikost distribučního koeficientu k za uvažovaných podmínek tuhnutí. Zjistí se, že δ / D je řádově $100 \text{ sec} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Obr. 5 ukazuje velmi názorně, že k se blíží rychle jedné pro velké růstové rychlosti, tj. efekt čištění klesá s rostoucí růstovou rychlostí.

4. Podmínky krystalisace.

Když chceme, aby se vzorek při normálním tuhnutí čistil, musí být rychlost tuhnutí dostatečně malá, aby rozhraní pevné a kapalné fáze postupující do taveniny bylo hladké. Při velkých rychlostech tuhnutí se objeví dendrity.

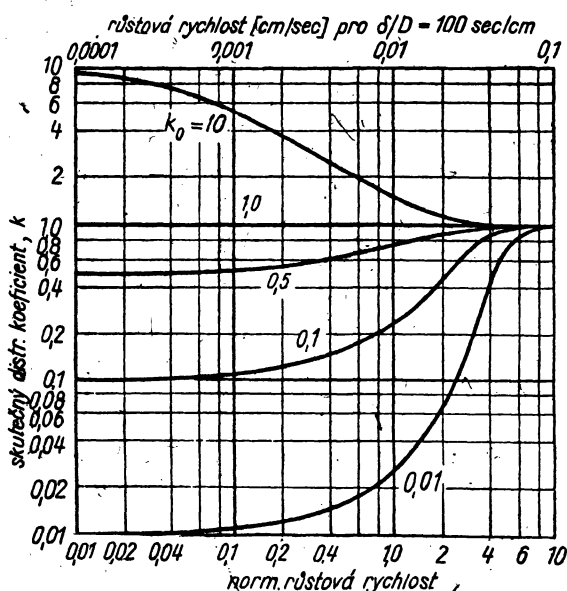


Obr. 4. Rozdělení příměsí při normálním tuhnutí v závislosti na části, která ztuhla, g , pro různé hodnoty distribučního koeficientu k .

Jsou to jednoduché nebo rozvětvené hrboly vysunuté do taveniny. Růst dendritů má za následek zvětšení hodnoty δ ve výrazu (3). Tím se k přiblíží jedné a čistění skoro vůbec nenastává.

Při nižších růstových rychlostech se může za určitých podmínek objevit t. zv. prismatická substruktura [5]. Krystal, mající takovou substrukturu, se skládá z vláken převážně šestiúhelníkového průřezu. Tuto substrukturu, jejíž příčný rozměr je roven desítkám mikron, je možno spatřit po prudké dekantaci na rozhraní pevné a kapalně fáze. Ukázalo se, že rozhraní mezi jednotlivými vlákny jsou silně obohacena o příměsi. Nemá tedy tuhnutí za podmínek vzniku prismatické substruktury za následek segregaci toho typu jako na obr. 3, ale segregaci zcela jiného charakteru, při níž se nečistoty ukládají v hranicích mezi jednotlivými vlákny substruktury rovnoběžných se směrem růstu krystalu.

Takový způsob tuhnutí je nutno vyloučit, chceme-li, aby nastalo čistění. Podrobnější rozbor podmínek tuhnutí provedli Rutter a Tiller [6] a ukázali, že růstové podmínky (charakterisované poměrem růstové rychlosti a teplotního gradientu), při nichž se prismatická struktura neobjeví, závisí na koncentraci nečistot. Velmi obecná diskuse všech těchto jevů byla podána Chalmersem [7].



Obr. 5. Závislost skutečného distribučního koeficientu k na normalizované růstové rychlosti pro některé hodnoty rovnovážného distribučního koeficientu k_0 .

II. Základy zonálního čistění.

1. Zonální tavba

Pod obecný název zonální tavba je zahrnut soubor metod používaných pro kontrolovatelné rozdělení příměsí v krystalických vzorcích. Tyto metody se používají hlavně pro krystalisaci kovů a polovodičů. Krátká roztavená zóna se pohybuje relativně dlouhým ingotem. Při tom nastává redistribuce příměsí v ingotu. Vybereme-li vhodně počet, velikost a směr pohybu zóny a počáteční tvar ingotu, je možno použitím metody zonální tavby vykonat celou řadu užitečných operací.

Roztavená zóna pohybující se ingotem má dvě rozhraní pevné a kapalně fáze — tavicí rozhraní a tuhnoucí rozhraní. Redistribuce nečistot nastává na druhém z nich. Na tavicím rozhraní je pevný materiál roztaven a smíchán s ostatním tekutým obsahem zóny. U tuhnoucího rozhraní je koncentrace pevné fáze odlišná od koncentrace fáze kapalně. Pro $k < 1$ je příměs vytlačována do taveniny; pro $k > 1$ rozhraní příměs přitahuje.

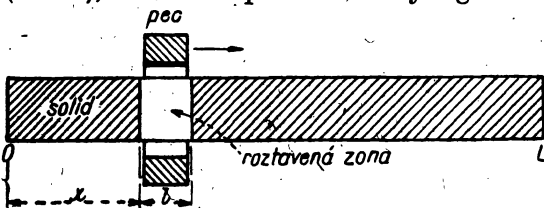
Tento průběh tuhnutí je obecně znám a je základem frakční krystalisace a zonální tavby. Při zonální tavbě je v určitém čase vždy roztavena jen malá část vzorku. Tato změna oproti frakční krystalisaci zvýšila účinnost krystalisace jako metody pro oddělování materiálů.

Z kontrolovatelných operací, které je možno provést s nečistotami metodou zonální tavby bude mít největší význam jejich odstranění ze vzorku. Název zonální čištění nebo čištění zonální tavbou znamená zonální tavbu za tímto účelem. Při zonálním čištění prochází vzorkem serie roztavených zon jedním směrem. Týmž nebo opačným směrem se pohybují nečistoty, hromadí se pak na jednom z obou konců vzorku. Tím se zbytek vzorku čistí. Stupeň oddělování lze zvýšit počtem průchodů zony vzorkem až se nastaví mezní případ pro nekonečný počet průchodů.

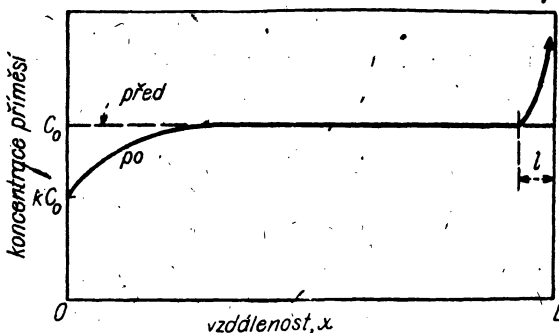
Čištění zonální tavbou je dávková technika, při níž se táž operace aplikuje několikrát na týž vzorek. To má některé nedostatky, které lze odstranit použitím metody nepřetržité zonální tavby s vakuem. Kromě obecných problémů naznačených v tomto odstavci bude ještě část této kapitoly věnována přehledu techniky používané při zonální tavbě.

2. Zonální tavba s jedním průchodem.

Uvažujeme válcový ingot binární slitiny. Složení je v celém vzorku stejné. Roztavená zóna, vytvořená prstencovou pecí, se pohybuje pomalu vzorkem (obr. 6); $k < 1$. Při průchodu zony ingotem se nečistoty rozdělí jako na obr. 7.



