

Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

На правах рукопису

Копач Васирина Вікторівна

УДК546.48'47'71'24:066.046.516

**Фізико-хімічні закономірності фазових перетворень та
властивості стопів потрійної системи CdTe–ZnTe–MnTe**

02.00.21 – хімія твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:
Фочук Петро Михайлович,
доктор хімічних наук,
професор

Чернівці - 2022

ЗМІСТ

Перелік скорочень.....	5
Вступ.....	6
Розділ 1. Літературний огляд.....	11
1.1. Фазові рівноваги в подвійних системах.....	11
1.1.1. Система Cd – Te.....	11
1.1.2. Система Zn-Te.....	12
1.1.3. Система Mn-Te.....	14
1.2. Дослідження потрійних систем на основі CdTe.....	16
1.2.1. Фазові рівноваги в системі CdTe - ZnTe.....	16
1.2.2. Властивості вирощених кристалів Cd _{1-x} Zn _x Te.....	18
1.2.3. Фазові рівноваги в системі ZnTe - MnTe та структурні особливості їх кристалів.....	22
1.2.4. Фазові рівноваги в системі CdTe–MnTe.....	25
1.2.5. Властивості кристалів Cd _{1-x} Mn _x Te.....	26
1.3. Система CdTe–ZnTe–MnTe.....	30
1.4. Висновки до розділу 1.....	33
Розділ 2. Методика експериментальних досліджень.....	35
2.1. Диференціальний термічний аналіз стопів Cd _{1-x-y} Mn _x Zn _y Te.....	35
2.2. Вирощування монокристалів складу Cd _{1-x-y} Mn _x Zn _y Te (x=0.05-0.30, y=0.05-0.15).....	37
2.3. Підготовка зразків для проведення подальших досліджень.....	41
2.4. ІЧ - мікроскопія.....	41
2.5. Рентгеноструктурний аналіз.....	41
2.6. Атомно-абсорбційний аналіз.....	42
2.7. Рентгенофлуоресцентний аналіз.....	43
2.8. Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.....	43
2.9. Оптична спектроскопія.....	44
2.10. Вимірювання вольт-амперних характеристик.....	45
2.11. Високотемпературні електричні вимірювання.....	46

Розділ 3. Дослідження фазових рівноваг в системі CdTe–MnTe–ZnTe	49
3.1. Дослідження фазових рівноваг в стопах $Cd_{0.90-x}Mn_{0.10}Zn_xTe$ ($x=0.05$, 0.10 та 0.15).....	49
3.1.1. Параметри топлення стопів $Cd_{0.90-x}Mn_{0.10}Zn_xTe$ ($x=0.05$, 0.10 та 0.15).	49
3.1.2. Закономірності кристалізації розтопів $Cd_{0.90-x}Mn_{0.10}Zn_xTe$ ($x=0.05$, 0.10 та 0.15).....	55
3.2. Дослідження фазових рівноваг стопів складу $Cd_{0.80-x}Mn_{0.20}Zn_xTe$ ($x=0.05$, 0.10 та 0.15)	64
3.2.1. Особливості топлення стопів $Cd_{0.80-x}Mn_{0.20}Zn_xTe$ ($x=0.05$, 0.10 та 0.15).	64
3.2.2. Особливості кристалізації стопів $Cd_{0.80-x}Mn_{0.20}Zn_xTe$ ($x=0.05$, 0.10 та 0.15).....	69
3.3. Дослідження фазових рівноваг стопів складу $Cd_{0.70-x}Mn_{0.30}Zn_xTe$ ($x=0.05$ та 0.10)	73
3.3.1. Процеси топлення стопів $Cd_{0.70-x}Mn_{0.30}Zn_xTe$ ($x=0.05$ та 0.10). 73	
3.3.2. Особливості кристалізації розтопів $Cd_{0.70-x}Mn_{0.30}Zn_xTe$ ($x=0.05$ та 0.10).....	75
3.4. Концентраційні залежності параметрів топлення та кристалізації стопів системи CdTe–ZnTe–MnTe.....	78
3.5. Висновки до розділу 3	81
Розділ 4. Вирощування монокристалів CdTe–ZnTe–MnTe.....	83
4.1. Особливості кристалічної структури вирощених злитків $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x = 0,05-0,30$, $y = 0,05-0,15$)	83
4.2. Дослідження вкраплень на основі Te та Cd в кристалах $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x = 0,05-0,30$, $y = 0,05-0,15$)	85
4.3. Рентгеноструктурні дослідження вирощених кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x = 0,05-0,30$, $y = 0,05-0,15$).	88
4.4. Вивчення якісного та кількісного складу вирощених злитків	91
4.4.1. Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії	91

4.4.2. Рентгенофлуоресцентний метод аналізу	94
4.5. Дослідження впливу Mn та Zn на значення величини забороненої зони отриманих кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x = 0,05-0,30$, $y = 0,05-0,15$).....	95
4.6. Висновки до розділу 4	99
Розділ 5. Електричні властивості кристалів твердих розчинів	
CdTe–ZnTe–MnTe	100
5.1. Вольт-амперні характеристики кристалів твердих розчинів	
CdTe–ZnTe–MnTe	100
5.2. Високотемпературні вимірювання ефекту Холла кристалів твердих розчинів CdTe–ZnTe–MnTe	101
5.3. Висновки до розділу 5	111
Висновки	113
Список використаних джерел	115

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

ДТА – диференціальний термічний аналіз

ΔT - переохолодження (різниця між температурою топлення та температурою кристалізації)

ΔT^+ - перегрів розплаву вище температури топлення

$\varphi_{\text{тв. фази}}$ - об'ємна частка твердої фази у розтопі

ІЧ - інфрачервоний

SEM – Scanning Electron Microscopy, скануюча електронна мікроскопія

$\mu_e(\mu_h)$ – рухливість електронів (дірок)

E_a – енергія активації

E_g – ширина забороненої зони

ВАХ – вольт-амперна характеристика

ВТВ – високотемпературні вимірювання

ДДС – домішково-дефектна система

МБ – метод Бріджмена

ТД – точковий дефект

$T_{\text{витр}}$ - температура ізотермічної витримки

$T_{\text{крист.}}$ - температура кристалізації

$T_{\text{топл.}}$ - температура топлення

$S_{\text{крист}}$ – площа запису ефекту кристалізації

$V_{\text{крист.}}$ – швидкість кристалізації

$V_{\text{топл.}}$ – швидкість топлення

XRF - рентгенофлуоресцентний аналіз

ВСТУП

Актуальність теми. Напівпровідникові сполуки A^2B^6 привертають до себе увагу багатьох дослідників як в Україні, так і за її межами, через можливість їх використання як детекторів ІЧ, рентгенівського та γ -випромінювання за кімнатної температури, в нелінійній оптиці, оптоелектроніці, в якості перетворювачів сонячної енергії тощо. Дуже часто для виробництва приладів використовуються тверді розчини на основі цих сполук, наприклад, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Використання твердих розчинів різних складів дозволяє керувати властивостями цих матеріалів, тобто задавати величину ширини забороненої зони напівпровідника, його оптичними та іншими властивостями. Проте, дуже часто в процесі росту кристалу твердого розчину, наприклад, в системі $CdTe-ZnTe$ має місце нерівномірний розподіл атомів Cd і Zn вздовж злитку, що приводить до нерівномірного складу твердого розчину вздовж цього злитку, а, отже, і відмінних властивостей зразків із початку та кінця злитку. Наслідком є те, що лише якась певна частина злитку може бути використана для конкретного застосування (приладу), а решта злитку непридатна для цієї ролі. Для збільшення корисного виходу вирощеного злитку можна використати тверді розчини, в яких атоми розчинених речовин мають протилежні коефіцієнти сегрегації в ґратці розчинника, а отже сприятимуть більш рівномірному розподілу атомів цих розчинених речовин в ґратці розчинника. Тому дослідження технологічних параметрів одержання стопів потрійних твердих розчинів системи $CdTe-ZnTe-MnTe$ (закономірностей процесів топлення і кристалізації стопів), вивчення властивостей одержаних стопів і кристалів мають велике значення для сучасного напівпровідникового матеріалознавства.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі загальної хімії та хімічного матеріалознавства Інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича у межах кафедральної теми «Пошук нових бінарних та потрійних сполук на основі CdTe з покращеними

характеристиками» (номер державної реєстрації 0115U002227), проекту УНТЦ Р406 «Удосконалення якості монокристалів (Cd, Zn) Te для цілей детектування гамма-випромінювання при кімнатній температурі», у межах НДР «Розробка наукових основ отримання детекторів іонізуючого випромінювання та сонячних елементів на основі CdTe, легованого ізовалентними домішками 3d-металів (Mn, Zn)» (номер державної реєстрації 0115U003242), «Синтез монокристалів Cd(Zn)Te, дослідження ВАХ синтезованих зразків до та після опромінення швидкими електронами чи гамма-квантами» (номер державної реєстрації 0117U003866с), «Створення нових матеріалів для детекторів іонізуючого випромінювання та оптоелектроніки на основі твердих розчинів системи Cd–Mn–Te» (номер державної реєстрації 0118U000143) та «Радіаційно стійкі матеріали для детектування йонізуючого та ІЧ випромінювання» (номер державної реєстрації 0121U112421).

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи є встановлення закономірностей процесів топлення та кристалізації твердих розчинів системи CdTe–ZnTe–MnTe, поведінки цих стопів при їх нагріванні та охолодженні в області температури топлення, а також дослідження електричних та оптичних властивостей кристалів вказаних твердих розчинів для розробки наукових основ синтезу монокристалів твердих розчинів на основі кадмій телуриду з прогнозованими властивостями.

Досягнення поставленої мети вимагає вирішення наступних завдань:

- дослідити методом диференціального термічного аналізу (ДТА) кінетичні закономірності процесів топлення та кристалізації твердих розчинів системи CdTe–ZnTe–MnTe зі сторони CdTe;
- дослідити вплив кінетики нагрівання на параметри процесу топлення твердих розчинів системи CdTe–ZnTe–MnTe зі сторони CdTe;
- дослідити вплив кінетики охолодження та термічної біографії системи на параметри процесу кристалізації твердих розчинів системи CdTe–ZnTe–MnTe зі сторони CdTe;

- визначити вплив концентрації Mn та Zn на кристалічну структуру вирощених кристалів твердих розчинів системи CdTe–ZnTe–MnTe;
- дослідити електричні характеристики (питомий опір, електропровідність) кристалів вказаних твердих розчинів;
- дослідити методом ІЧ-спектроскопії оптичні властивості кристалів вказаних твердих розчинів;
- встановити вплив концентрації Mn та Zn на значення ширини забороненої зони кристалів вказаних твердих розчинів.

Об’єкт дослідження: процеси топлення та кристалізації твердих розчинів CdTe–ZnTe–MnTe.

Предмет дослідження: вплив термообробки та складу стопів на електричні та оптичні параметри кристалів твердих розчинів системи CdTe–ZnTe–MnTe.

Методи дослідження:

- прецизійний диференціальний термічний аналіз з великою роздільною здатністю в часі для вивчення зв’язок- та структурно-чутливих характеристик фазових переходів між твердою та рідкою фазами;
- рентгеноструктурний аналіз;
- метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії;
- рентгено-флуоресцентний аналіз;
- ІЧ-спектроскопія для дослідження оптичних властивостей кристалів одержаних твердих розчинів;
- метод вимірювання вольт-амперних характеристик для дослідження електричних характеристик кристалів твердих розчинів;
- високотемпературні електричні вимірювання.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше досліджено області поверхні ліквідусу та солідусу в потрібній системі CdTe–ZnTe–MnTe зі сторони CdTe;
- вперше досліджено закономірності явища післятоплення в розтопах вказаної системи;

- досліджено вплив термообробки на електричні та оптичні властивості кристалів вказаних твердих розчинів;
- удосконалено методику отримання кристалів твердих розчинів CdTe–ZnTe–MnTe із заданими властивостями.

Практичне значення одержаних результатів.

Одержані дані про області поверхні ліквідусу та солідусу в потрійній системі CdTe–ZnTe–MnTe зі сторони CdTe будуть використані для покращення структурної досконалості вирощуваних кристалів аналогічного складу. На основі отриманих результатів залежності величин параметрів ґратки та ширини забороненої зони злитків $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ від концентрації Mn та Zn можна прогнозувати та контролювати параметри вирощених матеріалів, змінюючи концентраційний склад вихідних речовин та температурні режими передростової термообробки.

Особистий внесок автора. Автором самостійно проведено аналіз літературних даних, значну частину експериментальних робіт (взяття наважок і підготовка ампул для синтезу стопів системи CdTe–ZnTe–MnTe та вирощування їх монокристалів, підготовка зразків, проведення досліджень методом ДТА, ІЧ-мікроскопії та спектроскопії, вимірювання вольт-амперних характеристик).

Інтерпретація результатів ДТА та вирощування монокристалів системи CdTe–ZnTe–MnTe проведені спільно з к. х. н. О. В. Копачем. Рентгеноструктурні дослідження були проведені к. х. н. С. М. Філоненко в Інституті фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського Національної академії наук України. Рентгено-флуоресцентний аналіз проводився д.ф.-м.н. В. О. Коцюбинським на кафедрі матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія була проведена на кафедрі Сучавського національного університету. Високотемпературні електричні вимірювання ефекту Холла проводились спільно із к. х. н. А. І. Канаком.

Обговорення експериментальних результатів проводилися разом з науковим керівником д.х.н. П. М. Фочуком, д.х.н. Л. П. Щербак, к. х. н. О. В. Копачем та д.х.н. Ю. Б. Халавкою.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень було представлено на наступних конференціях: Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми інформатики та комп'ютерної техніки» (м. Чернівці, 3-5 травня 2012 р.), Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання - 2013» (Київ, квітень 2013 р.), SPIE Optics + Photonics (м. Сан Дієго, США, 25-29 серпня 2013 р.), E-MRS 2013 Fall Meeting (Варшавська політехніка, Варшава, 16-20 вересня 2013 р.), Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання - 2016» (Київ, 6–8 квітня 2016 р.), Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка» (Суми, 18 – 22 квітня 2016 р.), SPIE Optics + Photonics (м. Сан Дієго, США, 6-10 серпня 2017 р.), SPIE Optics + Photonics (м. Сан Дієго, США, 19-23 серпня 2018 р.), SPIE Optics + Photonics (м. Сан Дієго, США, 11-15 серпня 2019 р.), SPIE Optics + Photonics (м. Сан Дієго, США, 1-5 серпня 2021 р.), 10th International Conference of the Hellenic Crystallographic Association, (м. Афіни, Греція, 15-17 жовтня 2021р.).

Публікації. Матеріали дисертації опубліковано у 13 роботах, з них 8 – у фахових українських та зарубіжних наукових виданнях та 5 – у тезах наукових конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел. Дисертація викладена на 124 сторінках, містить 12 таблиць і 99 рисунків. Список використаних літературних джерел нараховує 94 найменування.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Фазові рівноваги в подвійних системах

1.1.1. Система Cd – Te

Система Cd – Te характеризується конгруентним топленням стійкої хімічної сполуки CdTe при вмісті Te 50 мол. %, а також проходженням двох евтектичних реакцій в областях Cd-CdTe (594 К) та CdTe-Te (719,2 К) фазової діаграми (рис.1.1) [1]. Кобаяші [2] вперше повідомив про існування хімічної сполуки CdTe та про утворення евтектик з компонентами системи. Проте висока леткість Кадмію не дала змоги на той час визначити температуру топлення згаданої хімічної сполуки.

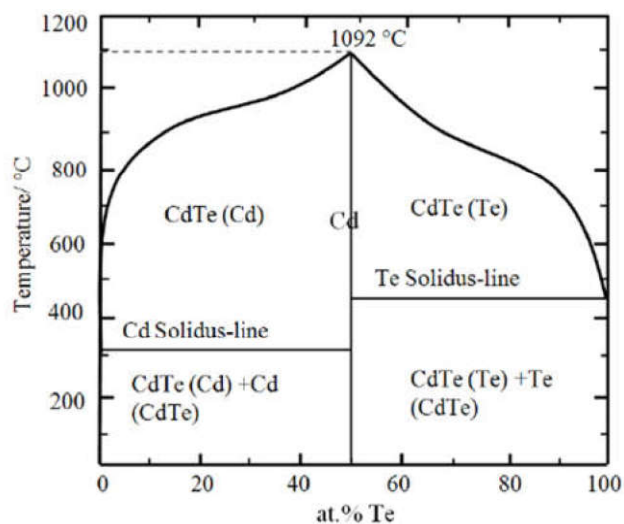


Рис. 1.1. Т-х проекція діаграми стану системи Cd-Te [1].

Лише подальші дослідження фазових рівноваг у системі Cd – Te зробили можливим визначення температури топлення для стехіометричного CdTe, значення якої коливалися у межах 1363 – 1379 К.

Максимальна різниця в температурі ліквідусу для фазових діаграм у роботі [3] та праці [4] (приблизно 40 К) може бути результатом похибок при проведенні досліджень та різною чистотою вихідних матеріалів. На даний момент використовується значення температури початку топлення CdTe – 1371 К [4], хоча дослідження проводяться і надалі.

Область гомогенності CdTe у роботі [5] вивчалася у температурному діапазоні 970 - 1365 К. Цікаво, що лінія солідусу біля точки топлення

демонструє аномальну поведінку, що можна пояснити високотемпературним поліморфним перетворенням. Із рис. 1.2 бачимо, що поліморфні перетворення типу сфалерит-вюрцит проходять по перитектичних реакціях як зі сторони, збагаченої Te, так зі сторони, збагаченої Cd. Високотемпературна поліморфна фаза має структуру вюрциту – (*w*)-CdTe.

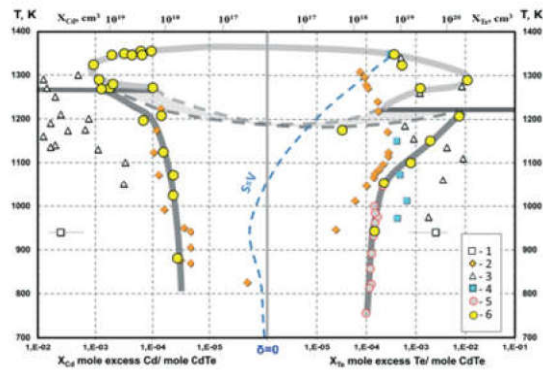


Рис. 1.2. Область гомогенності CdTe з пропонованою схемою високотемпературних поліморфних перетворень [5].

1.1.2. Система Zn-Te

Фазова діаграма Zn-Te побудована на основі експериментальних даних [2], [6], [7] та розрахунків і моделювання [8] зображена на рис. 1.3. Відповідно до [7] температура ліквідусу підвищується в межах 1487-1493 К при 10-30 мол. % Te. Для цього ж діапазону вмісту Te автори у [6] наводять підвищення температури ліквідусу від 1481 К до 1496 К. У роботі [9] визначили, що температура ліквідусу за вмісту 30 мол. % Te дорівнюватиме 1488.5 К. Ці результати свідчать про практично сталу температуру ліквідусу 1488 К для вмісту Te від 10 до 30 мол. %. Автори у роботі [6] спостерігали подвійні піки ДТА у зразках, що містили 40 та 45 мол. % Te, що можна пояснити проходженням монотектичної реакції за 1488 К і наявністю зони обмеженої розчинності у рідкому стані в області Zn-ZnTe.

Проміжна сполука α ZnTe утворюється за вмісту Te 50 мол. % і її топлення відбувається конгруентно. Відхилення від стехіометричного складу у сполуці α ZnTe є незначним [10]. Температура конгруентного топлення α ZnTe за різними даними становить 1573 ± 10 К [8].

