

Г. П. Ковтун

## Зонні технології

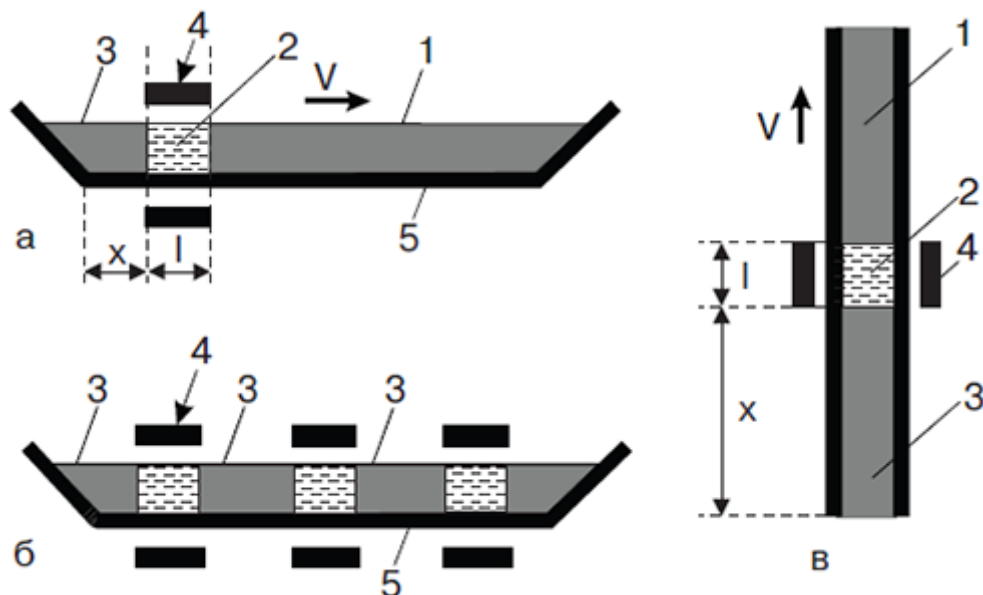
**ЗОННІ ТЕХНОЛОГІЇ** – сукупність технологічних процесів, яка полягає в розплавленні (нагріванні) локалізованої зони твердої речовини та подальшому переміщенні її зразком у визначеному напрямку. Переміщення рідкої (твердої) зони вздовж зразка призводить до перекристалізації (рекристалізації) речовини і, відповідно, до зміни її властивостей. З. т. ґрунтуються на використанні різноманіт. перетворень у речовині: тверда фаза–рідина, тверда фаза–пара, тверда фаза–тверда фаза, рідина–пара. Більшість З. т. базуються на застосуванні перетворення тверда фаза–рідина. 1952 амер. вчений В.-Дж. Пфанн на цій основі розробив процес багатораз. зонної перекристалізації речовини, який під назвою «зонне плавлення» отримав широке розповсюдження, насамперед як метод поділу та глибокого очищення речовини, вирощування монокристалів. Сутність зонного плавлення полягає у створенні в твердій речовині вузької розплавленої зони та наступ. її повіл. переміщенні вздовж зливка. Просування рідкої зони може бути багаторазовим. Є декілька схем процесів і тех. засобів реалізації зонного плавлення. За способом реалізації виокремлюють горизонтал. і вертикал. плавлення (див. Схеми). У багатьох випадках, напр., для тугоплав. матеріалів, вертикал. плавлення виконують без контейнера (безтигел. зонне плавлення). Рідка рухлива зона утримується у зразку силами поверхневого натягнення та обмежується розмірами. Зону здебільшого нагрівають нагрівниками опору, індукц., електронно-промен. і плазмовими. Іноді застосовують радіац. (світл.) нагрівання, дуговий розряд, остан. часом – лазерне нагрівання. За відсутності гермет. контейнера процес зонного плавлення проводять у вакуумі або інерт. середовищі. Глибоке очищення речовин здійснюють унаслідок випаровування та перерозподілу домішок у процесі зонної перекристалізації. Перерозподіл домішок при зонному плавленні обумовлений тим, що у них у твердій і рідкій фазах, які знаходяться в рівновазі, різна концентрація. Мірою цієї відмінності є рівноваж. коефіцієнт розподілу  $k_0$ , який визначають як відношення концентрації домішок у твердій фазі  $C_s$ , що утворюється, до їх концентрації в осн. масі рідини  $C_L$ , тобто  $C_s / C_L = k_0$ . Коефіцієнт  $k_0$  характеризує ізотерм. відношення концентрацій двох фаз, числове значення якого оцінюють за рівноваж. діаграмою стану або розраховують за термодинаміч. характеристиками осн. компонента та домішок. У реал. умовах, коли швидкість переміщення рідкої зони є кінцевою, а масообмін на межі твердої та рідкої фаз є неповним, величина  $k_0$  рідко досягає рівноваж. значення. Тоді залежність