Obr. 6. Roztavená zóna délky l procházející válcovým ingotem délky L (schematicky).



Obr. 7. Přibližná koncentrace příměsí pro průchodu jedné roztavené zony vzorkem s původní koncentrací C_0 .

hyb pece zkracuje jen délku roztavené zony (nutí) a koncentrace na konci ingotu vzroste.

Počáteční část křivky na obr. 7 představuje oblast, v níž se vzorek čistí.

(Koncentrace nečistot je zde nižší než její průměrná hodnota.) V ustálené oblasti se vytvoří vzorek s vyrovnanou hladinou nečistot. Tento děj je předmětem jiného použití zonální tavyby, jež bude popsáno v dalších kapitolách. Tyto dvě oblasti segregací křivky mohou být popsány jedinou rovnicí [8]:

$$C/C_0 = 1 - (1 - k) e^{-kx/l} \quad (4)$$

Třetí část je dána rovnicí normálního tuhnutí (2). V bodě $x = L - l$ kde L je délka ingotu, mají obě křivky tutéž hodnotu, ale rozdílné derivace. Protože musí být množství příměsí zachováno, musí být plochy mezi přímkou C_0 a počáteční a konečnou oblastí si navzájem rovný.

Křivky koncentrace příměsí C v závislosti na x/l , tj. vzdálenosti vyjádřené v délkách zony, jsou pro $C_0 = 1$ a k od 0,01 do 5,0 na obr. 8. Vzorek má délku 10 zon. Je zajímavé všimnout si tohoto:

1) Křivky pro $k < 1$ mají derivaci klesající na rozdíl od křivek normálního tuhnutí. Vzorek se tedy vyčistí lépe, necháme-li ho normálně ztuhnout.

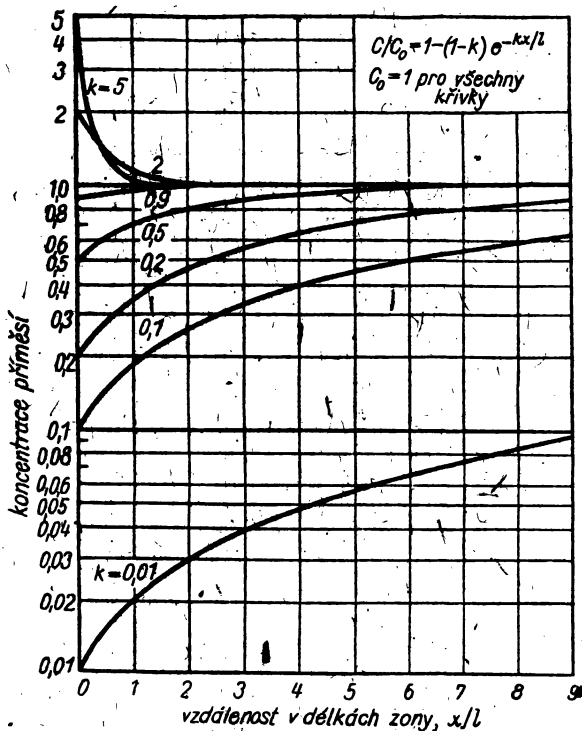
2) Přečodová počáteční oblast je rovna 10 délkám zony pro $k \sim 0,4$ a menší, ale jen několik délek pro $k > 0,9$. Proto se při zonální tavybě s jedním průchodem velmi dobře vyčistí ingot dlouhý deset zon, je-li $k \sim 0,4$ a menší. Při těchto podmínkách však pro $k > 0,9$ nastane ve větší části vzorku vyrovnání hladiny nečistot. Abychom zlepšili čištění můžeme prodloužit roztavenou zonu a tím

se dostaneme do levé části obrázku 8. V krajním případě bychom také mohli učinit délku zony rovnou délce ingotu. To už je ovšem normální tuhnutí.

Obecnější tvar rovnice (4) byl odvozen Reisseem [9] a Lordem [10]. Tato rovnice se zvláště hodí pro případy, kdy počáteční koncentrace nečistot je závislá na vzdálenosti od počátku vzorku x :

$$\frac{l}{k} \cdot \frac{dC_n(x)}{dx} + C_n(x) = C_{n-1}(x + l), \quad (5)$$

kde $C_n(x)$ je koncentrace po n -tém průchodu ve vzdálenosti x od začátku ingotu a $C_{n-1}(x + l)$ je koncentrace po $(n - 1)$ průchodech ve vzdálenosti



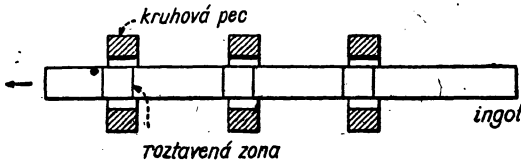
Obr. 8. Křivky pro zonální tavybu s jedním průchodem, ukazující koncentraci příměsí v závislosti na vzdálenosti v délkách zony, pro různé hodnoty distribučního koeficientu k .

$(x + l)$. Rovnice (4) plyne z (5) pro $C_0 = C_{n-1}(x + l)$. Řešitelnost rovnice (5) závisí přirozeně na složitosti funkce, již je vyjádřeno počáteční rozložení nečistot.

3. Zonální tavba s více průchody.

Výhody zonální tavby se objeví až při opakované krystalisaci. Použitím řady těsně uspořádaných pecí (obr. 9) prochází vzorkem při jedné operaci několik zon současně.

Odstranění kroku oddělení čisté a znečištěné frakce jako při frakční krystalisaci je jednou z výhod zonálního čištění. Druhou je úspora času, protože další

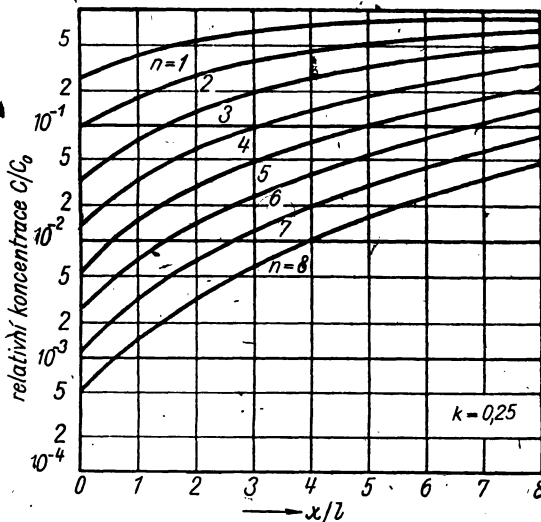


Obr. 9. Zonální čištění s více průchody (schematicky).

krystalisace probíhá ještě před skončením první resp. zároveň. Další přednost je v tom, že roztavená část má relativně malý objem. To se zvláště ocení, může-li být tavenina snadno znečištěna materiálem formy nebo podléhá-li snadno oxidaci. Některé materiály jsou v kapalném stavu tak reaktivní, že neexistuje materiál, s kterým by nereagovaly. Příkladem takových jsou křemík, titan, zirkon a i železo. Bylo proto použito několika různých metod pro zonální čištění bez kelímku (viz dále).