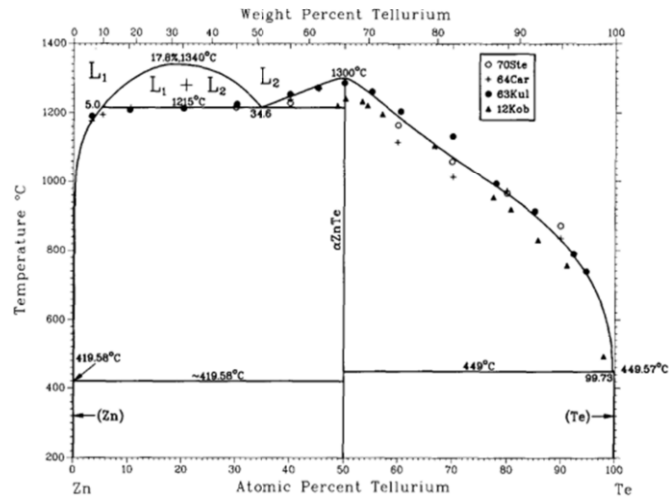


Рис. 1.3. Т-х проекція діаграми стану системи Zn-Te [8].

На рис.1.4 зображено порівняння розрахованої розчинності ZnTe у рідкому Zn із експериментальними даними [11] за нижчих температур. Незафарбовані кружечки зображують результати методу втрачання маси, а зафарбовані – результати хімічного аналізу. На думку авторів [8] дані хімічного аналізу є більш точними і репрезентативними. Взаємна розчинність Zn і Te у твердому стані недосліджена і, напевно, є незначною.

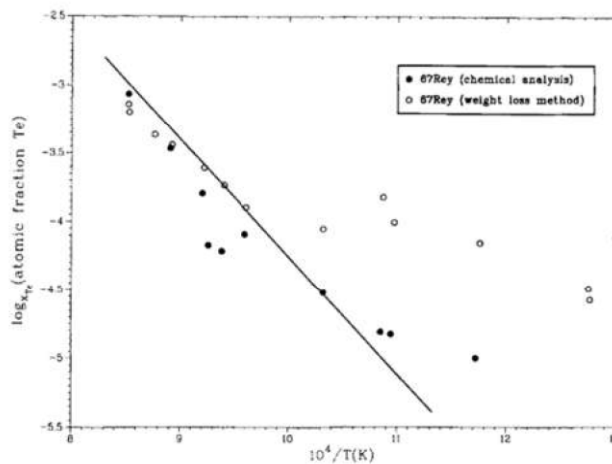


Рис. 1.4. Розчинність α ZnTe у рідкому Zn при низьких температурах [8].

Авторами [5] досліджувалася область гомогенності ZnTe методом “екстракції” в температурному інтервалі 750-1455 К. За допомогою фізико-хімічних методів дослідження було показано, що область гомогенності нелегованого ZnTe характеризується стехіометричним складом в інтервалі температур 750-1365 К. Було доведено існування сполуки ZnTe зі структурою вюрциту за

високих температур. На рис.1.5 зображено схему поліморфного перетворення вюрцит – сфалерит для ZnTe, що супроводжується перитектичними реакціями з обох сторін збагачених як Te, так і Zn.

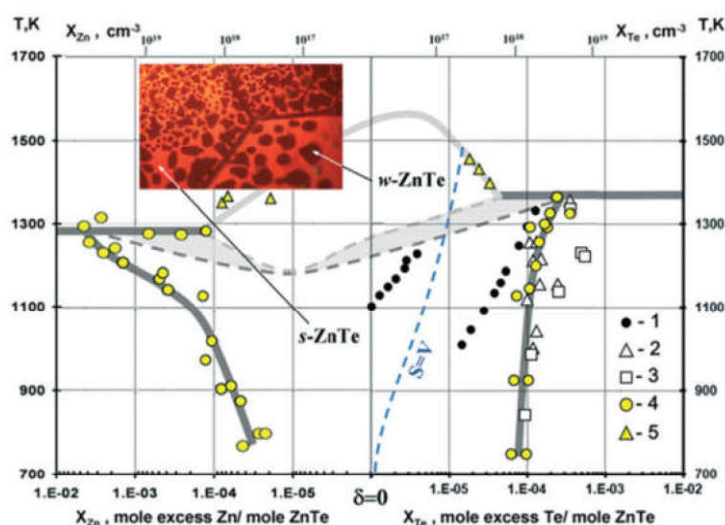


Рис. 1.5. Область гомогенності ZnTe з пропонуваною схемою поліморфного перетворення [5].

1.1.3. Система Mn-Te

Фазова діаграма, зображена на рис.1.6 [12], побудована на основі даних [13]–[16]. Дана система містить 12 стабільних фаз :

- Рідини, збагачені Mn та Te, L_1 та L_2
- Стабільні тверді розчини на основі Mn (α Mn), (β Mn), (γ Mn) та (δ Mn).
- Чотири стійкі монотелуридні алотропії (α MnTe), (β MnTe), (γ MnTe) та (δ MnTe).
- Один стабільний алотроп дителуриду (α MnTe₂).
- Твердий розчин (Te).

Твердий розчин складу (α MnTe) зі структурою типу NiAs є стійким за кімнатних температур. Проте в літературі є різні погляди щодо фазових рівноваг у даній сполуці за вищих температур. Автори у роботі [17], а згодом й вчені в інших дослідженнях [13], [14], [18], [19], спостерігали пряме перетворення (α MnTe) у (δ MnTe) зі структурою NaCl, що топиться конгруентно. У роботах [13] та [17] повідомлено про два температурні переходи під час даного процесу, що відповідають двохфазній області. Автори у статті [14] спостерігали

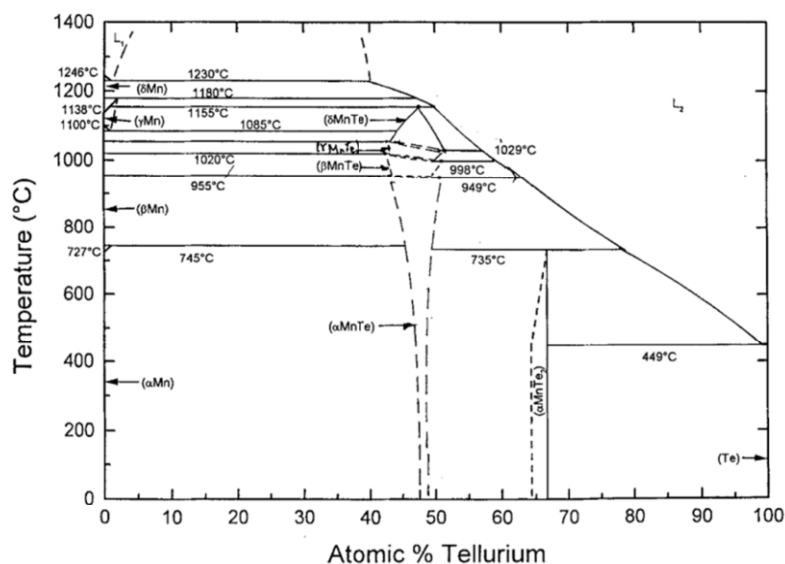


Рис. 1.6. Т-х проєкція діаграми стану системи Mn-Te [12].

лише один перехід при низьких швидкостях нагрівання стопів, що досліджувалися методом ДТА. У результаті даних досліджень температури топлення для сполуки (δMnTe) становлять значення від 1423 К та 1440 К.

Що ж до результатів досліджень, описаних у [15], [20], існують дві додаткові стабільні фази між (αMnTe) і (δMnTe). Автори повідомляють про перитектичний розклад (δMnTe) на дві фази γMn та L_2 при температурі 1424 К [15], що є близьким до конгруентного топлення (δMnTe). Оскільки температури ліквідусу лише на декілька градусів вищі, стає зрозумілим, що ці два ефекти можна легко сплутати. Крім того перетворення твердої фази відбувається у вузькому діапазоні температур, з температурами близькими до таких, що повідомлені у [13] та [17] для переходу (αMnTe) у (δMnTe). У праці [19] згадується про схильність сполуки MnTe дисоціювати на елементарний Mn та дителурид мангану, якого немає на діаграмі стану. Сліди сполуки MnTe_2 були усунуті відпалами, що підтверджує збереження початкової стехіометрії, проте причина її утворення не визначена. На рис. 1.7 зображено графік порівняння температур ліквідусу, що визначено авторами досліджень [13]–[15], в системі, збагаченій Телуром.

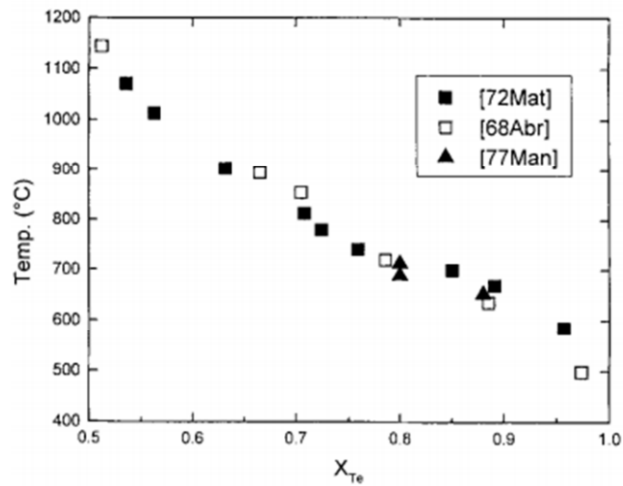


Рис. 1.7. Порівняння температур ліквідусу системи Mn-Te [12].

1.2. Дослідження потрійних систем на основі CdTe

1.2.1. Фазові рівноваги в системі CdTe - ZnTe

Вперше інформація про фазові взаємодії в системі ZnTe-CdTe, а саме про утворення серії безперервних твердих розчинів між CdTe і ZnTe з структурою цинкової обманки у всій області концентрацій, з'явилася 1953 року у роботі [21]. Подібних висновків дійшли дослідники у [9], [22], [23] [24].

Фазова діаграма стану ZnTe-CdTe, представлена на рис.1.8, є квазібінарною діаграмою, яка базується на спільних результатах [25] (лінії ліквідусу та солідусу) та [27] (розрив розчинності у твердому стані). Про це свідчить легкий характер потрійних твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [28]–[30] та

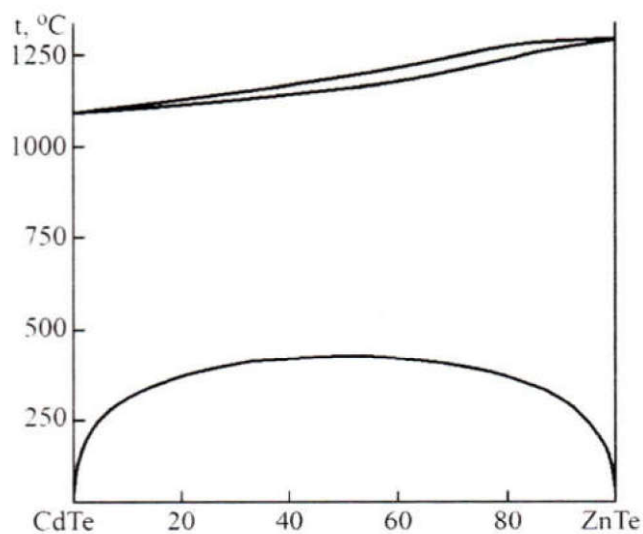


Рис. 1.8. T-x проекція діаграми стану системи ZnTe-CdTe [26].

подвійних нестехіометричних сполук $ZnTe_{1+x}$ [28]. Фазову діаграму системи $ZnTe-CdTe$ можна також описати завдяки моделі регулярних розчинів [31], [32].

На основі раніше опублікованих праць автори [26] дійшли висновку про те, що термодинамічна стабільність твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ знижується зі зниженням температури.

Тверді розчини системи $Cd_{1-x}Zn_xTe$ були також досліджені авторами [33]. У результаті проведених досліджень було встановлено (Табл. 1.1) температури топлення чистих компонентів (Cd, Zn та Te), подвійних систем ($CdTe$ та $ZnTe$), а також системи $CdTe - ZnTe$ із різним вмістом $ZnTe$

Таблиця 1.1.

Температури топлення компонентів, бінарних сполук та потрійних стопів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [33]

Сполука	Cd Т, К	Zn Т, К	Te Т, К	CdTe Т, К	ZnTe Т, К	$Cd_{1-x}Zn_xTe$ Т, К
$Cd_{0,95}Zn_{0,05}Te$	594	692	723	1365	1512	1373
$Cd_{0,70}Zn_{0,30}Te$						1405
$Cd_{0,50}Zn_{0,50}Te$						1455

Умови, для отримання твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ із різним вмістом $ZnTe$ узагальнені в Табл.1.2 [33]. Для порівняння також показано температури синтезу стопів поширеним способом, нагрів зразка проводився приблизно на 50 К вище лінії ліквідусу.

Таблиця 1.2.

Умови синтезу стопів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [33]

Сполука	Метод, представлений у даній роботі				Поширений спосіб Т, К
	Завершений процес росту		Гомогенізація		
	Т, К	Тривалість, дні	Т, К	Тривалість, дні	
$Cd_{0,95}Zn_{0,05}Te$	≥ 973	3	≥ 1173	14	~ 1423
$Cd_{0,70}Zn_{0,30}Te$	≥ 998	3	≥ 1273	14	~ 1443
$Cd_{0,50}Zn_{0,50}Te$	-	-	≥ 1273	14	~ 1473

1.2.2. Властивості вирощених кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Результати досліджень структурних, оптичних та електричних властивостей монокристалів напівпровідників $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, вирощених вертикальним методом Бріджмена із високочистих елементарних Cd, Zn та Te, описані у роботах [34], [35], [44]–[48], [36]–[43].

Авторами [41] було досліджено значення параметру ґратки для кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, вирощених методом Бріджмена. Результати проведених досліджень дали можливість побудувати графік, наведений на рис. 1.9. Як бачимо, величина параметру ґратки лінійно зменшується із підвищенням концентрації ZnTe, що спричинене заміщенням атомів Cd ($r = 140,5$ пм) на атоми Zn ($r = 122$ пм) у вузлах ґратки.

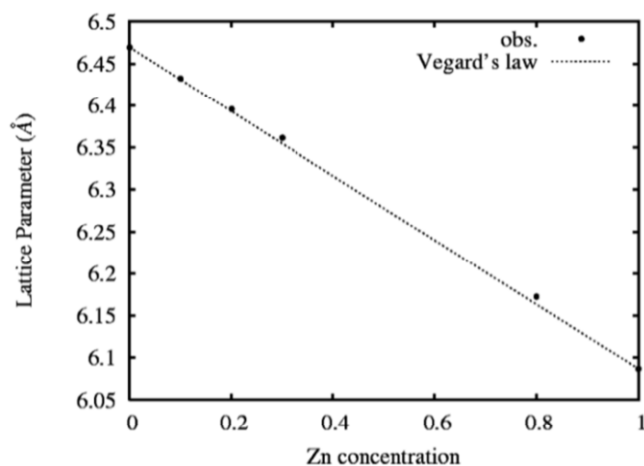


Рис. 1.9. Залежність величини параметра ґратки твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ від концентрації Zn [41].

У кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, вирощених вертикальним методом Бріджмена, вкраплення Te представлені у формі трикутників, кіл, шестикутників та простих неправильних фігур на 2D зображеннях (рис. 1.10 А) [36]. На рис. 1.10 В [34] представлено ІЧ - фото вкраплення Te сферичної форми у кристалі $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, вирощеного із збагаченого Телуром розтопу. Що ж до полікристалічного матеріалу, бачимо, що включення Te в основному розташовуються на межі монокристалічних областей (рис. 1.10 С) та на межі двійників. У вирощених вертикальним методом Бріджмена (дуже малим

аксіальним температурним градієнтом) кристалах також можна зустріти вкраплення у формі зірочок (рис. 1.10 D). Вперше про вкраплення у формі зірочок було повідомлено Рудольфом та ін. [37] в неорієнтованих та орієнтованих в площині $\{111\}$ шайбах CdTe. У даній роботі було висунуто припущення, що при низькому температурному градієнті під час охолодження вирощеного кристала вкраплення Te у формі зірочок утворюються шляхом симетричної кристалізації всередині пересичених крапель.

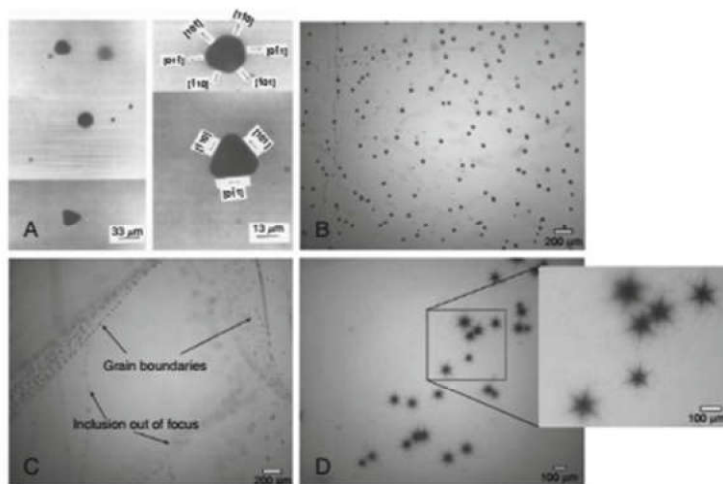


Рис. 1.10. Фото вкраплень Te в ІЧ-області у кристалах CdZnTe, вирощених із збагаченого Te розтопу вертикальним методом Бріджмена – Стокберга (А) [36] та методом вертикального градієнтного заморожування (В)-(D) [34]

Досліджуючи природу вкраплень у кристалах CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$, автори [49] також спостерігали вкраплення у формі зірочок. У даній роботі зазначено, що такі дислокаційні петлі утворювались у вигляді зіркоподібних “розеток” із α - (довгохвильової) та β - (короткохвильової) дислокацій після дослідження поверхні CZT (111) до та після відпалу (селективне травлення) (рис. 1.11 а, б).

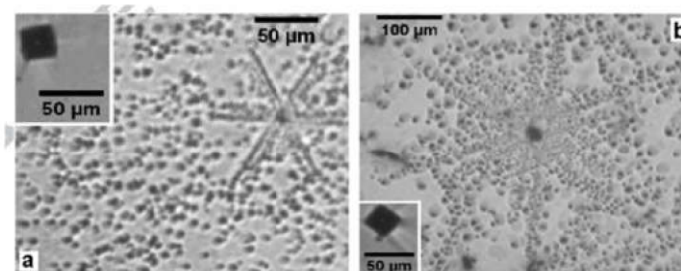


Рис. 1.11. ІЧ фото площини CZT-4 до (а) та після (б) двоступеневого відпалу під максимальним тиском пари Cd, а потім пари Te при 873 К протягом 4 год [49].

Дослідження вкраплень на основі Te у вирощених злитках твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ проводили зокрема автори [39]. Як можемо спостерігати із рис. 1.12, у злитку $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te:In$ присутня незначна кількість включень Te сферичної форми діаметром 5-35 мкм.

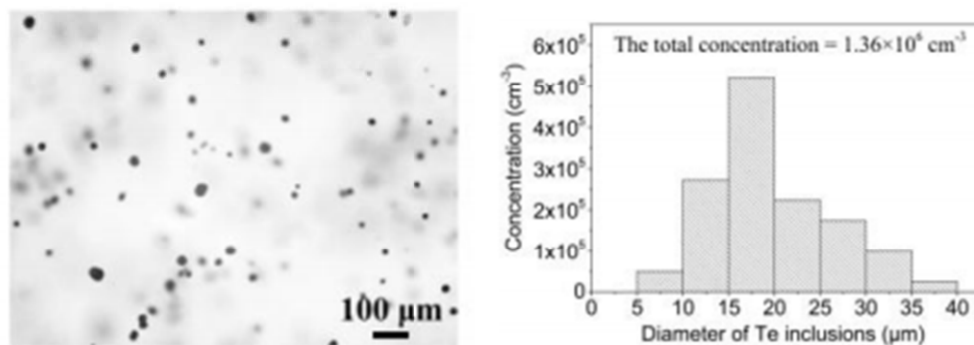


Рис. 1.12. Розподіл включень Te у кристалі твердого розчину $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te:In$ [39].