між концентраціями домішок у твердій і рідкій фазах визначають ефектив. коефіцієнтом розподілення  $k$ . Рівняння, яке пов'язує коефіцієнти  $k$  і  $k_0$ :

$$k = k_0 / \left( k_0 + (1 - k_0) \times \exp\left(-\frac{V \times \delta}{D}\right) \right)$$

У ньому  $V \cdot \delta / D$  – безрозмірна величина, яку називають зведеною швидкістю зростання, містить 3 осн. параметри коефіцієнта  $k$ :  $V$  – швидкість переміщення рідкої зони;  $\delta$  – товщина дифуз. шару, який прилягає до межі розділення твердої та рідкої фаз;  $D$  – коефіцієнт дифузії домішок у розплаві. При великих значеннях  $V \cdot \delta / D$  коефіцієнт  $k \rightarrow 1$ , а при малих –  $k \rightarrow k_0$ . Шляхом регулювання параметрів  $V \cdot \delta / D$ , змінюючи  $\delta$  або  $V$ , можна отримувати значення  $k$  у межах  $k_0 \leq k \leq 1$ . Розподіл домішок у зливку визначають параметрами зонного плавлення та величиною  $k$ . До параметрів зонного плавлення належать: розмір зони, швидкість її переміщення, умови перемішування розплаву, довжина зливка. Підтримуючи їх незмінними, можна одержувати різне розподілення домішок по зразку залежно від кількості проходжень зони. Різкий перепад концентрацій домішок у фронті кристалізації сприяє виникненню т. зв. концентрац. переохолодження розплаву, що, крім зниження ефекту очищення при підвищених швидкостях кристалізації, призводить до викривлення фронту кристалізації, утворення комірчастої структури, дендрит. механізму зростання, мех. зачеплення домішок і неоднорідності їх розподілу. Зазвичай швидкість переміщення рідкої зони становить від декількох часток мм до декількох мм за хв. Для зменшення різкого перепаду концентрації домішок у дифуз. шарі та збільшення ефективності зонного плавлення здійснюють примус. перемішування розплаву в рідкій зоні. Першочергово метод зонного плавлення втілено для глибокого очищення германію та кремнію (нині є найчистішими за складом, а їх монокристали – найдосконаліші за структурою). Надалі за допомогою цього методу здійснено очищення майже половини елементів період. системи. Зокрема, при безтигел. зонному плавленні у вакуумі з застосуванням електронно-променевого нагрівання вперше отримано у вигляді високочистих монокристалів майже всі тугоплавкі метали (W, Mo, Nb, Ta, V, Zr, Hf, Re, Ru, Os та ін.) і різноманітні їх сплави, що дозволило розширити сфери їх використання. Зонним плавленням виконують й глибоке очищення рідкісноземел. металів (Ce, La, Pr, Nd та ін.). Нині очищено понад 1500 різних речовин. У такий спосіб отримують низку напівпровідник. з'єднань, зокрема подвій. і потрійних на основі In, Zn, Cd, Te, Ga, Sb тощо. Зонне плавлення з градієнтом температури має унікал. можливості легування і очищення локал. ділянок як на поверхні, так і всередині кристала. Таким чином створюють n-p- і p-p- переходи, гетероструктури, вирощують кристали деяких з'єднань, твердих розчинів. З. т. застосовують для виготовлення злиwkів з рівномір. розподілом домішок або спеціально ввідного домішк. елемента. Для надання необхід. електрофіз. властивостей здійснюють легування напівпровідник. матеріалів, а для забезпечення їх доброї відтворюваності – рівномірне розподілення легувал. елементів на зливку. За допомогою З. т. отримують натурал. (in situ) композиції на основі евтект. систем.