4. Rozdělení nečistot po mnoha průchodech.

Celkový obraz o tom, jaký tvar budou mít křivky rozdělení nečistot po mnoha průchodech je možno si učinit i bez matematického aparátu. Uvažujme



Obr. 10. Křivky rozdělení nečistot při různých počtech průchodů zony pro polonekonečný ingot, $k = 0,25$ (podle [10]).

druhý průchod zony vzorkem, který má nečistoty rozloženy jako na obr. 7, tj. po prvním průchodu zony. Zona při průchodu počáteční oblastí hromadí nečistoty a zanechá za sebou nižší a trochu delší počáteční oblast. Když čelo zony dosáhne začátek křivky, kde proběhlo normální tuhnutí, začne koncentrace vzrůstat (tedy o jednu délku zony dříve než v předchozím případě). To se opakuje při každém průchodu zony. Postupně se tedy snižuje koncentrace v počáteční oblasti a zvyšuje v oblasti koncové. Současně se zkracuje střední oblast, kterou nakonec vůbec nelze rozeznat.

Nejjednodušší by bylo, kdyby existovala obecná rovnice,

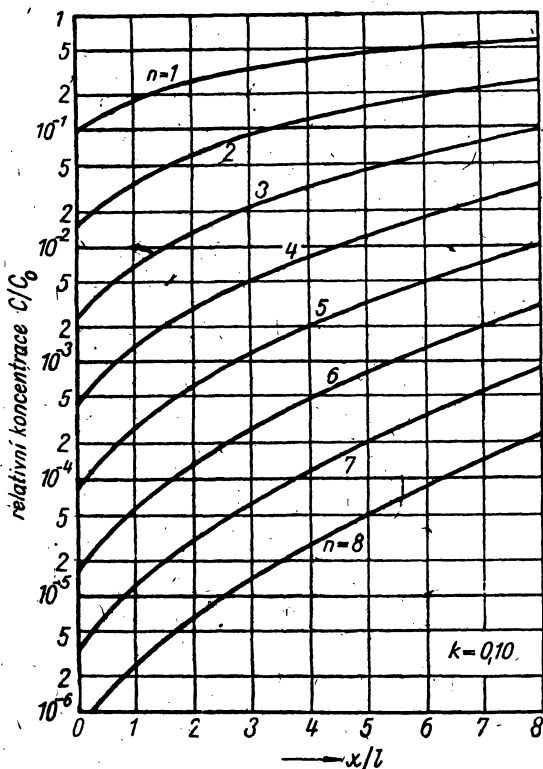
kteřá by vyjadřovala koncentraci příměsí jako funkci vzdálenosti od počátku ingotů pro libovolný počet průchodů. Tato rovnice však nebyla dosud odvozena. Ačkoli základy zonálního čištění jsou jednoduché, je neobyčejně těžké vyjádřit děj s mnoha průchody matematicky. Přesto existuje několik velmi dobrých matematických aproximací. Pro jejich komplikovanost bude zde jen stručná zmínka.

Lord [10] odvodil přesný vzorec pro koncentraci nečistot v závislosti na x a počtu průchodů n . Tento výraz je omezen na polonekonečný ingot a proto nevyhovuje pro koncovou část vzorku. Je ho možno však velmi dobře použít pro konečný vzorek v oblasti $0 < x < L - nl$, kde L je délka vzorku a l délka zony. Na obr. 10 a 11 jsou křivky rozdělení nečistot pro několik průchodů z citované práce Lorda.

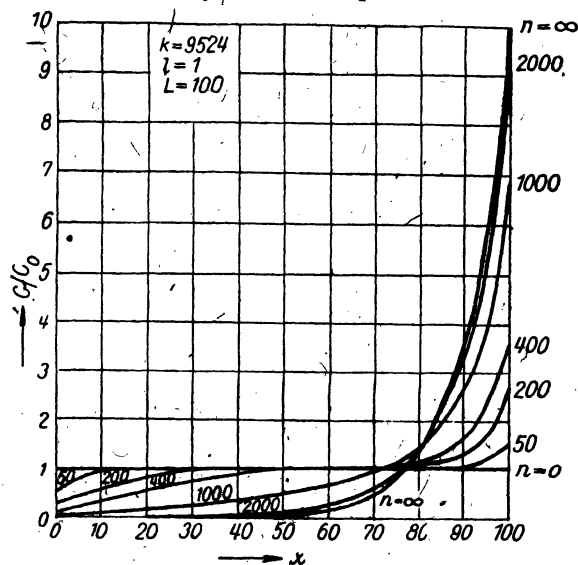
Aproximační metodou lze dojít k velmi přesným výsledkům, je-li $k \sim 1$. Na obr. 12 je výsledek takových výpočtů podle Reisse [9]. Stejně i práce Burris et al. [11], obsahuje mnoho podrobných propočtených grafů velmi užitečných pro praxi.

Po mnoha průchodech dosáhne rozdělení nečistot mezního stavu, který nemůže být změněn dalšími identickými operacemi. Tento stav se zřídka dosáhne při obyčejném zonálním periodickém čištění po dávkách, protože účinnost metody rychle klesá s rostoucím počtem průchodů. Mezní rozdělení nečistot je podle [8] dáno výrazem:

$$C = A e^{Bx}, \quad (6)$$



Obr. 11. Totéž jako na obr. 10 pro $k = 0,10$.



Obr. 12. Relativní koncentrace příměsí C/C_0 v závislosti na vzdálenosti x pro různou hodnotu n . $k = 0,9524$, $l = 1$, $L = 100$ (podle [9]).

kde konstanty A a B dostaneme z

$$K = Bl/(e^{Bl} - 1), \quad (7)$$

$$A = C_0 Bl/(e^{Bl} - 1). \quad (8)$$

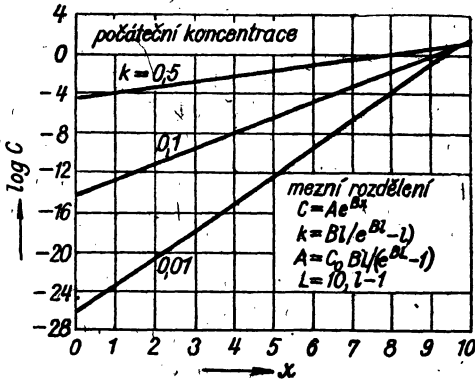
Jak plyne z obr. 13 je možno, v mezním případě dosáhnout pro výhodná k i velmi vysokého stupně separace.

5. Nepřetržitě zonální čištění.

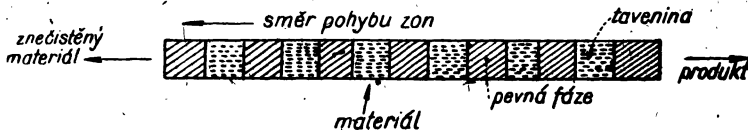
Princip zonální nepřetržitě tavby je patrný ze schematu na obr. 14. Řada roztavených zon vytvořených pohyblivými pecemi se pohybuje vzorkem (na obr. 14 nalevo). Zde opět se uvádí případ pro $k < 1$. Kdybychom nedodávali stále další materiál k čištění a neodbírali očištěnou a znečištěnou „frakci“, bylo by to známé již čištění materiálu po dávkách. Nyní si stručně řekneme, jak můžeme tento děj učinit spojitým s nepřetržitým dodáváním materiálu ke zpracování a odběrem jak očištěného tak i znečištěného produktu.