Вкраплення Cd, які зустрічаються здебільшого у кристалах із стехіометричним надлишком кадмію, можуть мати різну форму. Автори [40] спостерігали три різновиди включень Cd, зокрема хрестоподібні, голкоподібні та включення, форма яких нагадувала зірочки (рис. 1.13)

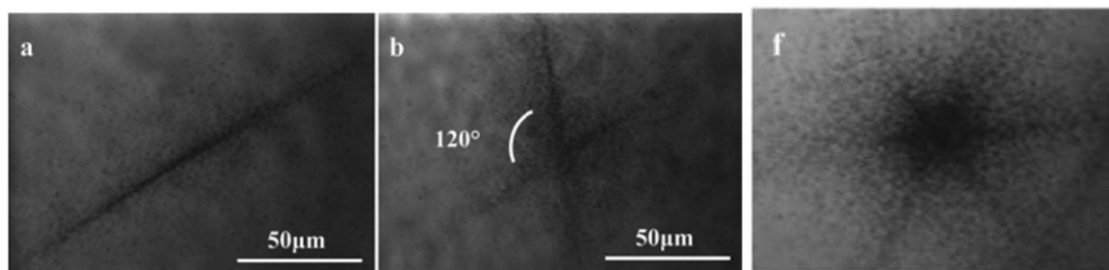


Рис. 1.13. ІЧ фото включень Cd гострої (а), хрестоподібної (b) форми та у вигляді зірочки (f) у кристалі твердого розчину $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te:In$ [40]

Концентраційна залежність ширини забороненої зони твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ має лінійний характер [43]–[47], що підтверджується графіком зображеним на рис. 1.14 [43]. Порівнюючи дані, отримані різними методами досліджень, бачимо, що найкраще узгоджуються між собою значення отримані у роботах [46] та [43].

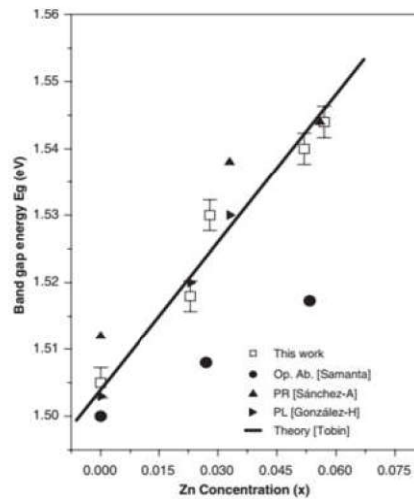


Рис. 1.14. Концентраційна залежність ширини забороненої зони твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ [43]

Значення ширини забороненої зони для твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, отримані авторами [43], представлені у Табл. 1.3.

Таблиця 1.3.

Значення ширини забороненої зони для твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [43]

Zn concentration (%)	E_g (eV) at RT ± 0.015
0.00	1.505
2.34	1.515
2.84	1.530
5.18	1.540
5.68	1.547

Значення питомого опору кристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, визначені у роботі [48], варіюється в межах $2\text{-}3 \cdot 10^3$ Ом·см. Тобто бачимо, що кристали $Cd_{1-x}Zn_xTe$ є низькоомними. Проте при легуванні кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ різними домішками (зокрема In) можна досягти значення питомого опору у межах 10^{10} Ом·см [40].

У роботі [50] питомий опір зразка $Cd_{0,95}Zn_{0,05}Te$, вирізаного із середини злитка, при кімнатній температурі не перевищував $10^3\text{-}10^4$ Ом·см. На рис 1.15. представлені температурні залежності питомого опору $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з різним значенням ρ при 300 К. Результати вимірювань ефекту Холла підтверджують р-тип провідності кристалів [50].

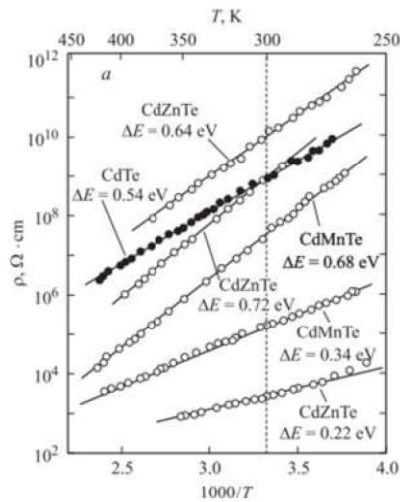


Рис 1.15. Температурні залежності питомого опору ρ монокристалів $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ (з різною величиною ρ при 300 К), а також CdTe [50]

Авторами [51] також було досліджено кристали $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0,02 \leq x \leq 0,13$), які характеризувались p - типом провідності. На рис 1.16. показані температурні залежності коефіцієнтів Холла для зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Аналіз температурних залежностей коефіцієнтів Холла проводили у рамках моделі компенсуючих акцепторів, оскільки немає причин припускати, що концентрація компенсуючих донорів в досліджуваних кристалах на декілька порядків менша концентрації акцепторів [51].

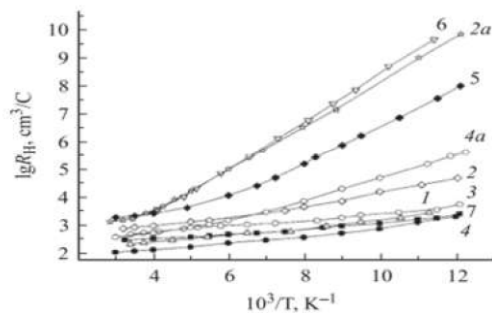


Рис 1.16. Температурна залежність коефіцієнта Холла в кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з різним вмістом ZnTe (x): 1 - 0.02, 2 і 2а - 0.04, 3 - 0.045, 4 і 4а - 0.06, 5 - 0.08, 6 - 0.1, 7 - 0.13 [51].

1.2.3. Фазові рівноваги в системі ZnTe - MnTe та структурні особливості їх кристалів

Фазова діаграма стану ZnTe – MnTe не побудована. Тверді розчини системи $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ утворюються при значеннях x нижче за 0.75 [52] (нижче 0.8 [53]).

Дані речовини кристалізуються в структурі сфалериту і параметри ґратки задовольняють закон Вегарда і становлять $a(x) = 610.3 + 23.7x$ пм [52].

Вирощування кристалів $Zn_{1-x}Mn_xTe$ методом Бріджмена проводилися із індивідуальних елементів як вихідних матеріалів [52], [54], а також із попередньо синтезованих високочистих $ZnTe$ та $MnTe$ [55]. У роботі [54] всі потрібні сплави $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ($x \leq 0.15$), вирощені методом Бріджмена, були монокристаллами із структурою цинкової обманки, у той час як згідно теоретичних розрахунків, представлених у [56], структура типу $NiAs$ домінує при $x < 0.25$. Крім того, автори [54] зазначають, що подібність даних, отриманих при різних кутах поглинання методом адсорбційної спектроскопії, свідчить про те, що атоми трьох різних елементів мають схоже структурне оточення зі структурою цинкової обманки. А міжатомні відстані R_{Mn-Te} практично не змінюються, і за результатами досліджень заповненість 3d підрівня атома Mn підвищується із зростанням вмісту Mn.

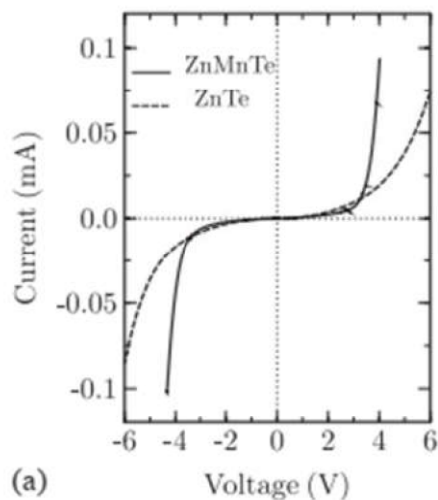


Рис. 1.17. Вольт-амперна характеристика $ZnTe$ та $Zn_{0.97}Mn_{0.03}Te$ [55].

Що ж до результатів роботи [55], всі вирощені кристали $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \leq 0.03$) є монокристаллами, а також виявлено кристаліти із випадковими орієнтаціями. Кристали із нижчою концентрацією мангану володіли кращою структурною однорідністю, ніж зразки із вищим вмістом Mn. Мікроскопічна неоднорідність кристалів $Zn_{1-x}Mn_xTe$ з різним вмістом Mn спостерігається, можливо, за рахунок інконгруентного топлення $MnTe$. Електричні властивості

вирощених кристалів, досліджені вольт-амперним методом (рис. 1.17), вказують на присутність на границі зерен симетричних електричних бар'єрів $0,5 \pm 0,05$ eV і при накладанні напруги до 4 В з області границь зерен генерується інтенсивне червоне та зелене випромінювання, джерелом якого є іони Mn^{2+} і переходи із зони провідності на акцепторні рівні, відповідно.

Теоретичні дослідження структури кристалів складу $Zn_{1-x}Mn_xTe$ проводилися у Варшаві і представлені у статті [56]. Згідно теоретичних розрахунків структура типу NiAs домінує за $x < 0.25$, а структура цинкової обманки – за $x > 0.25$, що ж до структури типу вюрциту, то дана фаза дещо енергетично затратна (на 0,04 eV у всьому концентраційному діапазоні), ніж структура цинкової обманки.

Авторами [57] були проведені дослідження методом адсорбційної спектроскопії структури кристалів $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ($0.08 \leq x \leq 0.65$), вирощених методом Бріджмена. Вчені зробили висновок, що кластери $ZnTe_4$ та $MnTe_4$ вбудовуються у $Zn_{1-x}Mn_xTe$ з добре збереженою структурою за рахунок сильної ковалентності зв'язку між катіоном та чотирма скоординованими атомами Te. Результати проведених досліджень наводять на думку, що заміна атомів Zn атомами Mn спотворює решітку $Zn_{1-x}Mn_xTe$.

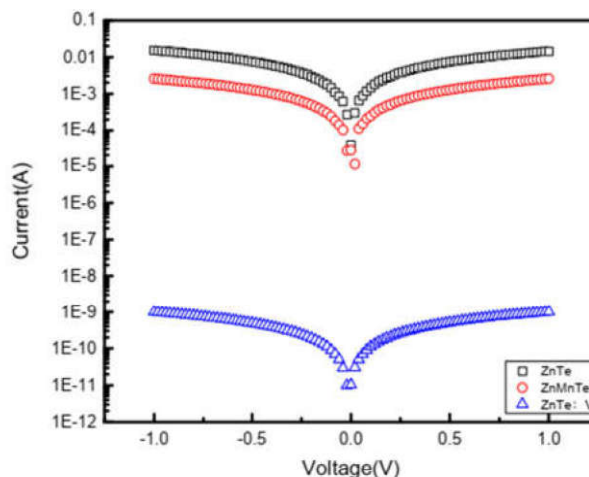


Рис. 1.18. Вольт-амперна характеристика $ZnTe$, $Zn_{1-x}Mn_xTe$ та $ZnTe:V$ [59].

У роботі [58] модифікованим методом Бріджмена було отримано кристали $Zn_{0,8}Mn_{0,2}Te$ зі структурою цинковою обманки, при цьому значення сталої ґратки становило 613,5 пм.

У статті [59] автори вирощували кристали $Zn_{1-x}Mn_xTe$ зі збагаченого Te розчину-розтопу методом температурного градієнту. Вирощені злитки за зовнішніми ознаками були схожі із кристалами ZnTe. Питомий опір кристалів $Zn_{1-x}Mn_xTe$ вдалося підвищити до 200-400 Ом·см, порівняно із значенням питомого опору для ZnTe – 50-100 Ом·см (рис. 1.18).

1.2.4. Фазові рівноваги в системі CdTe–MnTe

Псевдо-бінарна фазова діаграма CdTe–MnTe була досліджена авторами [60] за допомогою диференціального термічного аналізу (ДТА). З фазової діаграми, представлені на рис. 1.19, можна спостерігати кілька важливих особливостей:

1. Температура ліквідусу не сильно змінюється зі складом від $x = 0$ до 0,75.

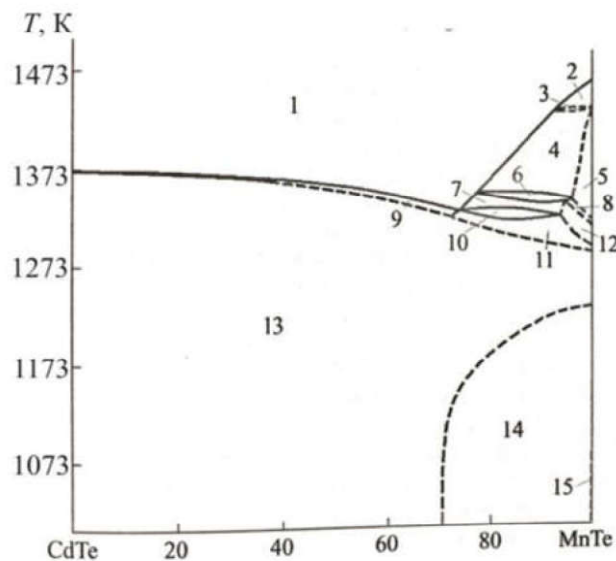


Рис. 1.19. T - x проекція фазової діаграми системи CdTe–MnTe [60].

- 1 – L; 2 – L + γ -Mn; 3 – L + γ -Mn + δ -MnTe; 4 – L + δ -MnTe; 5 – δ -MnTe;
 6 – L + δ -MnTe + γ -MnTe; 7 – L + γ -MnTe; 8 – δ -MnTe + γ -MnTe; 9 – L + β -Cd $_{1-x}$ Mn $_x$ Te;
 10 – L + β -Cd $_{1-x}$ Mn $_x$ Te + γ -MnTe; 11 – β -Cd $_{1-x}$ Mn $_x$ Te + γ -MnTe; 12 – γ -MnTe;
 13 – β -Cd $_{1-x}$ Mn $_x$ Te; 14 – β -Cd $_{1-x}$ Mn $_x$ Te + α -MnTe; 15 – α -MnTe.

2. Поле розмежування двох фаз (ліквідусу і солідусу) дуже вузьке в діапазоні від $x=0$ до 0.5.

3. На діаграмі можна спостерігати фазовий перехід, який відбувається у твердому стані.

У концентраційних межах від 75 до 100 мол. % MnTe тверді розчини із структурою сфалериту трансформуються у тверді розчини із структурою вюрцити [61]. Розчинність CdTe у δ -MnTe невисока і вміст CdTe у твердих розчинах на основі γ -MnTe може сягати значень 7 мол. %.

Розчинність CdTe у MnTe при 643 К рівна 14 ± 1 мол. % [61].

1.2.5. Властивості кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Авторами [62] було досліджено значення параметру ґратки кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ із різним вмістом Mn (рис. 1.20.). З даного графіка спостерігається лінійне зменшення відстані між атомами у вузлах кристалічної ґратки. Така зміна величини параметра ґратки зумовлена тим, що розмір ковалентного атомного радіуса Mn (132,6 пм) є меншим, ніж у Cd (140,5 пм) [63]. Таке суттєве зниження величини сталої ґратки із підвищенням вмісту Mn показує, що іони Mn заміщують атоми Cd у вузлах кристалічної ґратки.

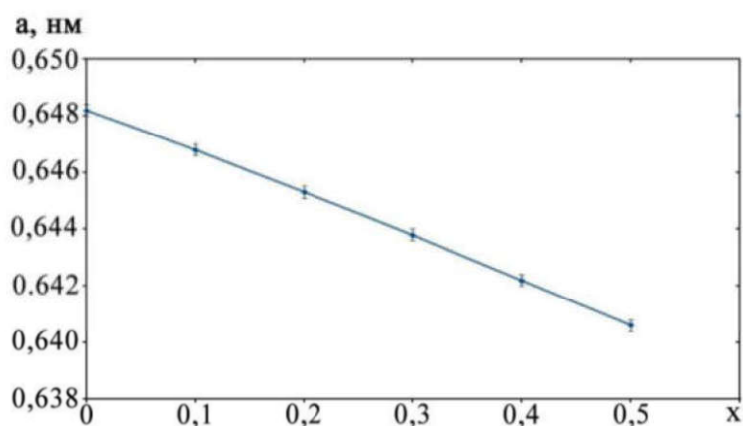


Рис. 1.20. Залежність величини параметра ґратки «а» від вмісту Mn «х» [62]

Дефектна структура кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ характеризується наявністю включень Te та Cd різної форми. Автори статті [64] методом EDX встановили природу включень у кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Як зазначається у даній роботі, спостерігається багато включень Te сферичної форми та у вигляді багатокутників (рис. 1.21 а), тоді як ядра дефектів у формі зірочок збагаченні

Cd (рис. 1.21 б). Ці відгалуження могли б бути фізичними тріщинами всередині об'ємного кристала, причиною утворення яких є те, що коефіцієнт теплового розширення Cd приблизно у п'ять разів вищий, ніж у CdTe. Таким чином, саме включення Cd, на думку авторів, можуть суттєво вплинути на транспорт носіїв заряду і характеристики детектора. Питомий опір отриманих кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ становив 10^3 Ом·см.

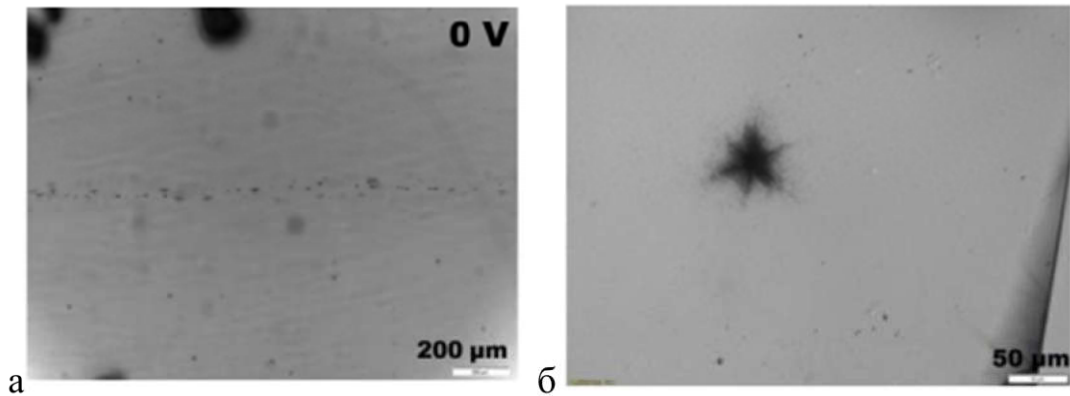


Рис. 1.21. ПЧ – фото включень Te (горизонтальна лінія) в $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te:V$ ($C(V) = 5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$) (а) та включень Cd в кристалі $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te$, вирощеного із розтопу збагаченого Cd (б) [64].

На рис. 1.22. зображено спектри пропускання зразків $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [62]. Із даного графіка видно, що при підвищенні концентрації Mn, пропускання для зразків зсувається в сторону УФ області (від 840 до 650 нм). При цьому на

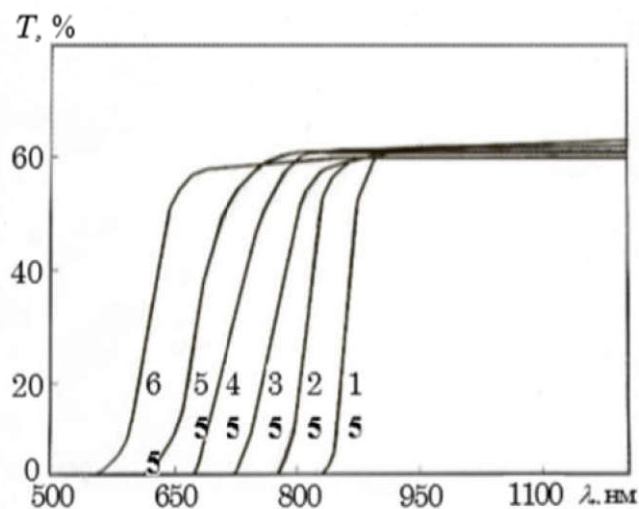


Рис. 1.22. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ різного складу. Значення «x» складають: 1 – 0,02; 2 – 0,10; 3 – 0,02; 4 – 0,30; 5 – 0,40; 6 – 0,50) [62].