У процесі зонної кристалізації евтект. сплавів формується структура композита, яка складається із пластич. матриці та зміцнювальної фази (інтерметалід, карбід), розташованої у матеріалі орієнтовно у вигляді волокон, пластинок тощо. Перетворення тверда фаза–пара використовують для очищення миш'яку та подіб. легколетких елементів, низки органіч. сполук; перетворення тверда фаза–тверда фаза – для виготовлення матеріалів (металів) з визначеною структурою або властивостями. В останньому випадку вздовж матеріалу переміщується гаряча зона з дещо нижчою  $t$ -рою, ніж та, що потрібна для плавлення. У основі твердофаз. перекристалізації – поліморфні перетворення або рекристалізац. процеси. Поліморфними є переважна більшість рідкісноземел. металів, титан, цирконій, гафній, трансуран. елементи тощо. Вони мають різні фіз.-хім. властивості у різних фазових станах, що сприяє їх рафінуванню в твердій фазі й отриманню монокристалів. За допомогою методів З. т. у низці випадків виконують фіз.-хім. аналіз багатокомпонент. систем. Рівноваж. коефіцієнт розподілення  $k_0$  відображає співвідношення домішк. складу твердої та рідкої фаз, які перебувають у рівновазі. Розподілення компонентів за зразками, створеними при зонному плавленні, взаємопов'язане з типом відповід. діаграми стану, яка відображає взаємодію компонентів у системі. Це дозволяє застосовувати методи направленої кристалізації для аналізу рівноваж. діаграм стану, зокрема багатокомпонентних. За допомогою зонного плавлення визначають і коефіцієнт дифузії домішк. елемента в розплаві (коли вимірювання ін. методами неможливе).



Схеми виконання зонного плавлення:

- а) горизонтальне плавлення з одним нагрівником;
- б) горизонтальне плавлення з кількома нагрівниками;
- в) вертикальне плавлення.

1 – нерозплавлена частина зразка; 2 – розплавлена зона довжиною  $l$ ;

3 – тверда частина зразка після очищення довжиною  $x$ ; 4 – нагрівник;

5 – контейнер;  $V$  – напрямок руху зони.

### **Рекомендована література**

1. Пфанн В.-Дж. Зонная плавка / Пер. с англ. 1960;
2. 1970;
3. Парр Н. Зонная очистка и ее техника / Пер. с англ. 1963;
4. Тихинский Г. Ф., Ковтун Г. П., Ажажа В. М. Получение сверхчистых редких металлов. 1986;
5. Кристаллизация из расплавов: Справоч. / Пер. с нем. 1987;
6. Девярых Г. Г., Бурханов Г. С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. 1993 (усі – Москва).

### **Бібліографічний опис:**

Зонні технології / Г. П. Ковтун // Енциклопедія Сучасної України [Електронний ресурс] / Редкол.: І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк [та ін.] ; НАН України, НТШ. – К. : Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2010. – Режим доступу:

<https://esu.com.ua/article-17058>

2001-2025 © Ця енциклопедична стаття захищена авторським правом згідно з чинним законодавством України ([докладніше](#)).