To bylo umožněno vypracováním nové metody [12], tzv. zonální tavby s vakuem. Zony se zase pohybují pomocí pohyblivých pecí. Materiál se dostává do pohybu vznikem vakua v místech odběru čistého a znečištěného materiálu. Vakuum se pohybuje k místu, kde se materiál dodává. Protože se materiál musí pohybovat od tohoto místa k dvěma druhým koncům, pohyb vakua v určitém směru

Obr. 13. Mezní rozdělení příměsi dosažitelné při zonálním čištění pro několik hodnot k a ingot dlouhý 10 zon.



hybují se vakua správně opačným směrem. Pohyb vakua v určitém směru způsobí totiž opačný pohyb materiálu.

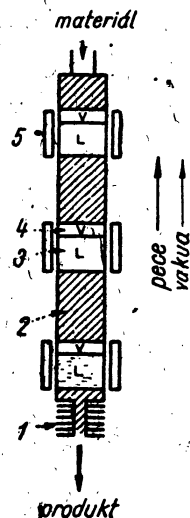


Obr. 14. Aparatura pro nepřetržitě zonální čištění (obecné schéma).

Aby nastal požadovaný pohyb vakua a materiálu je aparatura rozdělena na dva svíslé oddíly mající vstup materiálu na horním společném konci obou oddílů. V obohacujícím oddíle se vakua pohybují proti, v čistícím oddíle ve směru pohybu zon. Všimneme si blíže vzniku a pohybu vakua.

Činnost čistícího oddílu se zdrojem vakua je na obr. 15. Oddíl je svíslá trubice, na níž se pohybuje vzhůru řada pravidelně rozestavených pecí, vytvářejících roztavené zony. Teplota pecí a chlazení mezi nimi je kontrolováno, aby roztavené zony zachovávaly svůj rozměr. Ve vrchní části každé roztavené zony je vakuum. Při pohybu pecí vzhůru se materiál nepřetržitě taví v horní části zony a prokapává vakuem do taveniny v zóně. Vespod zony

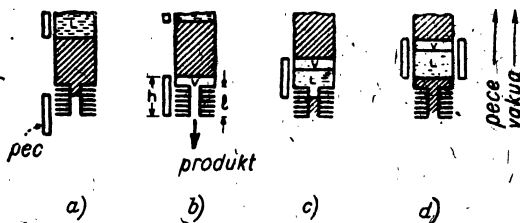
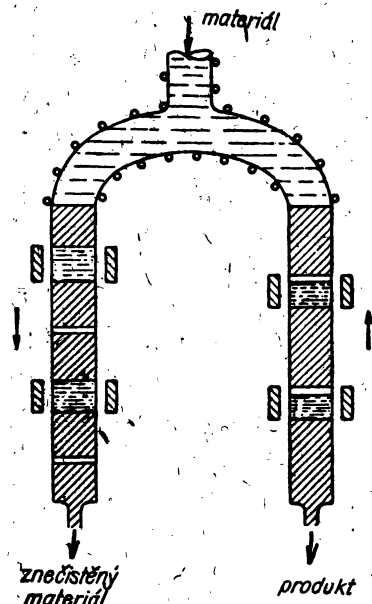
nepřetržitě tuhne s k -krát sníženou koncentrací. Když roztavená zóna s vakuem dosáhne vstupu materiálu, který je udržován v tekutém stavu, zaplní se vakuem stejným objemem taveniny. Vznik vakua určité velikosti v čistící části aparatury je ukázán na obr. 16. Zdrojem vakua je trubka nevelkého průřezu s žebrovými vodiči tepla velmi citlivými na polohu pece. Tavenina se může vylít jen tehdy, je-li celá trubka uvnitř pece. Je-li jen část trubky vně pece, materiál utuhlý na chladných stěnách uzavírá otvor. Na obr. 16b je maximální objem taveniny, který se může vylít. Na jeho místě se vytvoří vakuový objem V (objem výpustné trubky se zanedbá). Na dalších částech obrázku c, d je ukázán pohyb vakua aparaturou vzhůru. Vždy, když pec prochází koncem oddílu, vznikne roztavená zóna délky l a vakuem délky $(h - l)$, kde h je délka pece a l délka výpustné trubky. V obohacujícím oddíle vzniká vakuem tímž způsobem, ačkoli pec se pohybuje dolů. Materiál v obou oddílech se nepřetržitě pohybuje bez ohledu na to, že každý z oddílů je stále „uzavřen“ kusy tuhého materiálu.



Obr. 15. Čistící oddíl zónálního čištění s vakuem; 1 — zdroj vakua, 2 — pevná fáze, 3 — roztavená zóna, 4 — vakuem, 5 — pec.

Kompletní aparatura pro zónální tavbu s vakuem je schematicky znázorněna na obr. 17. Pece se pohybují pomalu vpřed a pak se rychle vrací pro následující roztavenou zónu. Taková úprava aparatury ulehčuje její technické provedení [13].

Vývoj nepřetržitě zónální tavby je dosud ve stadiu experimentů. Ačkoli aparatury úspěšně pracují, nebyly zatím publikovány podrobnější výsledky. Čtenáři zajímavého se o teoretický propočet zónální tavby s vakuem je možno odkázat na práci Pfanna [12]. Experimentátor najde další poučení v [13]. Metoda se v budoucnu zřejmě širace uplatní (nízkotavitelné kovy ap.).



Obr. 16. Vznik a pohyb vakua v čistícím oddíle zónálního čištění s vakuem.

Obr. 17. Úplná aparatura pro zónální čištění s vakuem (schematicky).

6. Praxe zonální tavby.

Při zonální tavbě musí ~~vzorok~~ projít určitý počet roztažených zon. Při tom se požaduje, aby se to stalo v čase pokud možno nejkratším. Celý problém konstrukce aparatury směřuje k optimalisaci následujících parametrů:

(a) délky zony l , (b) vzdálenosti zon i , (c) rychlosti pohybu pece f , (d) velikosti δ , určené mícháním v zoně. l má být pokud možno malé, aby se zvětšil separační účinek. Těsnost celého uspořádání tj. malé l a i uspoří čas. Tentýž účinek by také mělo zvýšení rychlosti posuvu pece f . Víme už však, že s rostoucím f se k blíží k jedné. Tento vliv f je možno odstranit zmenšením δ , tj. zvýšeným mícháním taveniny.

Pro dané k je už pak určen pevně počet průchodů zon n , nutných pro získání materiálu požadované čistoty. Výběr zbývajících parametrů l a i je pak určen nejehospodárnějším kompromisem mezi těmito faktory:

1. zkrácení zony z časových důvodů,
2. spolehlivá kontrola teploty při těsném uspořádání,
3. velký příkon k udržení strmých teplotních gradientů mezi horkými a studenými oblastmi při těsném uspořádání.

Částečně je možno měnit podmínky při tavbě změnou délky zony. Dlouhé zony transportují v počátečním stavu čistění více nečistot při jednom průchodu než krátké. Krátké zony jsou naopak účinnější při velkých koncentračních gradientech v dalším průběhu čistění. Používá se proto m dlouhých a n krátkých zon, což jest účinnější než $(m + n)$ zon stejné délky. Burton et al. [11] podal výpočet tohoto způsobu, který byl užit Hartmanem [14] při čistění InSb.