спектральній кривій спостерігається різкий підйом від мінімальних до середніх значень коефіцієнта пропускання, що свідчить про високу оптичну і структурну досконалість вирощених кристалів. Максимальна величина коефіцієнта оптичного пропускання становила 60 %. Очевидно, що такі кристали можна буде успішно застосувати для виготовлення оптичних фільтрів.

Залежність ширини забороненої зони кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ від вмісту Mn було досліджено авторами [65]–[67]. На рис. 1.23 [65] можна спостерігати, що при збільшенні вмісту Mn ширина забороненої зони лінійно зростає. Це зумовлено зменшенням величини сталої ґратки кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ із збільшенням x . Щоправда, науковці у роботі [67] спостерігали підвищення значення ширини забороненої зони кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ із збільшенням вмісту Mn до $x = 0.5$. Проте вже при $x > 0.5$, це значення практично не змінюється із зміною x , тобто є незалежним від x .

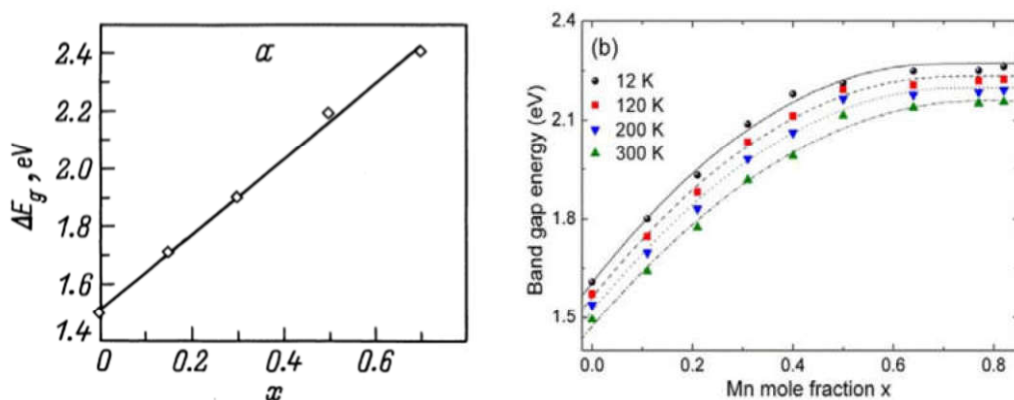


Рис. 1.23. Залежності ширини забороненої зони кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ за кімнатної (а) [65] та за різних температур (б) [67] від вмісту Mn (x).

В роботі [62] були проведені дослідження електрофізичних властивостей кристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Їх результати наведені в Табл. 1.4, на рис. 1.24. та рис. 1.25.

Як видно з Табл. 1.4, кристали складу $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, вирощені модифікованим методом Бріджмена, мають провідність р-типу. Питома електропровідність зразків за кімнатної температури становила 10^{-2} – $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$,

концентрація дірок для зразків становила 10^{15} - 10^9 см^{-3} , а рухливість носіїв заряду μ - $(54 \div 77)$ $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [62].

Таблиця 1.4.

Електрофізичні властивості кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [62]

№ кристала	Склад, x	T, K	σ ($\text{Ом}\cdot\text{см}^{-1}$)	[p], см^{-3}	μ , $\text{см}^2\cdot\text{В}\cdot\text{с}$
19	0,04	300	$3,63\cdot 10^{-2}$	$2,98\cdot 10^{15}$	76
		81	$1,65\cdot 10^{-8}$	$3,26\cdot 10^{10}$	538
88	0,10	300	$1,58\cdot 10^{-3}$	$1,45\cdot 10^{14}$	68
		122	$1,67\cdot 10^{-8}$	$4,43\cdot 10^8$	235
89	0,15	300	$6,40\cdot 10^{-5}$	$5,21\cdot 10^{12}$	77
		158	$3,56\cdot 10^{-9}$	$1,39\cdot 10^8$	160
1C	0,20	300	$4,80\cdot 10^{-6}$	$4,81\cdot 10^{11}$	63
		418	$8,84\cdot 10^{-5}$	$1,45\cdot 10^{13}$	38
100	0,30	300	$6,30\cdot 10^{-7}$	$0,66\cdot 10^{11}$	59
		400	нестаб.	—	—
213	0,40	300	$6,90\cdot 10^{-9}$	$0,79\cdot 10^9$	54
		396	$8,88\cdot 10^{-5}$	$1,39\cdot 10^{13}$	40
210	0,50	300	$4,50\cdot 10^{-8}$	$5,21\cdot 10^9$	55
		420	$8,04\cdot 10^{-5}$	$1,36\cdot 10^{13}$	37

Для кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ спостерігався відчутний розкид значень питомого опору, позначений на рис. 1.24. вертикальними відрізками. Як стверджують автори [62], при збільшенні вмісту Mn величина питомого опору ρ зростала.

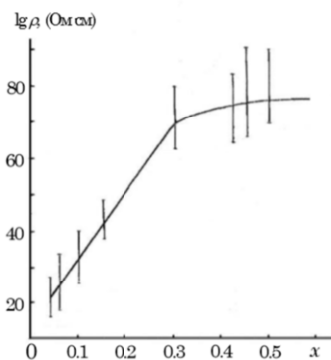


Рис. 1.24. Залежність питомого опору кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ від складу «x» (вертикальні відрізки визначають розкид величини для різних кристалів) [62].

На рис. 1.25. зображена температурна залежність ефекту Холла. Із отриманих даним встановлено, що концентрація акцепторної домішки не перевищує $5\cdot 10^{15}$ см^{-3} . Водночас, концентрація іонізованих домішок, оцінена з

аналізу температурної залежності рухливості дірок складає $(1\div 3)\cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Тому, можна припустити, що в такому кристалі присутні і дрібніші акцептори, але вони повністю компенсовані [62].

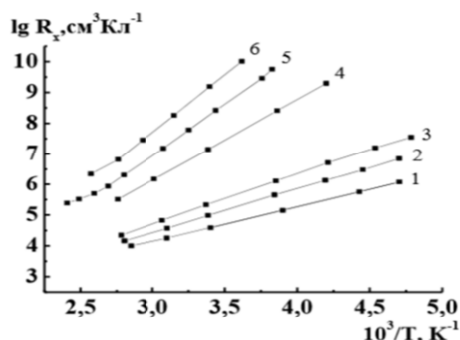


Рис. 1.25. Температурна залежність коефіцієнта Холла R_H для твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з різною величиною « x » [62]

1.3. Система CdTe-ZnTe-MnTe

На даний час для потрійної системи CdTe-ZnTe-MnTe відсутні дані щодо температур ліквідусу та солідусу у всьому концентраційному діапазоні, тому умови вирощування кристалів твердих розчинів базувалися на основі термографічних даних досліджених подвійних систем: CdTe-ZnTe , CdTe-MnTe та MnTe-ZnTe .

Перші дані щодо вирощування методом Бріджмена і дослідження кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ були опубліковані авторами [68]. У даній роботі встановлено параметри ґратки отриманих монокристалічних зразків методом рентгеноструктурного аналізу, а також досліджено магнітні властивості кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ (рис. 1.26). Результати даних досліджень вказують на те, що порівняння складу вихідного стопу із складом розтопу показує, що різниця температур ліквідусу і солідусу повинна складати не більше 5 К.

У роботі [48] кристали $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$, вирощені методом температурного градієнту із розчину за 1213 К, проявляли р-тип провідності та мали опір $10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Із вирощеного кристала довжиною 10 см лише 30% складав $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$, решта ж був Телур із великою кількістю домішок. Максимальна концентрація Zn вздовж напрямку росту кристала була на висоті 12 мм

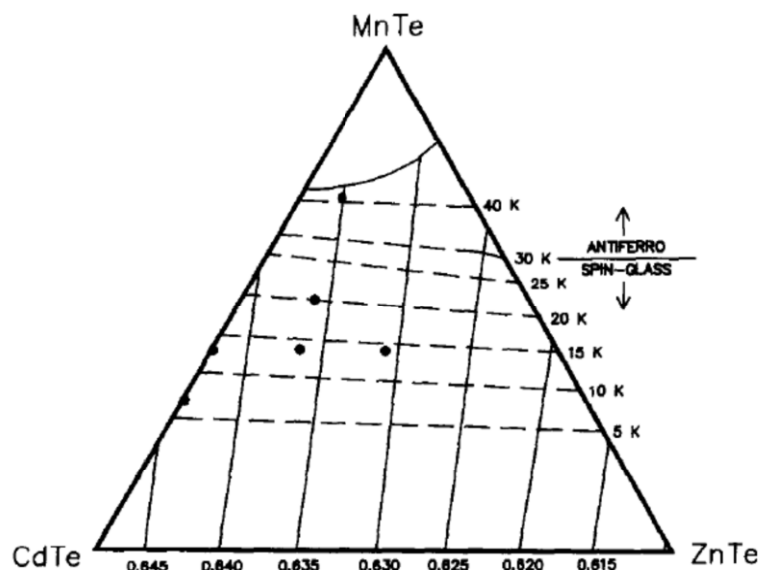


Рис. 1.26. Фазова діаграма для псевдотрійних сплавів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$; лінії показують параметр сталої ґратки (суцільні лінії) і температуру магнітного переходу (штрихові лінії) і склад досліджуваних злитків (кружечки)[68].

від початку росту кристала (рис. 1.27). Достатньо високе значення опору кристалу (аж 10^7 Ом·см) дослідникам [48] вдалося досягти легуванням останнього домішкою Хлору. У даній роботі зазначено, що електричні властивості кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ із вмістом MnTe 2% практично не відрізняються від електричних властивостей немагнітних сполук, у той час, як магнітно-оптичні властивості немагнітних $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ і магнітних $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ суттєво різняться.

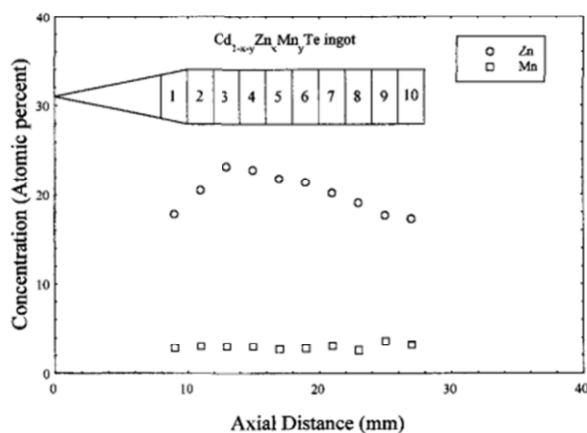


Рис. 1.27. Розподіл Mn (\square) та Zn (\circ) вздовж росту кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ [48]

Одні з останніх досліджень системи $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ описані корейськими вченими у роботі [63]. У отриманих монокристалах $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.35$, $0 \leq y \leq 0.65$), вирощених методом Бріджмена, діаметром 9 мм і довжиною 20 мм, значення сталої ґратки знижується від 6,433 Å до 6,165 Å із підвищенням вмісту ZnTe (рис.1.28). Рівняння лінії записано у вигляді $6.485-0.146x-0.413y$ (Å), де x це мольна частка Mn та y - мольна частка Zn.

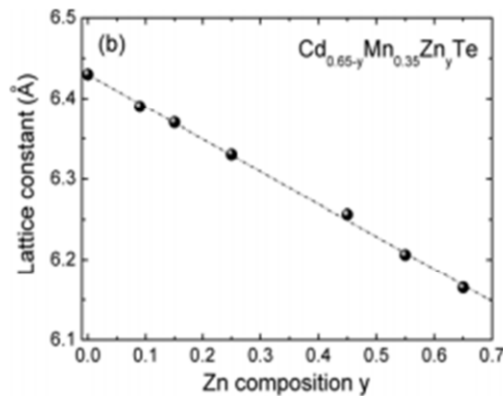


Рис. 1.28. Залежність величини сталої ґратки кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ від вмісту ZnTe [63].

Що ж до ширини забороненої зони, то її значення зростає від 2,17 eV до 2,55 eV зі зростанням вмісту Zn, причому нахил кривої схожий до аналогічного у монокристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. А також показано, що із зростанням температури, значення ширини забороненої зони знижується, а із збільшенням вмісту Zn, навпаки зростає (рис.1.29), що пов'язано із зменшенням сталої ґратки.

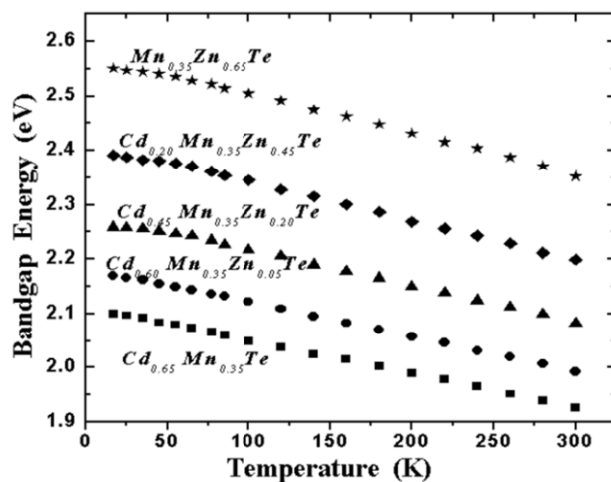


Рис. 1.29. Температурна залежність величини ширини забороненої зони кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ від вмісту ZnTe ($x = 0.35$) [69].

Автори [63] провели дослідження магнітних властивостей монокристалів $\text{Cd}_{0,65-y}\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_y\text{Te}$, вирощених методом Бріджмена. Характер M-H кривих свідчить про слабе феромагнітне впорядкування монокристала $\text{Cd}_{0,22}\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_{0,43}\text{Te}$ аж до 250 К. На вставці показано коерцитивні поля монокристалів $\text{Cd}_{0,65-y}\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_y\text{Te}$ при 5 та 250 К. Максимальний магнітний момент спостерігався для зразка із вмістом ZnTe 43% (рис. 1.30), причому це значення

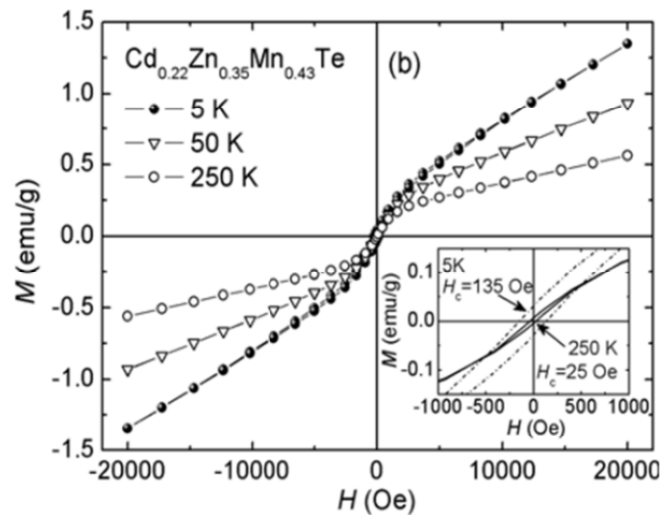


Рис. 1.30. Залежність магнітного моменту кристала $\text{Cd}_{0,22}\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_{0,43}\text{Te}$ від температури [63].

у десять разів перевищувало аналогічне для кристалів $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,35}\text{Te}$. Причиною такої поведінки даного зразка є те, що іон Zn посилює спін-спінову взаємодію між іонами Mn^{2+} .

1.4. Висновки до розділу 1

Проаналізувавши відомі на даний момент літературні дані щодо потрійної системи CdTe-ZnTe-MnTe , можемо зробити наступні висновки:

- оскільки на даний час для потрійної системи CdTe-ZnTe-MnTe відсутні дані щодо температур ліквідусу та солідусу у всьому концентраційному діапазоні, тому потрібно дослідити параметри топлення та кристалізації стопів даної системи;
- зважаючи на незначну кількість літературних даних щодо структурних особливостей кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$, та їх оптичних і електричних властивостей залежно від вмісту Mn та Zn, великий науковий інтерес

викликає дослідження концентраційного впливу Mn та Zn на параметри гратки кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$, а також їх вплив на значення ширини забороненої зони чи питомого опору.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Диференціальний термічний аналіз сплавів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$

Стопи складу $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$), що досліджувалися за допомогою методу ДТА, були синтезовані із елементарних Cd, Zn, Te (6N) та Mn (4N) у склографітовому тиглі у двохзонній печі. Попередньо склографітовий тигель піддавався додатковому графітуванню для уникнення хімічної взаємодії синтезованих речовин із стінками тигля. Наважки масою 5000 мг завантажувалися до склографітового тигля у певній послідовності. Кварцова ампула із склографітовим тиглем запаювалася при тиску 0,1 Па. Безпосередній синтез сплавів проводився при температурі витримки, яка варіювалася залежно від складу Zn у готовому продукті, і становила 1418 К (0,05 Zn), 1423 К (0,10 Zn) та 1428 К (0,15 Zn). Тривалість витримки при максимальній температурі процесу синтезу становила 8 год. Для проведення ДТА сплавів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$) використовувалися синтезовані матеріали масою по 500 мг кожен. Дана наважка поміщалася у заграфітовану ампулу діаметром близько 3-4 мм і довжиною 15-20 мм. Над наважкою розташовувався кварцовий шток для запобігання сублімації стопу у верхню частину ампули (рис.2.1).

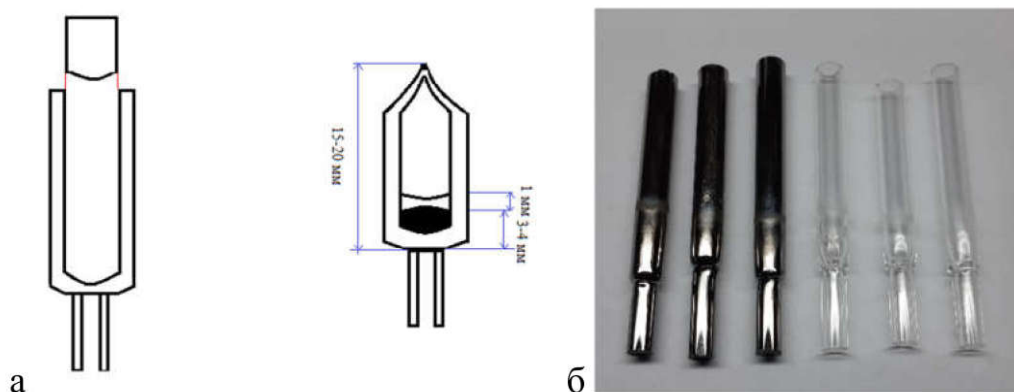


Рис. 2.1. Схема виготовлення ампул (а) та фото готових ампул (б) для ДТА

Власне ДТА проводився на установці, що була сконструйована та запрограмована нашими колегами на кафедрі загальної хімії та хімічного

матеріалознавства (рис.2.2). Авторська програма дає можливість проводити ДТА двома різними методами:

1. Метод з використанням ізотермічної витримки після нагріву зразка до максимальної температури і наступним охолодженням;
2. Метод з використанням проміжної ізотермічної витримки з подальшим нагріванням до максимальної температури і наступним охолодженням.