Při zonální tavbě kovů a polovodičů se používají rychlosti pohybu zon od 1 do 25 cm/hod. Tyto rychlosti je možno považovat za nízké a proto se uvažuje o tom, jak zvýšit účinnost metody zvýšením průřezu vzorku. Většina experimentálních prací byla sice provedena na vzorcích o průřezu několika cm^2 , je však možno pracovat i s průřezy až 500 cm^2 . Jeden rozměr musí však zůstat malý, aby mohlo být použito těsného uspořádání. Výhodnější je tedy obdélníkový průřez 4×100 cm než kruhový průřez stejného obsahu.

Provedení zonální tavby se velmi zjednoduší, najdeme-li vhodný materiál pro kelímek, v němž chceme vzorek tavit. Nebudeme probírat speciální materiály vhodné pro určité kovy; ty jsou dostatečně známy ze zkušeností s tavením vůbec. Místo toho zde bude několik poznámek o fyzikálních a chemických vlastnostech kelímků, které by se měly užívat pro zonální tavbu.

Hlavním problémem je najít takový materiál, který by neznečistoval taveninu. Znečistění může nastat nejsnáze na stěnách kelímku plyny v porech, ulpělými nečistotami, nečistotami v materiálu, z něhož je kelímek vyroben, nebo přímo tímto materiálem. Chceme-li dosáhnout vysoké čistoty, musíme tyto možné zdroje znečistění vyloučit. Stejně je žádoucí, aby tavenina nelnula ke stěnam kelímku nebo je nesmáčela. To by mělo za následek praskání a pukání kelímku vlivem tepelných kontrakcí.

Pro dobrou kontrolu délky zon a jejich vzdáleností musí být teplotní vodivost kelímku nižší než teplotní vodivost vzorku. Z téhož důvodu je dobře zabezpečit dokonalý laterální přenos tepla. K ohřevu zon se používá několik metod: odporové topení, indukční ohřev, elektrický oblouk, plynový hořák, infračervené paprsky, sluneční světlo.

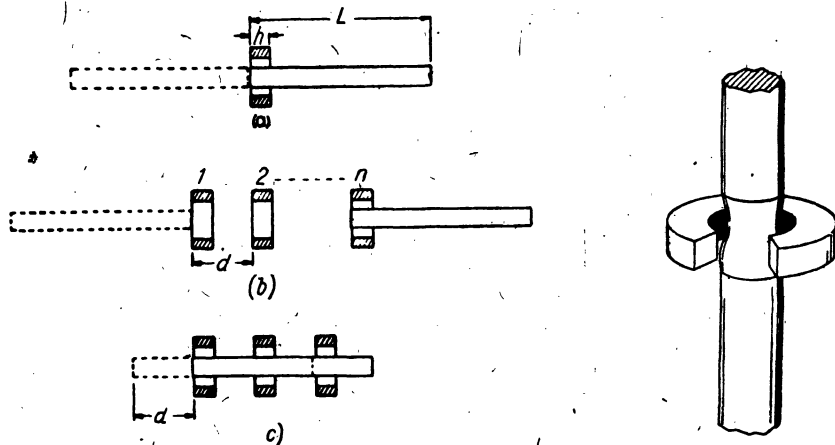
Také tvar vzorků (tedy i kelímků) se volí různý. Původně se používaly jen ingoty rovné. Někdy se manipulace velmi zjednoduší, použijeme-li vzorku ve

tvaru prstence, podél něhož rotuje jedna nebo více pecí. Ještě výhodnější je spirálový vzorek upravený tak, že jedna pec vytvoří současně roztavené zony v několika závitech nad sebou.

Má-li vzorkem délky L projít n zon, je to možno zařídit trojím způsobem (obr. 18):

- (a) Vzorkem projde n -krát jedna zóna,
- (b) Vzorkem projde jednou n zon,
- (c) provede se $(n + H - 1)$ zpětných pohybů, kdy se řada H pecí po pomalém pohybu vpřed vrací rychle do původní polohy pro další roztavenou zónu. $H = L/d$; d je vzdálenost pecí.

Podrobnosti o detailech aparatur a jejich hospodárnosti lze nalézt v [15].



Obr. 18. Metody pro průchod n roztavených ingotem délky L : (a) jedna pec, n průchodů; (b) n pecí, jeden průchod; (c) L/d pecí, $(n + H - 1)$ zpětných pohybů délky d . Ingot je vyznačen plnou čarou na začátku každého pohybu, čárkovanou na jeho konci.

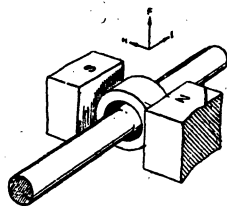
Obr. 19. Metoda plovoucí zony (schematicky).

Některé kovy a polovodiče jsou tak silně chemicky slučivé, že nemohou být účinně zonálně čistěny v žádném kelímku. Abychom mohli pracovat i s takovými materiály, bylo vyvinuto několik metod pro zonální tavbu bez kelímku. Ačkoli jsou tyto metody manipulačně poněkud obtížnější, podařilo se jimi získat uměle nejčistší materiály vůbec.

Dosud nejužívanější metodou byla tzv. metoda plovoucí zony (obr. 19). Roztavená část svislého válcového vzorku je držena na místě vlastním povrchovým napětím. Tato metoda byla použita pro zonální tavbu křemíku několika autory [16—18]. Jinou velmi široce užívanou metodu vypracovali Pfann a Hagelbarger [19], (obr. 20). Horizontálním válcovým ingotem, který má být zonálně taven, prochází proud J . V místě tavby se umístí magnet, jehož pole intenzity H je vodorovné a kolmé k ose ingotu. Síla $F = H \cdot J$ bude udržovat roztavenou zónu na místě.

Závěrem této kapitoly bude uvedeno několik příkladů užití zonálního čistění na kovy a polovodiče. Nebude to vyčerpávající přehled, ale pohled na možnosti zonálního čistění. První materiál, který byl čistěn zonální tavbou, bylo germanium. Užívá se v širokém měřítku k výrobě diod a transistorů. Požaduje se

hlavně čistota vůči prvkům III. a V. grupy a prvkům, které zkracují dobu života nositelů proudu jako Cu, Ni a Fe. (Soupis nečistot v germaniu podal Burton [20].) Pro snížení koncentrace příměsí v komerčním čistém germaniu na 10^{-10} at. procent stačí 6 průchodů roztavené zony vzorkem [21]. Tento velmi silný čistící efekt použilo mnoho továren vyrábějících germaniové diody a transistory. Úspěšnost aplikace této metody na germanium je způsobena: a) výhodnou hodnotou distribučních koeficientů, b) malou slučivostí roztaveného germania, c) vhodným materiálem pro kelímky (grafit). Prvky, které není možno zjistit měřením vodivosti nebo doby života nositelů, jsou v koncentracích menších než 10^{-7} at. procent, zjistitelných hmotovým spektrografem.



Obr. 20. Roztavená zóna, držaná magnetem (schematicky).