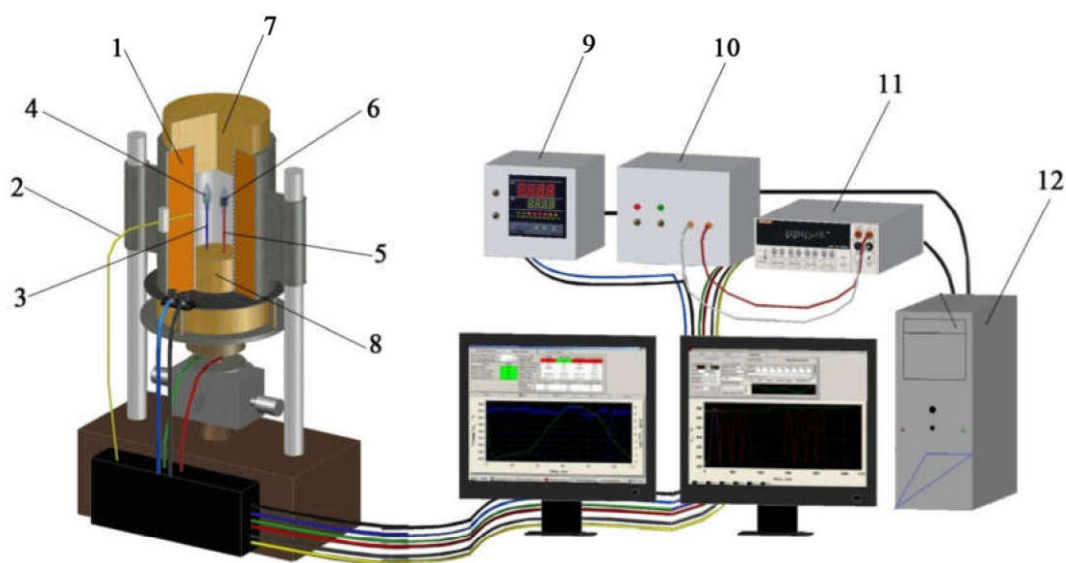


Рис.2.2. Схема установки диференціального термічного аналізу:

1 – пічний блок; 2 – термопара для регулювання температури печі; 3 – диференціальна термопара; 4 – ампула із еталоном; 5 – проста термопара; 6 – ампула із зразком; 7,8 – термоізолюючі корки; 9 – терморегулятор прецизійний програмний Maxtermo MC2738; 10 – силовий блок та комутатор (сканер) сигналів; 11 – вольтметр універсальний цифровий Keithley 2000; 12 – комп'ютер.

За допомогою цієї ж програми ми мали можливість задавати: швидкість нагріву/охолодження зразка, яка у нашому випадку становила 5 та 10°C/хв.; тривалість проміжної витримки - 10, 30 та 60 хв; а також температуру витримки (у тому числі проміжної), яка варіювалася від 1373±1 К до 1433±1 К.

У результаті проведеного ДТА нами було отримано термограми топлення та кристалізації стопів. Використовуючи спеціалізоване програмне забезпечення визначались температури початку та кінця топлення та

кристалізації стопів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$), що дало змогу приступати до наступного етапу наших досліджень, а саме, вирощування монокристалів складу $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$).

2.2. Вирощування монокристалів складу $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$)

Процес вирощування кристалів складу $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$) відбувався за методом Бріджмена та включав два етапи. Першим етапом був синтез стопів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$) із елементарних Cd, Zn, Te (6N) та Mn (4N) у вертикальній печі. Для попередження взаємодії Mn із стінками кварцової ампули використовувався склографітовий тигель. Під час процесу синтезу встановлювався температурний градієнт, що дало змогу уникнути сублімації компонентів. Наважки загальною масою 40 г завантажувалися у скло графітовий тигель, який в свою чергу був запаяний у кварцовій ампулі при тиску $4 \cdot 10^{-4}$ мБар. Синтез стопів різних складів тривав біля 24 год при максимальній температурі (1423 К) з подальшим програмним охолодженням печі. Для контролю та запису значень температури вздовж ампули розміщувалися дві термопари.

На рис. 2.3. представлена, як приклад, термограма синтезу стопу $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$. Як бачимо, під час нагрівання спостерігається два екзотермічних ефекти: перший - при 726 ± 1 К, що практично співпадає із температурою топлення чистого Te (722,6 К), та другий – при температурі 1081 ± 1 К, що можна пояснити кипінням Cd (1040 К), Zn (1180 К) та Te (1263 К). Після досягнення максимальної температури синтезу, розтоп витримувався більше 20 год з градієнтом температур від 1403 ± 1 К (T_1 , нижня частина ампули) до 1443 ± 1 К (T_2 , верхня частина ампули) для запобігання випаровування летких компонентів. Охолодження синтезованого вмісту проводили протягом 10-12 год.

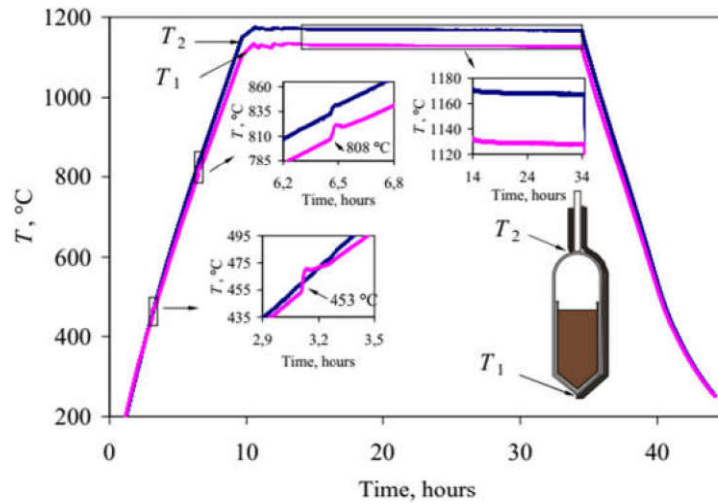


Рис. 2. 3. Термограма синтезу ступу $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$.

Вставки демонструють наявні екзотермічні ефекти під час синтезу, температури витримки розтопу та розміщення термопар біля ампули.

Другим, і завершальним етапом, був власне самий ріст кристалів складу $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$). Синтезований полікристалічний матеріал $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$) був переміщений до попередньо заграфітованої кварцової ампули (рис.2.4) і запаяний під вакуумом $4 \cdot 10^{-4}$ мБар при кімнатній температурі. Спеціально створена конічна форма дна ампули сприяє спонтанній нуклеації.



Рис. 2. 4. Фото готової для росту кристала запаяної ампули з полікристалічним $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$)

Для росту використовувалася вертикальна піч Бріджмена (рис.2.5.), сконструйована співробітниками нашої кафедри. На рис.2.6 зображений



Рис. 2.5. Фото установки для росту кристалів (піч Бріджмена).

температурний профіль в середині печі. Контроль температури в середині печі здійснювався прецизійним терморегулятором Eurotherm 3504 і реєструвався за допомогою комп'ютерної програми. Для контролю та запису значень температури термопара розміщувалася біля дна та на верху ампули. Як видно із рис.2.6, значення температури верхньої частини ампули (T_2) було вищим, ніж значення температури біля дна ампули (T_1).

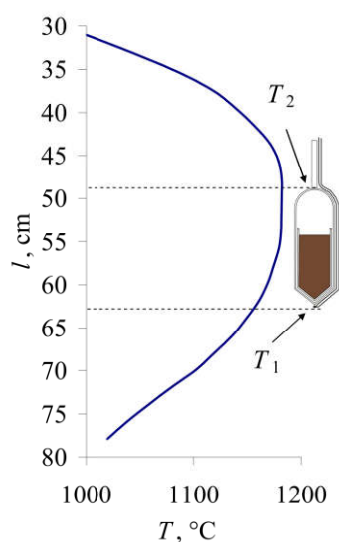


Рис. 2.6. Температурний профіль печі та розміщення ампули під час росту кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$).

Синтезований полікристалічний зразок нагрівався до температури 1253 ± 1 К протягом 7 год з подальшим повільним нагріванням (протягом 2 год) до температури витримки, значення якої варіювалося залежно від вмісту Zn у стопах. Тривалість витримки була близько 30 год. Значення температури витримки біля верхньої частини ампули складала 1405 ± 1 К (наприклад для стопу $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$), що є на 45 ± 1 К вищою, ніж початок топлення стопу $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, для остаточного топлення полікристалічного матеріалу. Для контролю процесу росту і для встановлення температурного градієнта росту на рівні 10 К/см значення температури гарячої зони підтримувалося на рівні 1438 ± 1 К, а холодної зони – близько 1405 ± 1 К. Швидкість опускання ампули становила 2,7 мм/год. При опусканні ампули на певну довжину вмикалося програмне охолодження печі, що дало змогу вирощеному кристалу уникнути термічної напруги.

У результаті можна виділити певні особливості вирощування кристалів складу $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$):

- Вихідні елементарні Cd, Zn, Te (6N) та Mn (4N) завантажуються до скло графітового тигля у певній послідовності;
- Положення ампули вздовж температурного профілю в середині печі повинне забезпечувати повне топлення зразка при досягненні максимальної температури витримки;
- Значення температури росту визначається результатами проведеного ДТА стопів даного складу;
- Використання різних значень температурного градієнту росту відповідно до вмісту Zn та Mn у стопах.

Отримані кристали були близько 40 мм завдовжки і масою до 40 г. Для подальших досліджень кристали різалися на шайби, товщиною близько 2 мм.

2.3. Підготовка зразків для проведення подальших досліджень

Для проведення структурних, оптичних та електричних досліджень отриманих кристалів, визначення їх якісного та кількісного складу, досліджувані зразки повинні відповідати певним критеріям, а саме:

- високий ступінь монокристалічності зразків;
- різні розміри зразків, залежно від методу дослідження;
- механічно очищені шліфуванням та поліруванням на абразивних порошках із розмірами зерна 1, 0,5 та 0,3 мкм;
- хімічно очищені травленням, причому травник обирається залежно від методу дослідження.

2.4. ІЧ - мікроскопія

Дослідження поверхні кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$) та наявності у них вкраплень проводилося за допомогою оптичного мікроскопа Leitz при збільшенні 8x та 16x (рис.2.7). Використання інфрачервоної камери Pixelink PL-A741 і фірмового програмного забезпечення PixelinkCapture OEM дало можливість зробити і зберегти фото досліджуваних зразків у потрібному форматі.

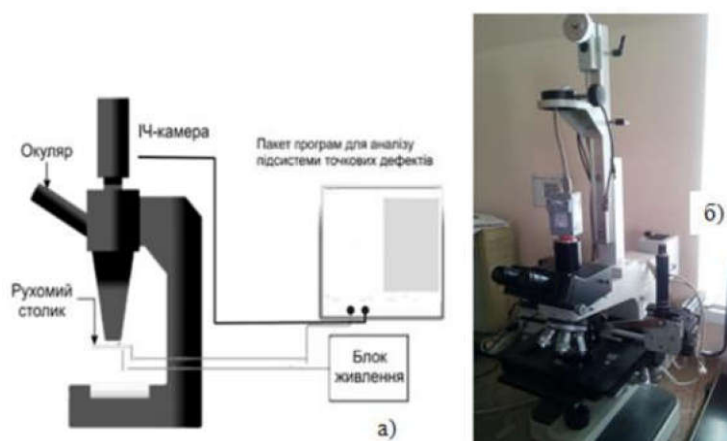


Рис. 2.7. Схема установки для отримання інфрачервоних фотографій (а); фото мікроскопа з інфрачервоною камерою (б).

2.5. Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз стопів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$) проводили в Інституті фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського

Національної академії наук України. У ході дослідження використовували метод порошкової рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-3М (рис.2.8) із мідним джерелом випромінювання (Cu-K α , $\lambda=1,542$). Крок сканування становив 0,05°, час експозиції у кожній точці - 2с, кутовий інтервал запису – від 20° до 80°.

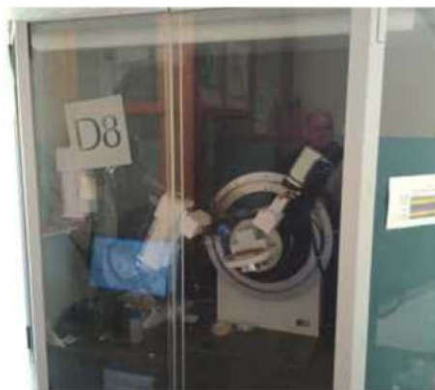


Рис. 2.8. Фото дифрактометра D8 ADVANCE, виробник - Bruker AXS, Німеччина.

Первинну обробку дифракційних даних виконували за методом повнопрофільного аналізу.

2.6. Атомно-абсорбційний аналіз

Кількісне визначення елементного складу вирощених кристалів проводилося на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С115М1, використовуючи спектральну лампу порожнистого катоду на телур, кадмій, манган та цинк відповідно. Результати обраховували за допомогою програми ААС.СПЕКТР. 20 мг досліджуваних зразків із різних частин кристалів розчиняли в 0,5 мл концентрованої HNO₃ і доводили об'єм розчину до 5 мл за допомогою дистильованої води.

Інтенсивність поглинання світла за методом атомної абсорбції визначається за законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg(I_0/I) = klc, \quad (2.1)$$

де D — оптична густина (абсорбція); I_0 — вихідна інтенсивність збуджуючого світла; I — інтенсивність світла, що пройшло через зразок; k — коефіцієнт поглинання; l — товщина шару поглинання; C — концентрація

елемента, який визначається. Коефіцієнт поглинання k , пропорційний імовірності резонансного переходу, не залежить від температури.

У результаті проведених досліджень отримано концентрацію елементарних речовин в отриманому розчині.

2.7. Рентгенофлуоресцентний аналіз

Елементний аналіз зразків із різних частин кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$) проводився на кафедрі матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізатора EXPERT 3L (рис.2.9). Зразки масою близько 500 мг кожен перетирались до порошкоподібного стану і піддавались рентгенівському опроміненню з подальшим аналізом спектрів пропускання. По піках отриманих спектрів якісно визначали, які елементи присутні в зразках. Після обробки спектрів спеціалізованою програмою визначався точний кількісний склад досліджуваних кристалів.



Рис. 2.9. Рентгенофлуоресцентний аналізатор EXPERT 3L

2.8. Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії

Дослідження зразків, вирізаних із різних частин злитків $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$), методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії проводилося на кафедрі Сучавського національного університету (рис.2.10).

Характеристики установки:

розмір вибірки: діаметр до 200 мм і глибина 80 мм;

межі виявлення: 100 - 0,1 мас.%;

аналізована площа: від 10 мм x 10 мм до ~ 1 мкм x 1 мкм;

глибина вибірки: ~ 0,5 мкм - 3 мкм;

роздільна здатність зображення: від мм до ~ 50 нм;

вихідні дані: зображення високої роздільної здатності, спектри EDX, композиційні таблиці.



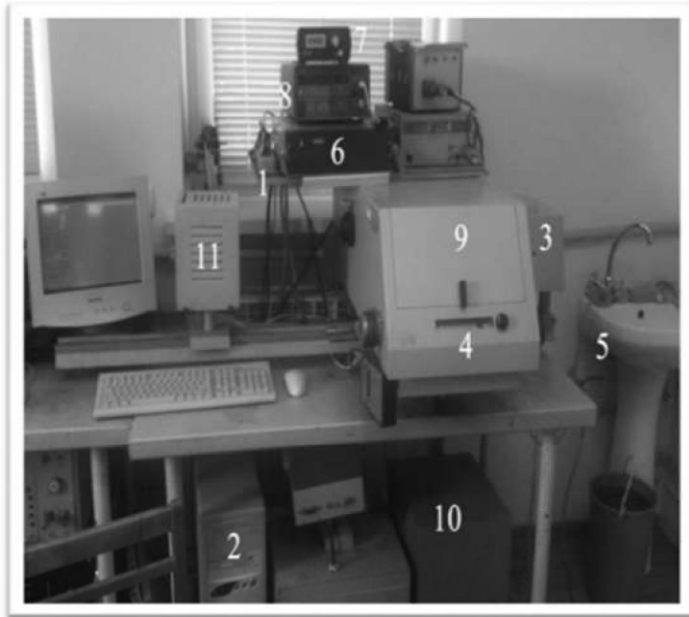
Рис. 2.10. Фото SEM установки з рентгенівським мікрозондом EDX.

Із попередньо підготовлених шайб вирізалися зразки квадратної форми розмірами близько 4*4 мм, які полірувалися на абразивному порошку із розміром зерна 3, 1 та 0,5 мкм.

На основі зображень, одержаних за допомогою енергодисперсного рентгенівського спектроскопа (SEM-EDX), розраховано кількісний склад досліджуваних зразків.

2.9. Оптична спектроскопія

Вимірювання спектрів пропускання проводили за допомогою автоматизованої установки на основі МДР-2 (рис.2.11). Досліджувані зразки, вирізані із різних частин злитків $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$), які мали прямокутну форму $12*2*1,5$ мм³, піддавалися поліруванню і поліруванню на абразивних порошках із розміром зерна 3, 1 та 0,5 мкм, після чого знімали



- 1 – Мережевий фільтр
- 2 – ПК
- 3 – К'юветна камера
- 4 – Шкала показника довжини хвилі
- 5 – Система охолодження
- 6 – Блок керування
- 7 – Перетворювач струм-напруга ППТН-2
- 8 – Цифровий вольтметр Keithley 196
- 9 – Відсік дифракційної ґратки
- 10 – Коробка з дифракційними ґратками
- 11 – Лампи (видима, ІЧ і УФ)

Рис. 2.11. Схема установки МДР для вимірювання спектрів пропускання зразків.

пошкоджений шар у бром-метанольному травнику. Вимірювання проводили при кімнатних температурах в діапазоні $\lambda \approx 400-900$ нм, джерелом опромінення слугувала лампа розжарення. Вимірюючи інтенсивність опромінювання повітря та досліджуваних зразків, отримували спектр пропускання зразків і визначали значення їх ширини забороненої зони.

2.10. Вимірювання вольт-амперних характеристик

Вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) досліджуваних зразків проводилося на установці, схема якої представлена на рис. 2.12. На механічно та хімічно очищені зразки прямокутної форми $12 \times 2 \times 1,5$ мм³ наносились золоті контакти за допомогою розчину HAuCl_4 (на верхню та нижню площину зразків). Зразок фіксувався затискачем у спеціальному тримачі для проведення вимірювань. За допомогою комп'ютерної програми I-V Software v.4.6, що розроблена на кафедрі загальної хімії та хімічного матеріалознавства, відбувалось керування електрометром Keithley 617, яким задавалася напруга в межах $-100 - +100$ В із заданим кроком (мінімум 50 мВ, точність ± 0.2 %) та

проводилось вимірювання сили струму, що пройшов через досліджуваний зразок за заданої напруги.

Отримані дані ВАХ з електрометра надходили на комп'ютер та заносились до таблиці. За нахилом лінії залежності $U=f(I)$ визначали опір зразка.

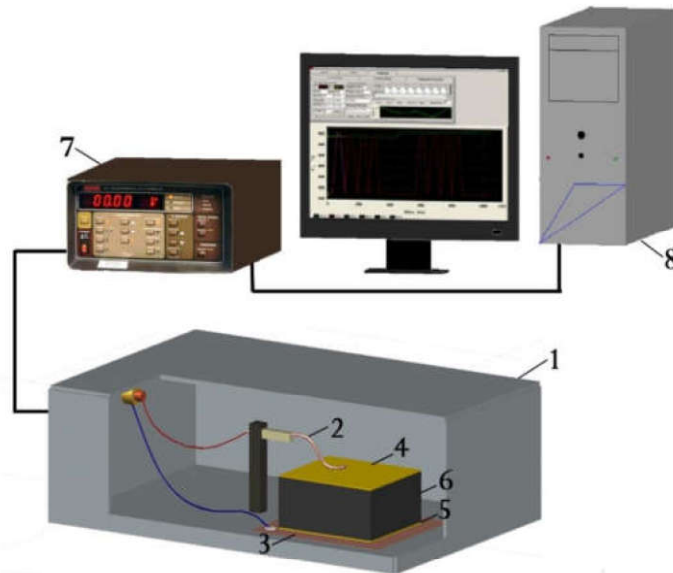


Рис. 2.12. Схема установки для вимірювання вольт-амперних характеристик напівпровідників: 1 – вимірювальний блок; 2 – верхній притискний контакт; 3 – нижній контакт (мідна пластина); 4, 5 – золоті контакти на зразку; 6 – зразок $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$; 7 – джерело напруги/електрометр Keithley 617; 8 – комп'ютер.