Dalším materiálem, který se používá pro výrobu diod, transistorů a slunečních baterií, je křemík. Čistění je ztěženo jednak nevýhodnými distribučními koeficienty a jednak vysokou slučivostí roztaveného křemíku. Distribuční koeficient nejobvyklejší nečistoty — boru je 0,8. Většina kelímků je sice znečišťována, byly však dosaženy dobré výsledky použitím tenkých křemenných kelímků. Ve většině případů se však užívá k čistění metody plovoucí zony [22].

Zonální tavbou je možno čistit také i jiné polovodivé materiály, jako jsou např. slitiny InSb, AlSb, GaAs, InP, mající krystalickou mříž stejnou jako křemík. Obvykle se vždy čistí jedna nebo obě složky, případně i slitina sama.

Pokud se týká zonální tavby kovů, nejsou výsledky takové, jako u polovodičů. U kovů se podařilo snížit zonální tavbou původní koncentraci nečistot maximálně o dva řády. Ale i to je značný přínos ve srovnání s ostatními metodami čistění hlavně, zdůrazníme-li hospodárnost metody zonální tavby. Používá se jednak tavby v kelímku (Al, Bi, Ga, Zn, Sn, Sb, atd.), jednak tavby bez kelímků pro vysoce reaktivní materiály (Fe, Ti, Zr). Bližší detaily je možno nalézt v řadě prací [15, 23, 26—31].

Závěrem této části referátu je možno ještě upozornit na velmi obsažné odborné práce Pfanna [32, 33], které v celé šíři a hloubce probírají použití metody zonální tavby na různé materiály. V nich najde čtenář také další odkazy.

III. Homogenisace koncentrace příměsí ve vzorku

Jak bylo uvedeno výše, nastává během normálního tuhnutí resp. během zonální tavby segregace příměsí ve vzorku. Pro měrné a jiné účely se však požadují ve většině případů vzorky s kontrolovatelným homogenním obsahem příměsí. Zde se uvádějí způsoby homogenisace obsahu nečistot. Praktické aplikace jsou obsaženy v poslední části tohoto referátu — o přípravě krystalů.

1. Použití zonální tavby pro vyrovnání hladiny nečistot ve vzorku.

Po průchodu jedné roztavené zony původně homogenním vzorkem vznikne oblast stejné koncentrace C_0 mezi dvěma přechodovými oblastmi (obr. 7). Délka střední oblasti závisí na a na poměru l/L . Může se tedy obvyklející zonální tavba užít v případě výhodné hodnoty k (větší než 0,8) nebo vhodného poměru l/L (pokud možno malý) pro získání vzorku s vyrovnanou hladinou nečistot.

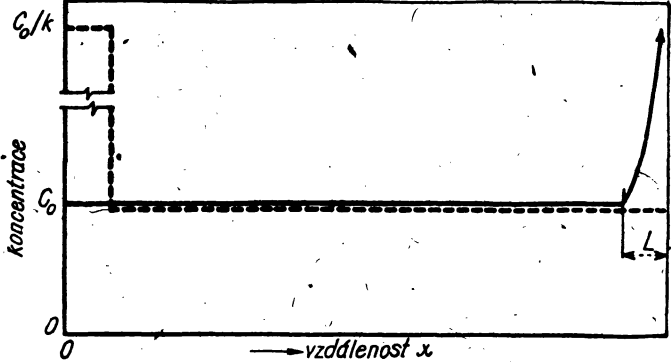
Počáteční přechodovou oblast, vznikající v důsledku hromadění příměsi v roztavené zóně až do koncentrace C_0/k , je možno odstranit. Stačí, když upravíme výchozí vzorek tak, aby měl v první zóně koncentraci C_0/k (obr. 21).

2. Vnesení příměsi do čistého materiálu.

Příměs ($k < 0,1$) se umístí v první zóně původního vzorku jinak „čistého“ (aspoň vůči uvažované příměsi). Koncentrace první fáze po jednom průchodu je dána pak (vyjma poslední zóny) výrazem: C_0/k

$$C = kC_i e^{-kx/l}, \quad (9)$$

kde C_i je koncentrace v první zóně. Křivky rozdělení nečistot jsou pro tento případ na obr. 22. Zatím co vět-



Obr. 21. Zonální tavba vzorku, který má v první zóně koncentraci C_0/k .

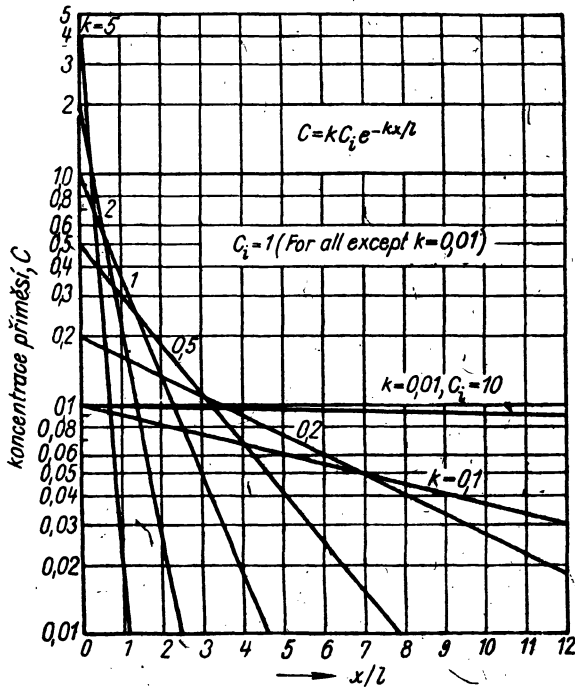
šina prudce klesá s rostoucím x/l , je pokles na křivce pro $k = 0,01$ jen deseti procentní. I tento pokles může být odstraněn zmenšováním objemu taveniny

resp. délky zony nebo průřezu vzorku podle určitého předpisu [33].

Pohybuje-li se zóna vzorkem tam a zpět, odstraní se zřejmě všechny odchylky od homogení koncentrace vyjma v zóně, která ztuhla poslední. Tento způsob je výhodný při velkých hodnotách rozdílu $|1 - k|$. Metoda se použije, neznáme-li přesně koncentraci a distribuční koeficienty příměsi.

IV. Odchylky od „standartního“ tvaru segregáčních křivek

Dosud byla probána zonální tavba a normální tuhnutí tak, že se při nich neměnil objem taveniny, materiál nebyl do ta-



Obr. 22. Křivky rozdělení nečistot vzorku, který má příměs jen v první zóně, pro různé hodnoty distribučního koeficientu k .

veniny přidáván ani z ní odebrán. V této části se diskutují metody vytváření náhlých změn v průběhu koncentrace vzorku — odchylek od „standardního“ průběhu koncentrace podél osy vzorku (např. pro přípravu $p-n$ a $n-p-n$ přechodů [34]). Takových metod existuje celá řada. Je možno je rozdělit v zásadě do několika kategorií:

- (a) změna složení taveniny v průběhu tuhnutí,
- (b) změna objemu taveniny v průběhu tuhnutí,
- (c) změna růstových podmínek.