Питомий опір вираховувався за формулою:

$$\rho = R \cdot S / l \quad (2.2)$$

де ρ – питомий опір ($Om \cdot cm$), R – опір зразка (Om), S – площа контакту (cm^2), l – відстань між контактами (товщина зразка) (cm). Після закінчення вимірювань золоті контакти механічно знімалися із зразка шляхом полірування.

2.11. Високотемпературні електричні вимірювання

Підготовка поверхні досліджуваних зразків, які мали форму прямокутного паралелепіпеда, відбувалася за стандартною схемою, описаною у п. 2.3. Готовий для досліджень зразок з підвареними шістьма вольфрамовими

контактами поміщався в ампулу разом із додатковим кадмієм (рис.2.13). Ампулу запаювали під вакуумом.

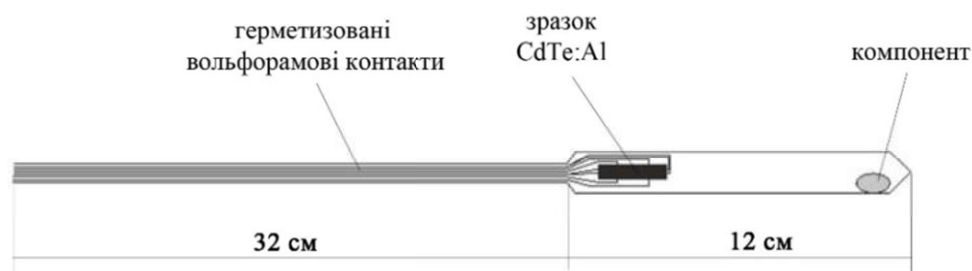


Рис. 2.13. Схема ампули для високотемпературних електричних вимірювань

Основними конструкційними елементами обладнання для проведення високотемпературних вимірювань ефекту Холла та електропровідності за високих температур є двохзонна піч для забезпечення відповідних температурних режимів, електромагніт для створення магнітного поля та електронне устаткування для задавання струму через зразок та проведення вимірювання експериментальних величин (рис.2.14). Прецизійні терморегулятори Maxthermo

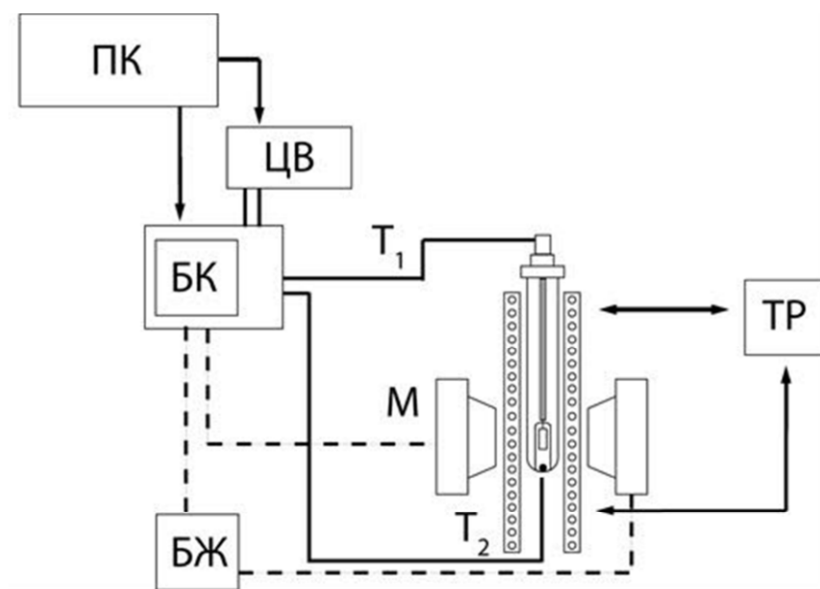


Рис.2.14. Схема установки для вимірювання ефекту Холла та електропровідності за високих температур:

ПК – персональний комп'ютер; ЦВ – цифровий вольтметр; БК – блок керування; БЖ – блок живлення магніту; ТР – терморегулятори; М – магніт; Т1 – термопара зони зразка; Т2 – термопара зони компоненти.

МС5438 відповідали за регуляцію температури печі таким чином, що верхня зона визначала температуру зразка, а нижня – температуру та тиск пари компонента (Cd). За допомогою створеного на кафедрі загальної хімії та хімічного матеріалознавства програмно забезпечення здійснювалась взаємодія персонального комп'ютера із складовими частинами установки (терморегулятори Maxthermo МС5438, блоком живлення електромагніта, блоком живлення зразка, комутатором вимірювальних сигналів, цифровим вольтметром Keithley 199 тощо), керування ходом процесу вимірювання, запис усіх виміряних та розрахованих даних у електронні таблиці. На основі отриманих даних будувалися температурні та тискові залежності електропровідності, рухливості тощо, з яких робились відповідні висновки.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ В СИСТЕМІ CdTe–ZnTe–MnTe

Після опрацювання літературних даних щодо параметрів топлення та кристалізації стопів бінарних та потрійних систем на основі CdTe, важливо зазначити що система CdTe–ZnTe–MnTe є практично недослідженою. Оскільки відсутні дані щодо температур ліквідусу та солідусу у всьому концентраційному діапазоні для цієї потрійної системи CdTe–ZnTe–MnTe, важливим і необхідним є дослідження закономірностей процесів топлення та кристалізації твердих розчинів системи CdTe–ZnTe–MnTe зі сторони CdTe.

Базовим методом дослідження, який використовується для цієї мети у даній роботі, є диференціальний термічний аналіз. За допомогою цього методу можна також дослідити вплив кінетики нагрівання на параметри процесу топлення та вплив кінетики охолодження та термічної біографії системи на параметри процесу кристалізації твердих розчинів системи CdTe–ZnTe–MnTe зі сторони CdTe.

3.1. Дослідження фазових рівноваг в стопах $\text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05$, 0.10 та 0.15)

3.1.1. Параметри топлення стопів $\text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05$, 0.10 та 0.15).

Загальновідомо, що тверді розчини топляться і кристалізуються в інтервалі температур, тобто характеризуються температурою початку топлення стопу (чи кристалізації розтопу) та температурою завершення процесу топлення (кристалізації), і ці температури є базою для визначення температур ліній солідуса чи ліквідуса, відповідно. Тому для визначення температурного діапазону співіснування фази тверде-рідке та кінетики гомогенізації розтопу використовувався так званий метод термообробки зразків з проміжною ізотермічною витримкою протягом 10 – 60 хв.

Рис. 3.1 демонструє типові термограми ДТА нагрівання/охолодження зразків з проміжною витримкою. Цей метод потребує більше експериментального часу, оскільки серія проміжних витримок відбувається в

інтервалі температур початку топлення та температур вершини піку топлення стопу при нагріванні зразка до максимальних температур. Такий підхід дає можливість проаналізувати залежність частки твердої фази в розтопі від температури проміжної ізотермічної витримки стопу.

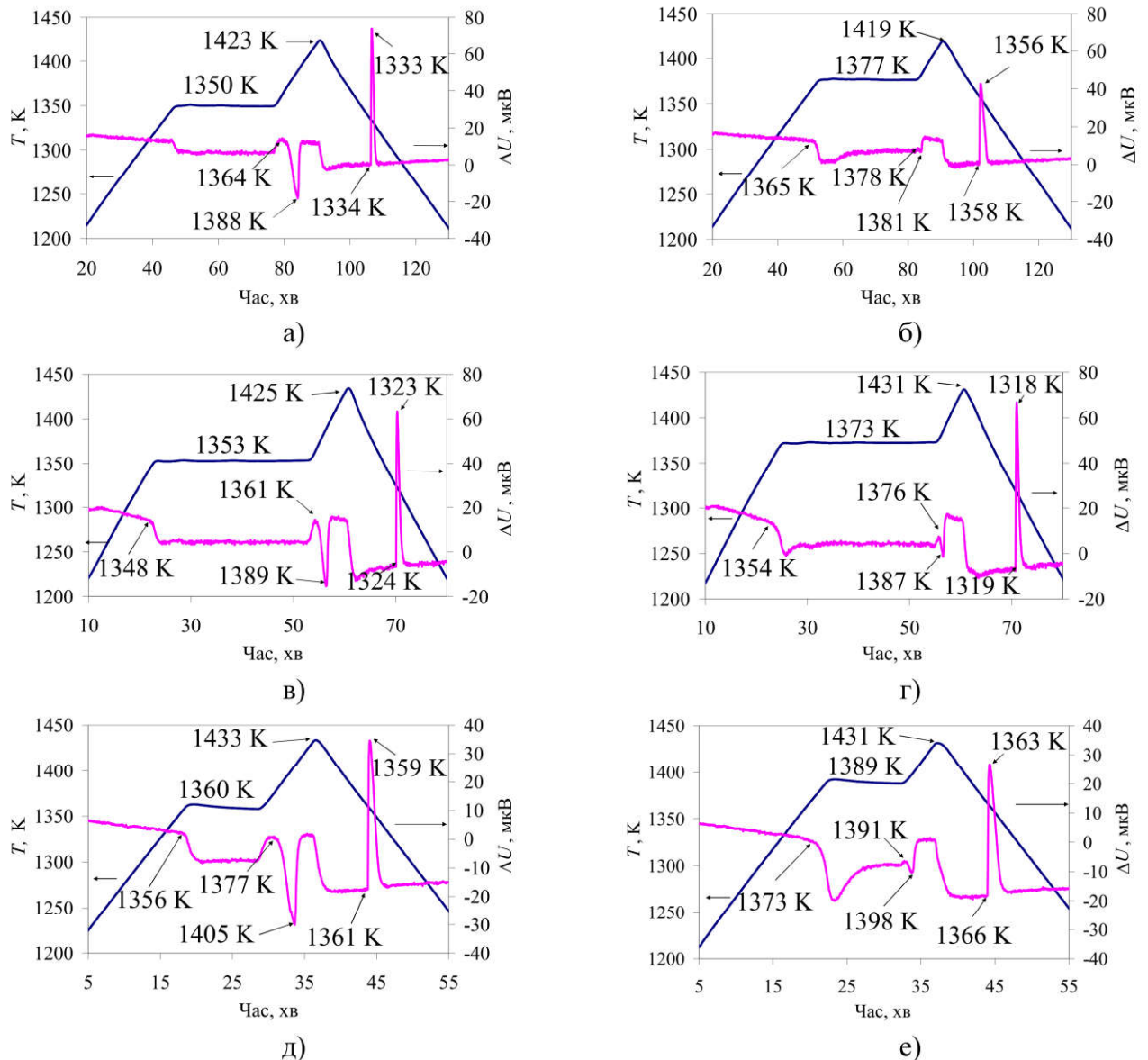


Рис. 3.1. Типові термограми топлення та кристалізації стопів $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (а, б), $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (в, г) та $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (д, е) з проміжною ізотермічною витримкою і максимальною температурою стопу 1423 К - 1434 К ($V_{H/O} = 5 \text{ K/хв}$).

Розглядаючи процес топлення/кристалізації стопу $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (рис. 3.1 а) бачимо, що під час проміжної витримки за температури $1350 \pm 1 \text{ K}$ не термограмі не реєструються фазові перетворення, що свідчить про недостатньо високу температуру витримки для початку топлення зразка, тобто за

температури 1350 ± 1 К стоп перебуває у твердому стані. Топлення досліджуваного стопу відбувається вже під час нагріву до температури 1423 ± 1 К, про що свідчить чіткий ендотермічний ефект на термограмі (рис. 3.1, а). За наступних циклів нагрівання-охолодження температура проміжної витримки у ході нагрівання підвищується. З термограми на рис. 3.1 б видно, проміжна витримка в процесі нагрівання проводилась за температури 1377 ± 1 К. Дана термограма ілюструє, що початок топлення зразка мав місце за температур (1365 К) , менших за температуру витримки (1377 К) , проте за час проведення витримки зразок ще не повністю розтоплений, оскільки в процесі нагрівання після проведення ізотермічної витримки реєструється невеличкий ендотермічний ефект топлення тієї твердої фази, яка перебуває у рівновазі із розтопом за температури витримки (1377 К) . Таким чином, поступово підвищуючи температуру проміжної витримки, за якої настає рівновага фаз, можна встановити температурний інтервал існування даного стопу у двофазному стані (тверда фаза-розтоп). Що ж до стопів із більшим вмістом ZnTe, процеси їх топлення/кристалізації аналогічні до описаних результатів, окрім значення температури проміжної витримки, при якій практично відсутній ефект топлення після витримки. Так, для стопу $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (рис.3.1 в, г) це значення становить – 1373 ± 1 К, а для стопу $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (рис.3.1 д, е) – 1389 ± 1 К.

З рис. 3.2 а, б випливає, що ізотермічна витримка стопів $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ в температурному інтервалі $1350\text{--}1360 \pm 1$ К не викликає топлення зразків цих двох складів. Підвищення температури витримки супроводжується появою ендотермічного ефекту топлення (перший пункт на рис.3.2) і переходу системи у двофазний стан. За даними ДТА завершення процесу топлення визначається температурою повного переходу зразка у рідкий стан за температури, позначеної на рис.3.2 другим пунктиром, який характеризує температуру ліквідусу. Витримка зразків $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ вище за температуру 1377 ± 1 К і наступне нагрівання не

приводить до реєстрації ефекту топлення твердої фази, а, отже, можна говорити про гомогенність вказаних розтопів за даних умов.

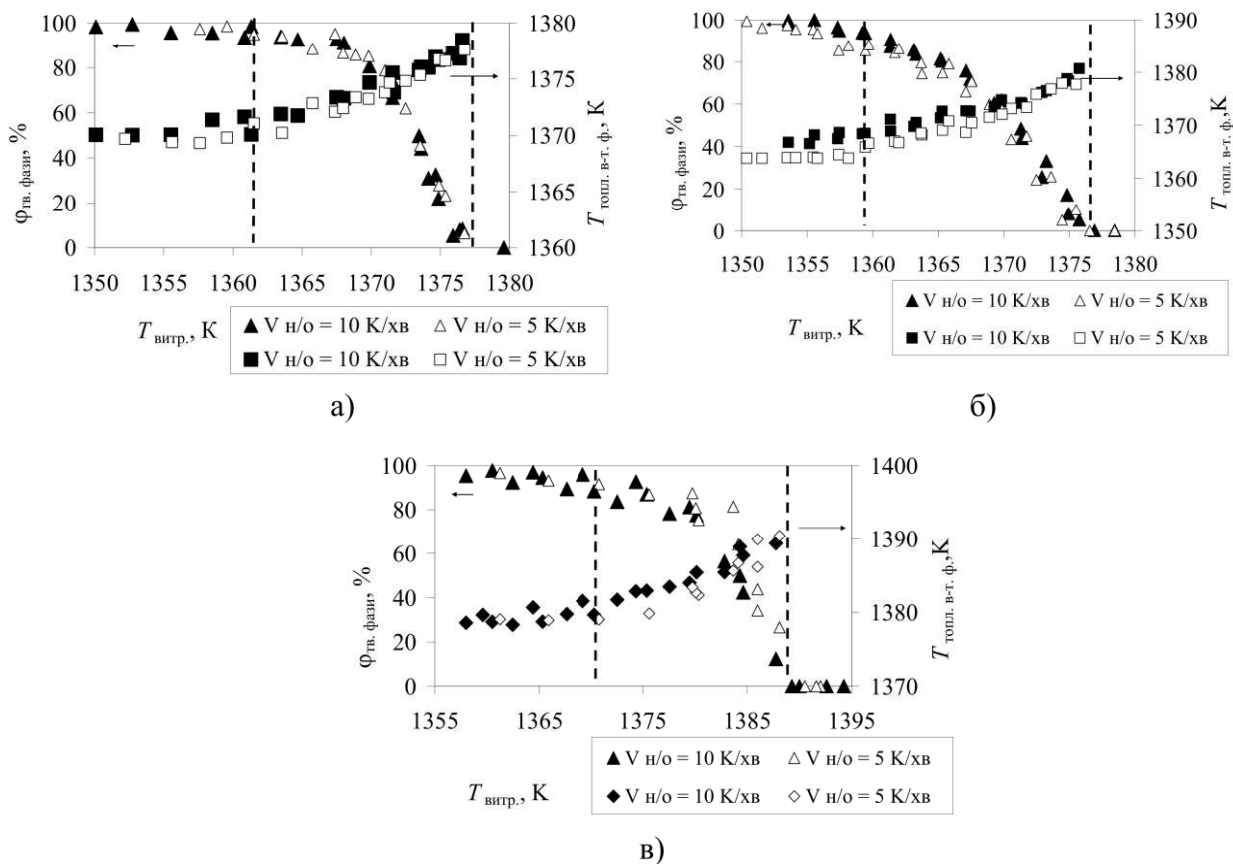


Рис. 3.2. Залежності об'ємної частки та температури топлення високотемпературної фази в розтопах $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (б) та $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (в) від температури витримки.

Топлення стопу $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (рис. 3.2 в) починається за температури 1371 ± 1 К, що на 10–12 К вище за температуру початку топлення стопів $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, а його гомогенізація – за температур вище 1389 ± 1 К. Як бачимо, збільшення частки ZnTe в стопах за сталого вмісту MnTe приводить до зміщення інтервалу температур процесу топлення та гомогенізації розтопів в область вищих значень.

Залежність швидкості топлення твердої фази, яка залишилася в розтопах $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ після проведення витримки, від температури топлення цієї фази відображена на графіках (рис. 3.3 а, б). В інтервалі температур $1367 - 1377 \pm 1$ К швидкість процесу топлення лінійно зростає. А вже вище температур 1377 ± 1 К починає зростати стрімкіше. Ми

можемо припустити, що за вищих температур в розтопах залишилися дрібніші фрагменти твердої фази і топлення її відбувається дуже швидко, що і відображає приведена залежність. Для розтопу $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ інтервал температур, при якому проходять аналогічні процеси, становить $1377 - 1390 \pm 1$ К (рис. 3.3 в).