1. Segregace při změně koncentrace taveniny.

Při normálním tuhnutí roste koncentrace taveniny pro příměs mající $k < 1$, nebo klesá pro $k > 1$. Je-li nutno získat vzorek s homogenní koncentrací, musí se odebírat spojitě příměs pro $k < 1$ a přidávat pro $k > 1$. Jednodušší bude, jestliže se přidává do taveniny v průběhu tuhnutí neustále čisté rozpouštědlo ($k < 1$). Tak např. germaniový krystal může být homogenně znečištěn antimonem ($k < 1$) tažením z taveniny, při němž je v tavenině nepřetržitě tavna germaniová tyčka, tak, aby koncentrace zůstala zachována. V poslední době bylo použito několika obměn této metody [35].

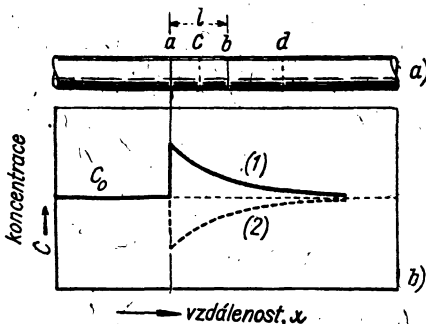
Koncentraci rostoucího krystalu je možno náhle zvýšit přidáním příměsi do taveniny během růstů krystalu. Jde-li o polovodivý materiál (např. germanium), může vzniknout přidáním donorové příměsi do taveniny obsahující akceptorovou příměs $p-n$ přechod [36]. Pozorovaná vodivost odpovídá atomovému poklesu donorových příměsí při zvýšení hladiny akceptorové příměsi. Je přirozené, že podobnou metodou mohou být také připraveny $n-p-n$ přechody. Do taveniny s malým obsahem donorové příměsi přidáme postupně akceptorovou a pak donorovou příměs. Tak byly připraveny první kvalitní germaniové transistory. Nevýhodou této metody je, že dostaneme vždy jen jeden $n-p-n$ přechod při výrobě každého vzorku. Také síla a homogenita p -vrstvy jsou omezeny nemožností okamžitého rozmíchání taveniny po přidání příměsi.

2. Segregace při změně objemu taveniny.

Předpokládejme zatím, že tuhnutí probíhá dostatečně pomalu a dostatečným mícháním tak, aby vliv rychlosti tuhnutí na rozhraní byl zanedbatelný. Nechť válec na obr. 2 normálně tuhne. Nejprve ztuhne malá část na levém konci.

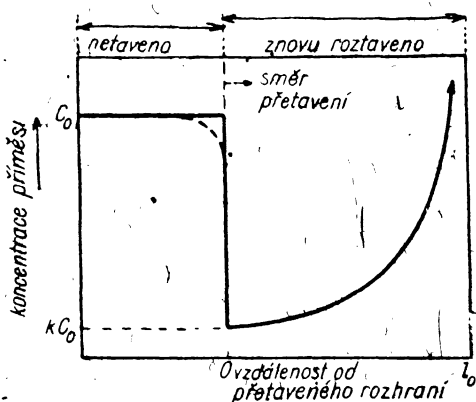
Necháme levé rozhraní stát a zbytek nechť ztuhne zprava. Různými kombinacemi těchto pohybů dvou rozhraní se může vytvořit celá řada různých typů „schodů“ v rozložení nečistot.

Zonální tavba skýtá v tomto směru daleko širší možnosti. Roztavená zóna délky l prochází rovnoměrně vpravo vzorkem o koncentraci C_0 ($k < 1$) ve stacionární části segregační křivky (obr. 23a). (Různé polohy obou rozhraní zony jsou označeny na obrázku písmeny a, b, c, d .) Zastaví-li se rozhraní a a zkrátíme zónu na c , dříve než pokračuje pohyb zony dále

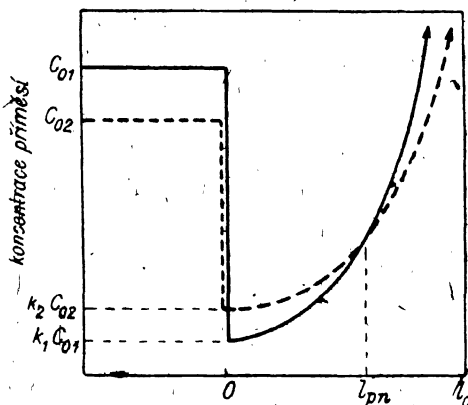


Obr. 23. Koncentrace při změně objemu taveniny.

napravo, vznikne segregace, jejíž průběh je znázorněn křivkou (1) na obr. 23b. Koncentrace nečistot při dalším tuhnutí se opět exponenciálně přiblíží na původní stacionární hodnotu C_0 . Křivka (2) na obr. 23b odpovídá případu rozšíření zony na polohu d . Těto metody je možno použít pro výrobu $p - n$ resp. $n - p - n$ přechodů v polovodičích. Použijí se dvě příměsi, donorová a akceptorová, mající $k < 1$ a $k > 1$ (Např.: bor a antimon v germaniu).



Obr. 24. Koncentrace jedné příměsí při „přetavení“.



Obr. 25. Koncentrace dvou příměsí při „přetavení“ (akceptoru a donoru) a vznik $p - n$ přechodu.

Zvlášt citlivé na hodnotu distribučního koeficientu je tzv. „přetavová“ (remelt method) [37]. Roztavíme část l_0 (obr. 24) vzorku o délce $l > l_0$ s koncentrací C_0 . Tuto část necháme normálně utuhnout. Koncentrace poroste od $k \cdot C_0$ podle rovnice normálního tuhnutí:

$$C = kC_0(1 - g)^{k-1}$$

Tak vznikne koncentrační diskontinuita $C_0(1 - k)$ velmi silně citlivá na hodnotu distribučního koeficientu k .

Použitím dvou příměsí (donoru a akceptoru) s různým k může vzniknout $p - n$ přechod (obr. 25). Ten se vytvoří jen tehdy, je-li

$$C_{01} > C_{02} \text{ a } k_2 C_{02} > k_1 C_{01} \quad (10)$$

Vzhledem k tomu, že v původním materiálu bylo první příměsí více než druhé, musí se opět vodivost změnit na n -typ. Za předpokladu (10) vznikne tedy při „přetavování“ jednak strmý přechod $n - p$ na přetaveném rozhraní a mírný přechod $p - n$ v přetavené vrstvě. Je to znázorněno schematicky na obr. 25. Takových barrier lze přirozeně vytvořit celou řadu postupným tuhnutím a přetavením vzorku. Metodu lze jistě dále modifikovat tím, že do roztavené části vzorku přidáme příměs, která se nevyskytovala v průvodním vzorku.

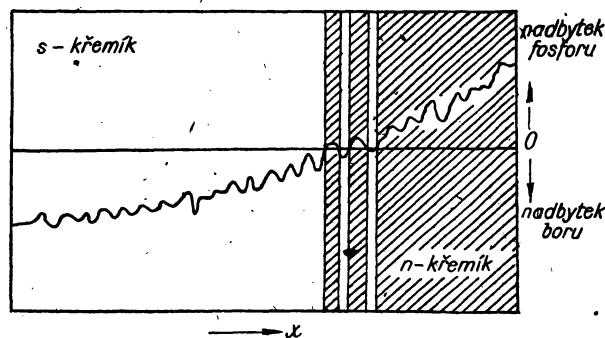
3. Segregace při změně růstových podmínek.