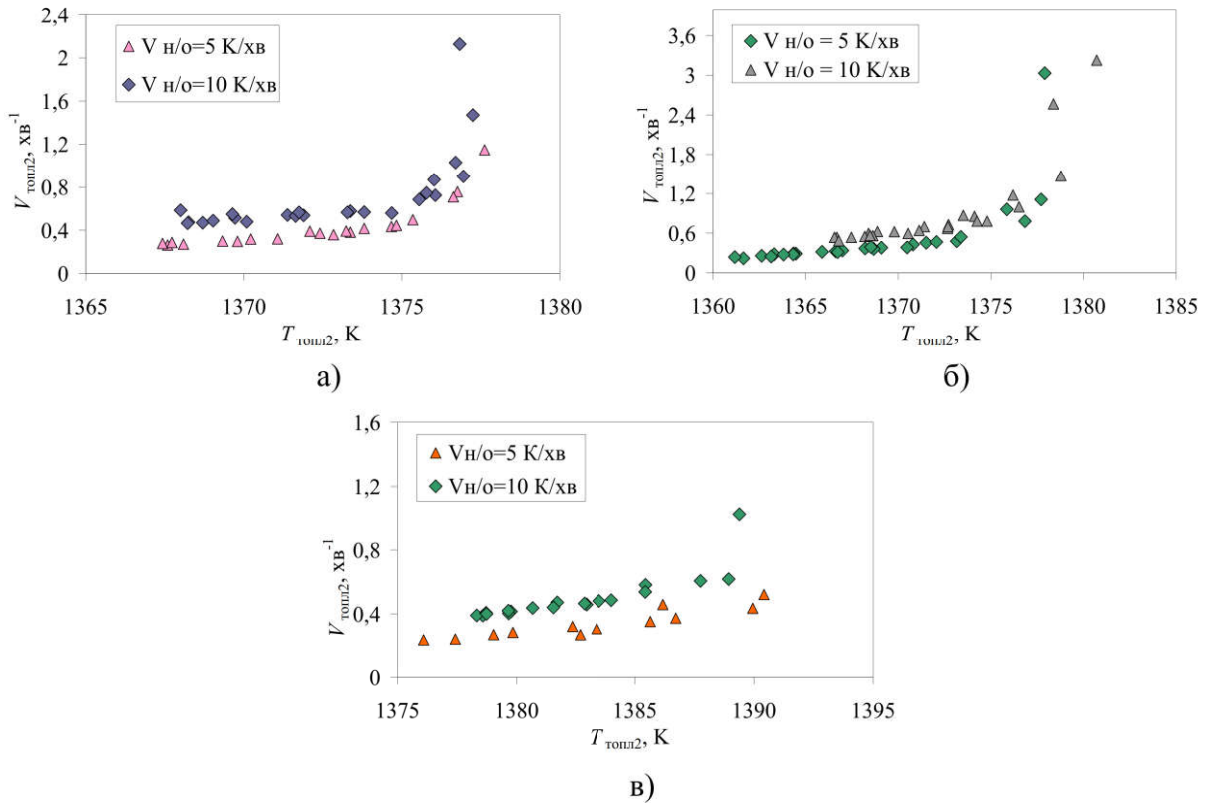


Рис. 3.3. Залежність швидкості топлення твердої фази, яка залишилася в розтопах $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (б) та $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (в) після проведення витримки, від температури топлення цієї фази.

Графік залежності логарифмів швидкостей топлення твердої фази, що залишилася у розтопах, від оберненої температури топлення цієї фази в розтопі $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (після проміжної витримки) зображений на рис. 3.4. Як бачимо, топлення твердої фази відбувається швидше при вищій швидкості нагрівання, і цей процес проходить з нижчим значенням енергії активації 719 кДж/моль ($V_{\text{н/о}} = 10$ К/хв) порівняно з 749 кДж/моль ($V_{\text{н/о}} = 5$ К/хв).

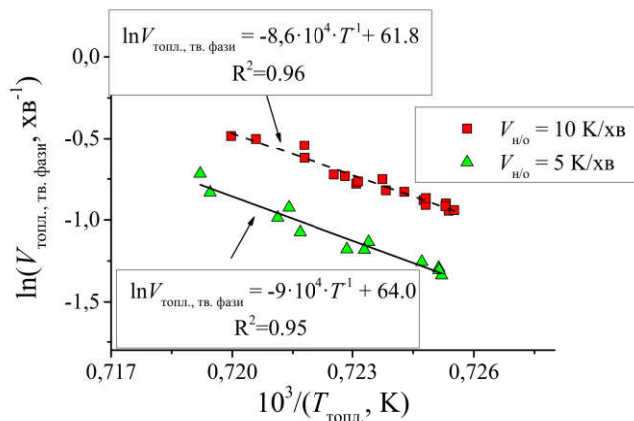


Рис. 3.4. Напівлогарифмічна залежність швидкості топлення частки твердої фази (кластерів) від оберненої температури їх топлення для розтопу $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$.

Напівлогарифмічна залежність частки твердої фази (кластерів) від оберненої температури витримки для розтопу $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ показує, що топлення твердої фази характеризується двома відмінними механізмами (рис. 3.5). За температур нижчих за 1382 ± 1 К топлення твердої фази проходить з нижчою енергією активації (155 кДж / моль), і очевидно, що на цій стадії відбувається розрив зв'язків з меншою енергією. Коли тверда фаза нагрівається вище таких критичних значень температури, механізм фрагментації твердої фази (кластерів) очевидно переходить у процес розчинення кластерів із поверхні, і цей процес потребує більше енергії (3118 кДж / моль). Це пов'язано із тим, що фрагменти твердої фази (кластери) містять більшу кількість високотопких

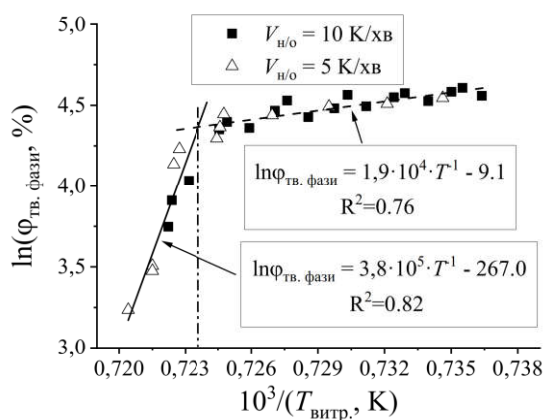


Рис. 3.5. Напівлогарифмічна залежність частки твердої фази (кластерів) від оберненої температури витримки для розтопів $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$.

компонентів і, можливо, мають різну структуру. Подібні перетворення характерні і для чистого і слабологованого CdTe [70]. Значення згаданої критичної температури (1382 ± 1 K) спостерігаються і для чистого CdTe [71].

Отже, за нижчих температур витримки фрагменти твердої фази мають порівняно більші розміри і швидкість їх топлення порівняно менша, а за температур вищих за 1382 K топлення кластерів відбувається дуже швидко, що свідчить про їх малий розмір.

3.1.2. Закономірності кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05$, 0.10 та 0.15).

Для визначення температури початку топлення стопів та температури початку їх кристалізації використовувався метод термообробки зразків з нагріванням до максимальної температури витримки з наступним поступовим охолодженням. У даному випадку ми також змогли визначити площу запису повного ефекту топлення та кристалізації стопів $\text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05$, 0.10 та 0.15).

Як бачимо із графіків, представлених на рис. 3.6, значення температури початку кристалізації розтопів зазвичай нижчі за температуру початку топлення стопів, що є особливістю поведінки розтопів при переохолодженні. Проте при зниженні температури витримки ситуація змінюється, і значення температури початку кристалізації розтопу перевищує значення температури початку топлення стопу. Разом з тим закономірно зменшується площа запису ефекту кристалізації розтопу.

Із термограми на рис. 3.6 а очевидно, що за нагрівання до температури витримки 1423 ± 1 K стоп $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ переходить у рідку фазу повністю, і при охолодженні реєструється ефект кристалізації із різким зломом базової лінії за температури 1358 ± 1 K, що нижча за температуру початку топлення стопу ($\sim 1365 \pm 1$ K). Якщо ж нагрівати даний зразок до нижчої температури 1371 ± 1 K (рис. 3.6 б), то стоп переходить у рідку фазу частково, бо при охолодженні спостерігається значно менший за площею запис ефекту

кристалізації із плавним початком, температура якого (1368 ± 1 К) перевищує температуру початку топлення стопу ($\sim 1365 \pm 1$ К). Аналогічна ситуація спостерігається для стопів $\text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.10$ та 0.15).

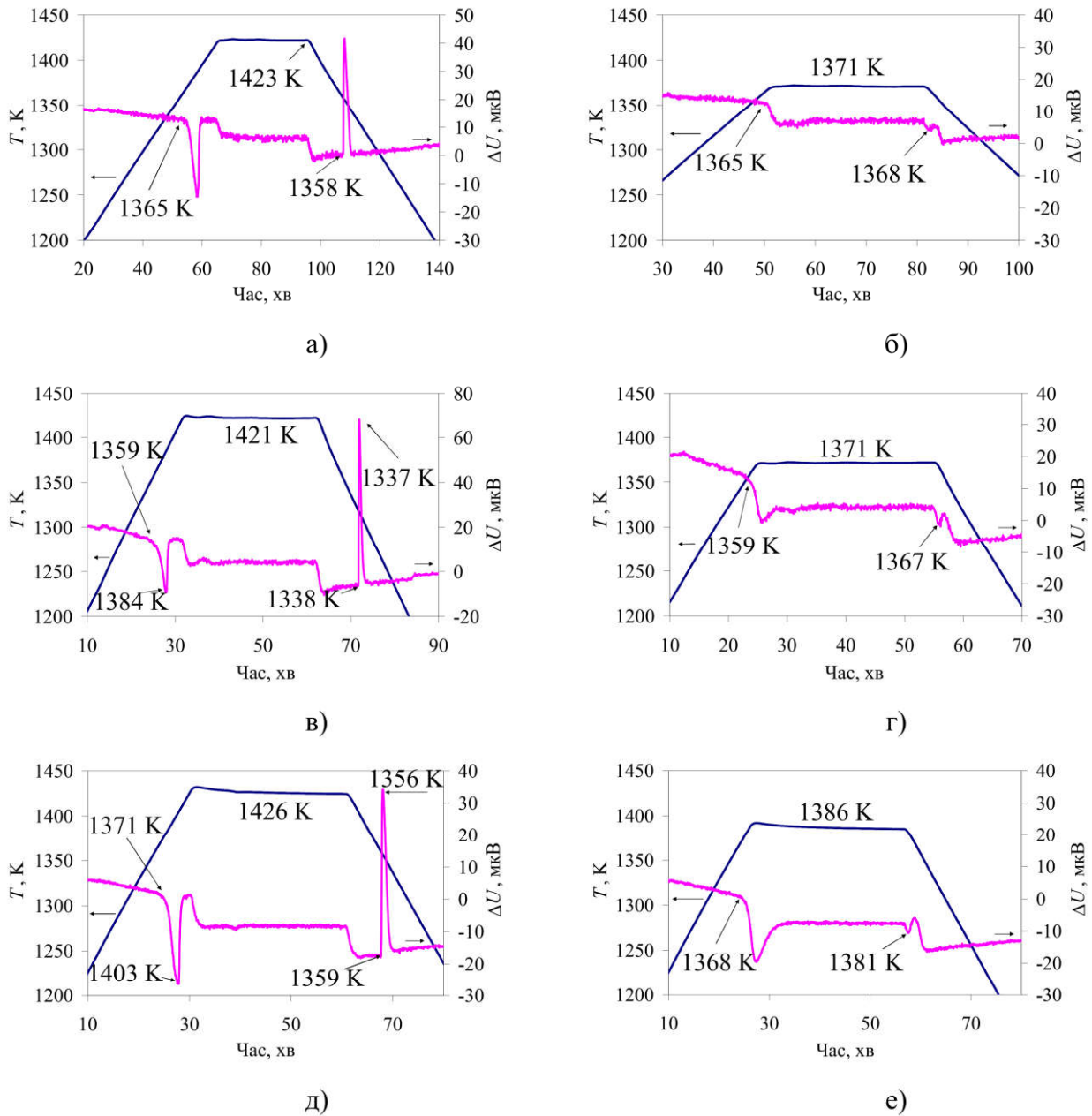


Рис. 3.6. Типові термограми топлення та кристалізації стопів $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а, б), $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (в, г) та $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (д, е) при максимальних та мінімальних температурах витримок ($V_{H/O} = 5$ К/хв).

Після проведення даного виду термографіювання було отримано графіки залежності переохолодження розтопів $\text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15) від їх перегрівів (рис. 3.7). Значення перегрівів ΔT^+ стопів та переохолодження ΔT розтопів визначалися за наступними формулами:

$$\Delta T^+ = T_{\text{витр}} - T_{\text{топл}} \quad (3.1)$$

$$\Delta T^- = T_{\text{топл}} - T_{\text{крист}}, \quad (3.2)$$

де $T_{\text{витр}}$ – температура витримки стопу, $T_{\text{топл}}$ – температура початку топлення стопу, $T_{\text{крист}}$ – температура початку кристалізації розтопу.

Відповідно до графіків, представлених на рис.3.7, всі розтопи кристалізуються із переохолодженням за перегрівів: вище $12-13 \pm 1$ К – для стопу $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (рис.3.7 а), вище $17-18 \pm 1$ К – для стопу $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (рис.3.7 б) та вище 20 ± 1 К – для стопу $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (рис.3.7 в), порівняно із температурою початку топлення стопів. Як бачимо,

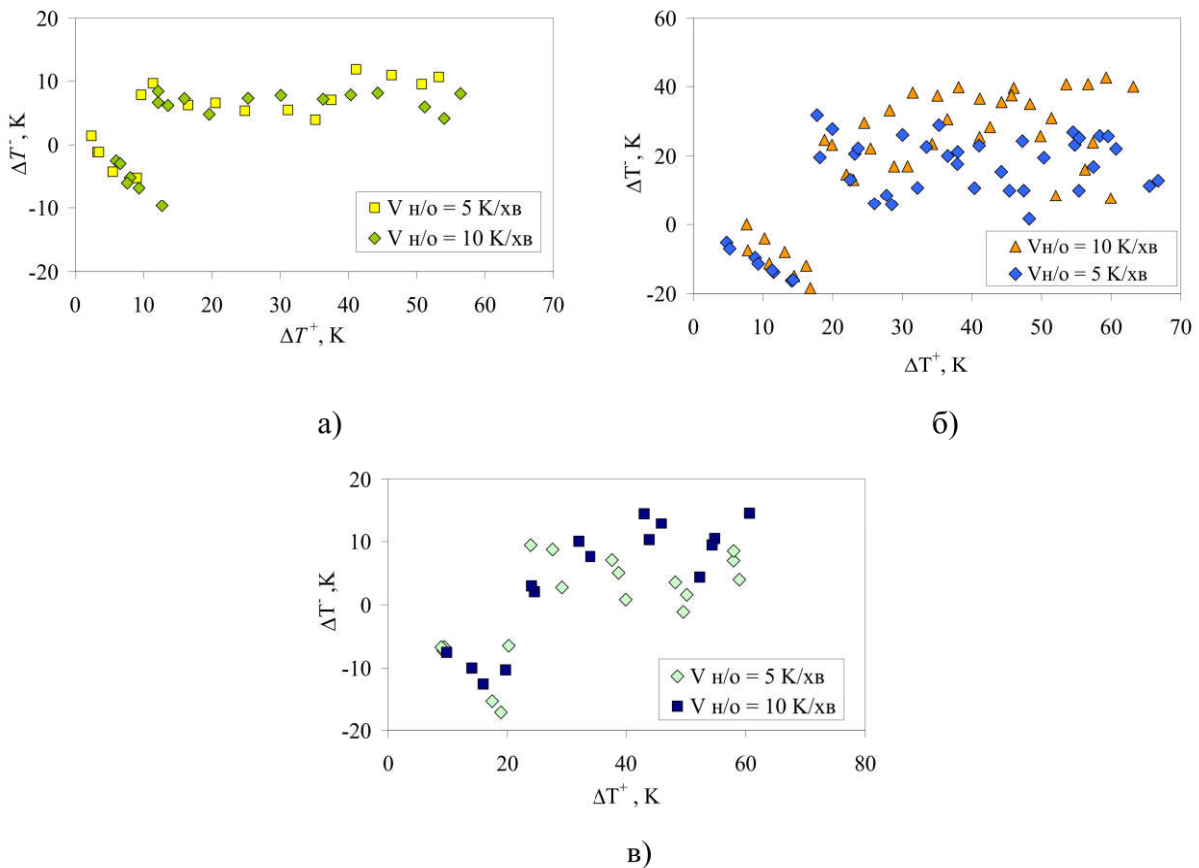


Рис. 3.7. Залежності переохолодження розтопів $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (б) та $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (в) від їх перегрівів.

зона із так званим «негативним» переохолодженням ($\Delta T < 0$) спостерігається для усіх незначно перегрітих стопів. Тобто, температури початку кристалізації розтопів є вищими за температури початку топлення стопів («негативне» переохолодження). А це означає, що частинки твердої фази, які присутні у

таких розтопах, виступають центрами кристалізації при подальшому охолодженні розтопів. Із графіків на рис.3.7 видно, що значення переохолодження для стопу $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (рис.3.7 а) становить не більше $10-11 \pm 1$ К, а для стопів $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (рис.3.7 б) та $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (рис.3.7 в) – наближається до $18-19 \pm 1$ К після перегрівів вище критичних температур, згаданих раніше. Таким чином, величина переохолодження наведених розтопів зростає із збільшенням вмісту ZnTe у стопах.

Вищі перегріви стопів (понад критичні температури) приводять до вищих значень переохолодження, оскільки відбувається повне топлення частинок твердої фази, тобто відсутні центри кристалізації. Внаслідок локальних флуктуацій густини у переохолоджених розтопах утворюється велика кількість центрів, що сприяють спонтанній кристалізації, яка реєструється на термограмі ДТА різким голкоподібним записом.

Важливу інформацію про вплив термодинаміки на умови топлення стопу можемо отримати при порівнянні величин енергії, що виділяється при кристалізації розтопу, яка пропорційна до площі запису ефекту кристалізації на термограмах ДТА ($S_{\text{крист}}$). Залежність площі запису ефекту кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15) від температури витримки стопів представлено на рис. 3.8. Бачимо, що максимальне значення площі запису ефекту кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (рис.3.8 а) та $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (рис.3.8 б) спостерігається при значенні температури витримки вище 1377 ± 1 К, а розтопу $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (рис.3.8 в) – вище 1390 ± 1 К, тобто тільки після перегрівів вище цих температур проходить процес повної кристалізації розтопу. У такому випадку розтоп перебуває у гомогенному рідкому стані. Зниження температури витримки розтопів приводить до зменшення площі запису ефекту їх кристалізації, і за $T_{\text{витр}}$ близько 1368 ± 1 К для $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (рис.3.8 а), 1362 ± 1 К – для $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (рис.3.8 б) та 1379 ± 1 К – для $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (рис.3.8 в) $S_{\text{крист}}$ наближається до 0.

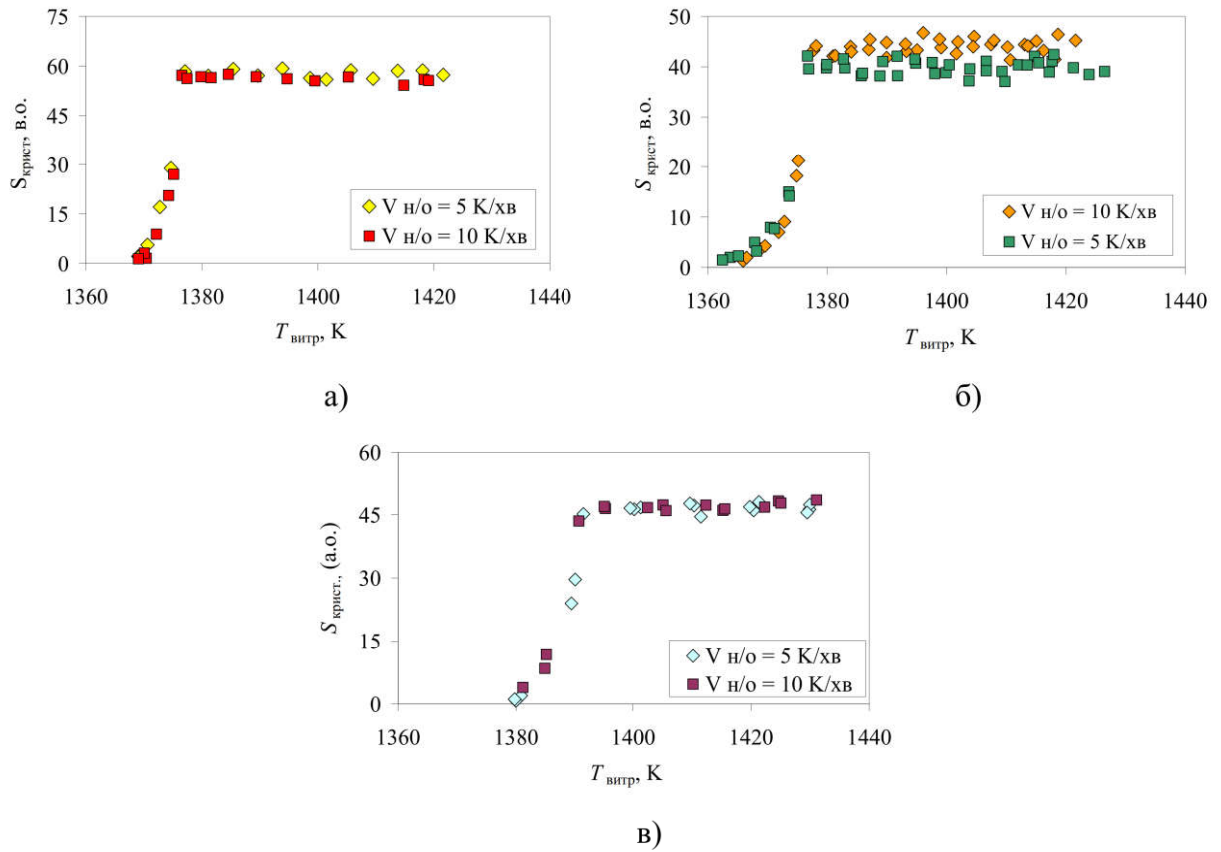


Рис. 3.8. Залежності площ запису ефекту кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (б) та $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (в) від температури проміжної витримки стовпів.