Na počátku bylo ukázáno, že hodnota distribučního koeficientu je určována mimo jiné rychlostí tuhnutí vzorku tak, že k , skutečný distribuční koeficient, leží mezi k_0 , rovnovážným distribučním koeficientem, a hodnotou $k^* = 1$,

při níž segregace typu zde popisovaného vůbec nenastává. Změně rychlosti tuhnutí bude tedy odpovídat změna hodnoty distribučního koeficientu. Taková změna hodnoty distribučního koeficientu při začátku tuhnutí od hodnoty $k_0 = 0,1$ k hodnotě $k = 0,2$ je znázorněna na obr. 4. Čím rychleji bude změna rychlosti tuhnutí, tím rychlejší bude změna v hodnotě distribučního koeficientu a tedy i změna v průběhu koncentrace nečistot podél osy vzorku.

Je přirozené, že vzhledem k rovnici (3) bude mít i změna v režimu míchání vliv na průběh segregáčních křivek.

Nyní se ještě vrátíme k průběhu segregáčních křivek v případě transportu příměsí jen difusí. Z rovnice (1) je patrné, že tvar segregáčních křivek závisí



Obr. 26. Koncentrace příměsí donoru a akceptoru při periodických změnách růstových podmínek.

na rychlosti tuhnutí R . Bude tedy také v tomto případě změna R mít za následek „anomalii“ v průběhu segregace. Tato skutečnost je patrná z období segregace v případě homogenní koncentrace v tavenině a v případě transportu jen difusí (obr. 7 a obr. 3b). Úlohu roztažené zony hraje v druhém případě vrstva taveniny z rozhraní solidus-liquidus. V ní se hromadí nečistoty, které nestačí difundovat od rozhraní do taveniny tak dlouho, až se v ní dosáhne

koncentrace C_0/k . Vzhledem k tomu, že tato vrstva je v závislosti na R velmi tenká, řádově 100μ , bude i vzestup na konci segregáční křivky nepatrný.

Metoda se dá použít s úspěchem pro vyrovnání hladiny nečistot nebo při změně rychlosti růstu k narušování obvyklého průběhu segregace.

Z uvedeného výše je patrné, že je možno změnou růstových podmínek (rychlosti tuhnutí, režimu míchání) v obou případech (transport difusí resp. dokonalé míchání) vytvořit různé typy křivek rozdělení nečistot. Vhodným výběrem příměsí a změn růstových podmínek resp. jejich periodickým opakováním lze vytvořit různé typy a celou řadu $p - n$ přechodů.

Pfann a Scaff [38] popsali mikrosegregační struktury křemíkových vzorků, obsahujících příměsí: bor (akceptor), fosfor (donor). Hodnoty koncentrací a distribučních koeficientů byly takové, že podle podmínek (10) vznikl $p - n$ přechod z normálního tvaru segregáčních křivek obou příměsí v určitém místě ingotu. Pozoruje se však řada $p - n$ přechodů. To je možno připsat vlivu fluktuační růstových podmínek, které se předpokládají přes celkový průběh segregace. Je to dobře patrné z obr. 26.

Principiálně je dobře možné vyrábět reprodukovatelně $p - n$ přechody tak, že po ustálení růstových podmínek zavedeme do systému kontrolovatelné fluktuační růstové rychlosti resp. míchání.

(Pokračování.)

Literatura

- [1] Seitz F.: *Imperfections in Nearly Perfect Crystals* (ed. W. Shockley), New York, 1952.
- [2] Tiller W. A. et al.: *Acta Metallurgica* 1 (1953), 428.
- [3] McFee R. H.: *J. Chem. Phys.*, 15 (1947), 858.
- [4] Burton J. A., Slichter W. P.: „*Transistor Technology*“ (ed. Shive J.) Vol. I, Princeton, 1957.
- Burton J. A. et al.: *J. Chem. Phys.* 21 (1953), 1987.
- [5] Rutter J. W., Chalmers B.: *Canad. J. Phys.* 31 (1953), 15.
- [6] Tiller W. A., Rutter J. W.: *Canad. J. Phys.*, 34 (1956), 96.
- [7] Chalmers B.: *Trans. A. I. M. E.*, 200 (1954), 519.
- [8] Pfann W. G.: *Trans. A. I. M. E.*, 194 (1952), 747.
- [9] Reiss H.: *Trans. A. I. M. E.*, 200 (1954), 1053.
- [10] Lord N. W.: *Trans. A. I. M. E.*, 197 (1953), 1531.
- [11] Burriss L.: *Trans. A. I. M. E.*, 203 (1955), 1017.
- [12] Pfann W. G.: *Trans. A. I. M. E.*, 203 (1955), 297.
- [13] Pfann W. G.: U. S. Patent 2,739,045, March 20, 1956.
- [14] Harman T. C.: *J. Electrochem. Soc.* 103 (1956), 128.
- [15] Tanenbaum M., Goss A. J., Pfann W. G.: *Trans. A. I. M. E.*, 200 (1954), 762.
- [16] Keck P. H., Golay M. J. E.: *Phys. Rev.*, 89 (1953), 1297.
- [17] Emeis R.: *Z. Naturforsch.*, 9a (1954), 67.
- [18] Theuerer H. C.: *Trans. A. I. M. E.*, 206 (1956), 1316.
- [19] Pfann W. G., Hagelbarger D. K.: *J. Appl. Phys.*, 27 (1956), 12.
- [20] Burton J. A.: *Physica*, 20 (1954), 846.
- [21] Pfann W. G., Olsen K. M.: *Phys. Rev.*, 89 (1953), 322.
- [22] Kaiser W., Keck P. H., Lange C. F.: *Phys. Rev.* 101 (1956), 1264.
- [23] Schell H. A.: *Z. Metallkunde*, 46 (1955), 58.
- [24] Tanenbaum M., Briggs H. B.: *Phys. Rev.*, 91 (1953), 1561.
- [25] Folberth O. G., Weiss H.: *Z. Naturforsch.*, 10a (1955), 615.
- [26] Montariol F. et al.: *Compt. Rend.* 238 (1954), 815.
- [27] Albert P., Le Hericy J.: *Compt. Rend.*, 242 (1956), 1612.
- [28] Smith R. L., Rutherford J. L.: *J. Metals*, 9 (1957), 478.
- [29] *Chem. Eng. News*, 1956, str. 2887.
- [30] Sajin N. P., Duklina P. Y., „*International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*“, Vol. 9, str. 265, New York, 1956.
- [31] Kyotami M.: *Nippon Kinzoku Gakkai-Si*, 21 (1957), 241.
- [32] Pfann W. G.: *Zone Melting*, New York, v tisku.
- [33] Pfann W. G.: „*Solid State Physics*“, (ed. Seitz F., Turnbull D.), Vol. 4, str. 423, New York, 1957.
- [34] Shockley W.: *Electrons and Holes in Semiconductors*, New York, 1950.
- [35] Nelson H.: *Transistors I.* str. 66., Princeton, 1956.
- [36] Teal G. K. et al.: *Proc. I. R. E.*, 40 (1952), 906.
- [37] Pfann W. G.: *Trans. A. I. M. E.*, 200 (1954), 294.
- [38] Pfann W. G., Scaff M. H.: *Trans. A. I. M. E.* 185 (1949), 389.