Залежності температури початку кристалізації розтопів від температури витримки стовпів $\text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.05, 0.10$ та 0.15) наведені на рис 3.9. Отримані графіки ілюструють стрибкоподібне зменшення температури початку кристалізації досліджуваних розтопів, після якого температура кристалізації вже практично не залежить від температури витримки. Бачимо, що для розтопів $\text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.05, 0.10$) за температур витримки, нижчих за 1375 ± 1 К, температура кристалізації високотопкої фази підвищується від 1364 ± 1 К до 1374 ± 1 К для $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (рис.3.9 а) та від 1355 ± 1 К до 1376 ± 1 К для $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (рис.3.9 б). Що ж до температури початку кристалізації розтопу $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (рис.3.9 в), вона зростає від 1376 ± 1 К до 1389 ± 1 К за температур витримок нижчих за 1390 ± 1 К. За цих умов кристалізація розтопів відбувається за температур вищих, ніж температури початку топлення стовпів. При збільшенні температури витримки

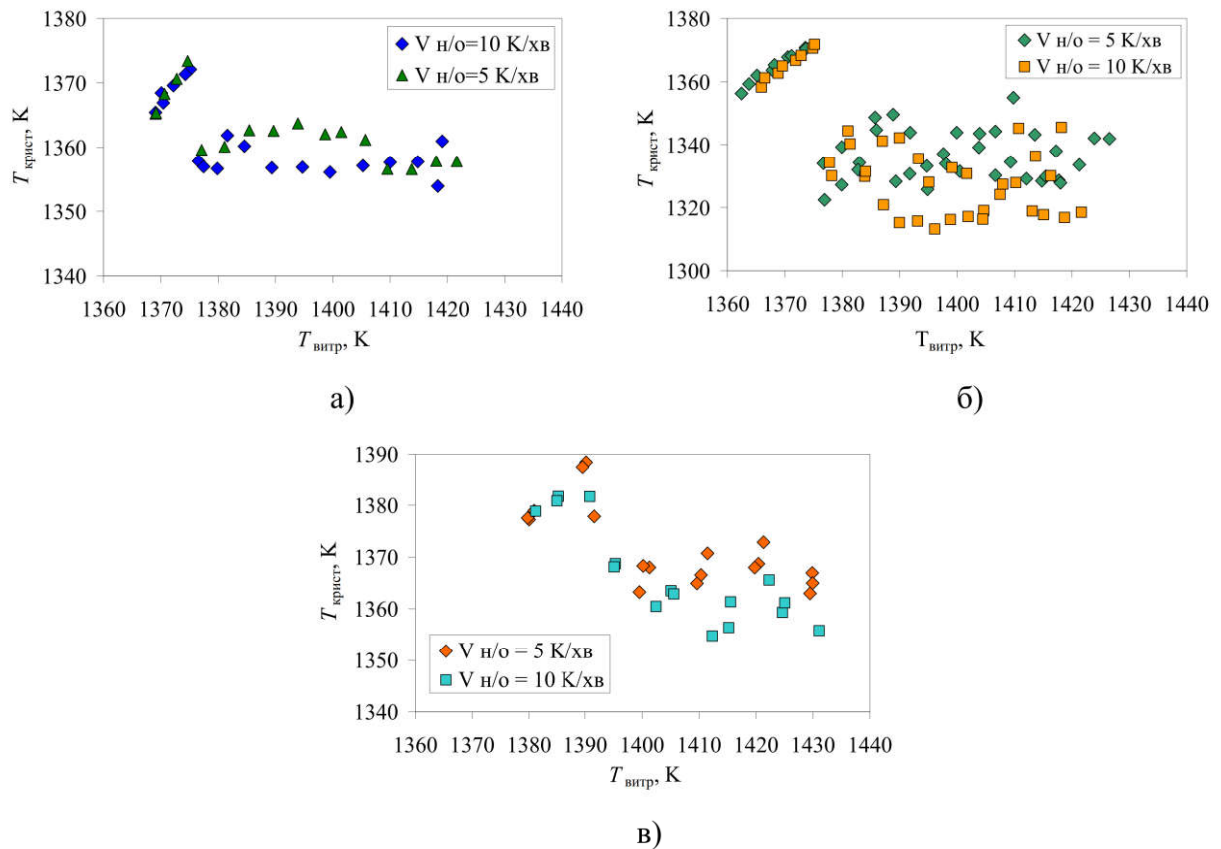


Рис. 3.9. Залежності температури початку кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (б) та $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (в) від температури витримки стопів.

вище цих значень кристалізація відбувається за температур нижчих, ніж температури початку топлення досліджуваних стопів, що свідчить про гомогенізацію розтопу під час ізотермічної витримки.

Об'єднавши попередні залежності на одному графіку, можемо спостерігати перекривання обох залежностей в точках, що відповідають значенням температур витримок розтопів, вище яких відбувається повне топлення твердої фази в розтопах (рис.3.10). Отже, для “знищення” всіх кластерів (частинок твердої фази), що залишилася у розтопах, потрібно перегріти стопи $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ принаймні вище $1377 \pm 1 \text{ K}$ (рис.3.10 а, б), а стоп $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (рис.3.10 в) – вище $1391 \pm 1 \text{ K}$.

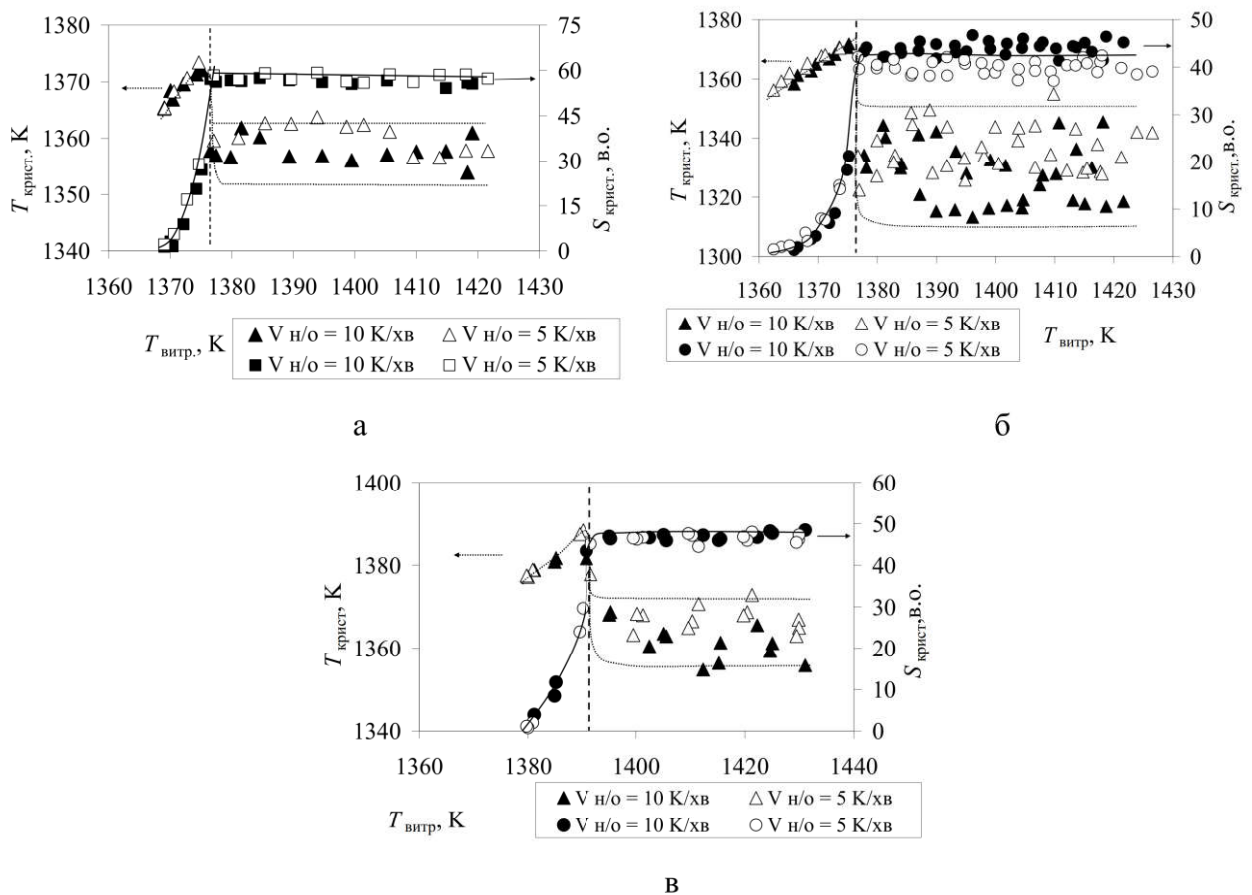


Рис. 3.10. Залежності температури кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (б) та $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (в) та площі запису ефектів кристалізації цих розтопів від температури витримки розтопів.

Як бачимо, підвищення вмісту більш високотопкого компоненту ZnTe з 5-10% до 15% суттєво впливає на значення температури витримки, при якій відбувається повна гомогенізація розтопів.

Дані ДТА також дають можливість нам порівняти швидкість зародження центрів кристалізації у розтопах від температури їх кристалізації. Швидкість кристалізації ($V_{\text{крис.}}$, хв^{-1}) визначалася як обернена величина до тривалості запису екзотермічного процесу кристалізації розтопу (від часу початку запису ефекту до часу його вершини) на термограмах ДТА. Графік залежностей швидкості кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15) від температури їх кристалізації (рис.3.11) ілюструє, що більш переохоложені розтопи кристалізуються із вищою швидкістю (як правило, спонтанно), в той час як слабо перегріті розтопи повільніше кристалізуються за вищих температур на уже готових фрагментах твердої фази, що присутні у розтопі за

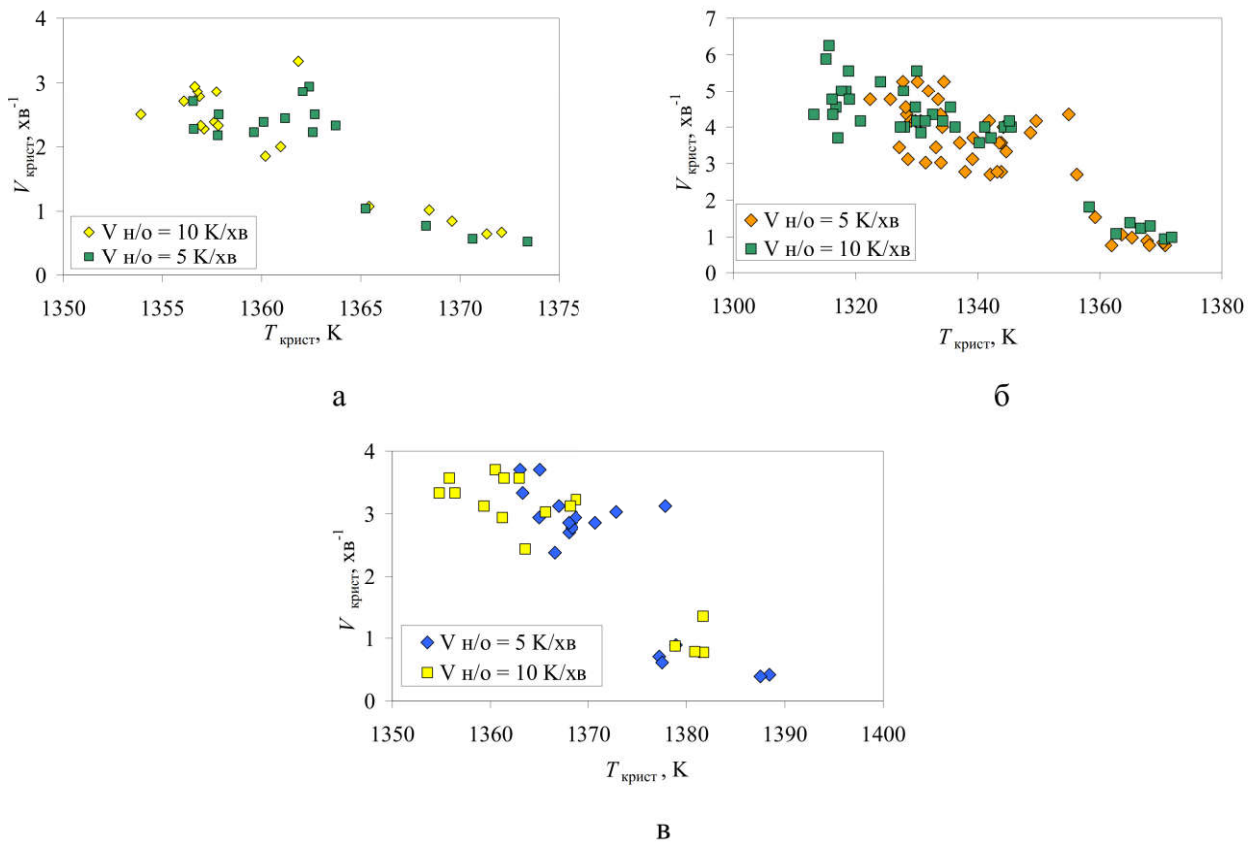


Рис. 3.11. Залежності швидкості кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (б) та $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (в) від температури їх кристалізації.

температур витримки. Таким чином, підвищення температури кристалізації розтопу призводить до зменшення швидкості його кристалізації.

На рис.3.12 представлена напівлогарифмічна інтерпретації попередніх залежностей швидкості кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15) від температури їх кристалізації. Із даних графіків чітко видно два різних нахили в температурних діапазонах, які для зручності можна назвати як зони з “негативним” та “позитивним” переохолодженням. Стрілки на рис.3.12 б показують напрямок збільшення значення перегріву для досліджуваних розтопів.

Нахил прямої при кристалізації розтопу $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ можна описати рівняннями 3.3 та 3.4 для зони з “негативним” та “позитивним” переохолодженням, відповідно:

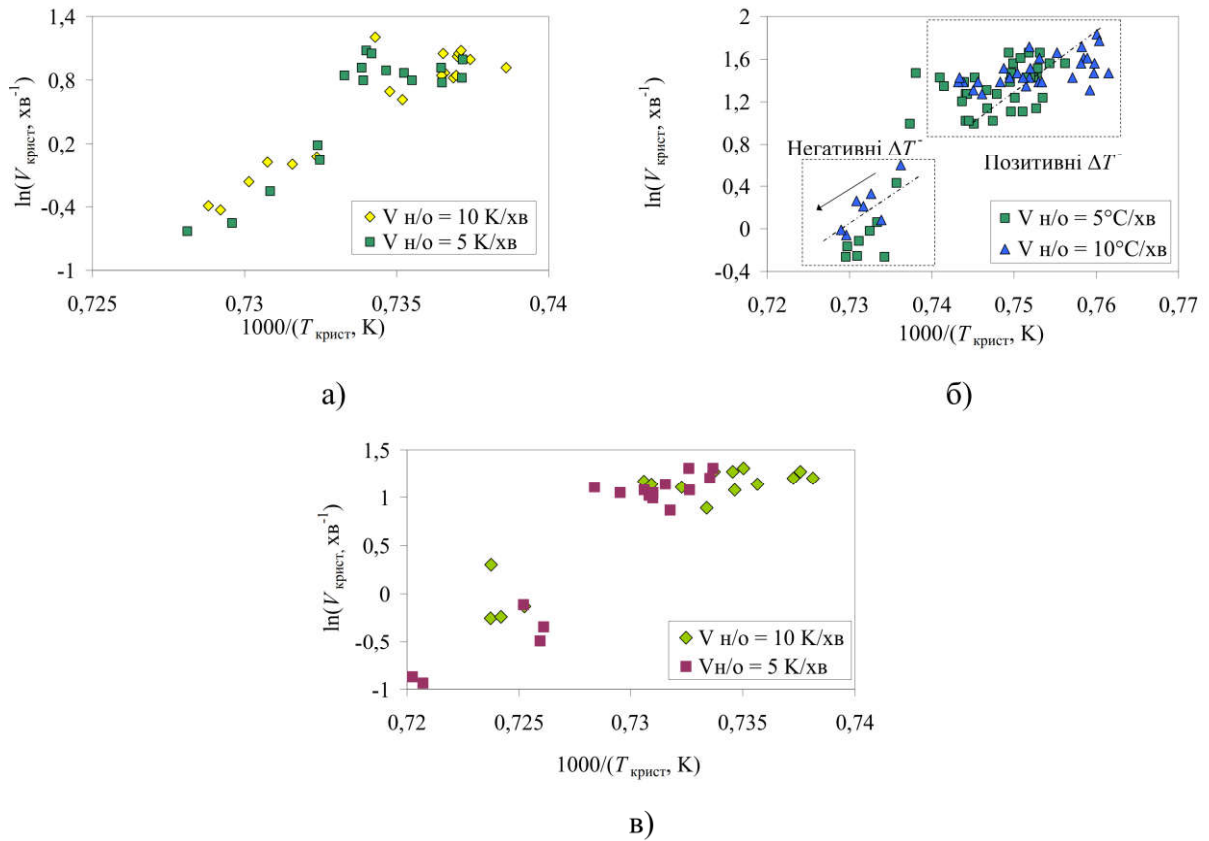


Рис. 3.12. Залежності логарифмів швидкості кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (б) та $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (в) від оберненої температури їх кристалізації (тривалість витримки = 30 хв).

$$\ln V_{\text{крист1}} = 16621 \cdot T^{-1} - 121.62 \quad (3.3)$$

$$\ln V_{\text{крист}} = 64565 \cdot T^{-1} - 38.41 \quad (3.4)$$

Із підвищення вмісту ZnTe нахил прямих дещо змінюється, і для розтопу $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ рівняння матимуть наступний вигляд:

$$\ln V_{\text{крист}} = 91835 \cdot T^{-1} - 67.96 \quad (3.5),$$

$$\ln V_{\text{крист}} = 79360 \cdot T^{-1} - 57.93 \quad (3.6),$$

а для розтопу $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ нахили прямих описуються такими рівняннями 3.7 та 3.8:

$$\ln V_{\text{крист}} = 11148 \cdot T^{-1} - 81.043 \quad (3.7),$$

$$\ln V_{\text{крист}} = 22633 \cdot T^{-1} - 15.453 \quad (3.8).$$

Аналіз даних отриманих із рівнянь 3.3-3.8 дають можливість зробити наступний висновок – для кристалізації більш однорідного розтопу (більш перегрітого) потрібно затратити більше енергії для зародження центрів кристалізації.

Отже, чим менше частинок твердої фази і чим більше рідини у стопі, процес кристалізації потребує більше часу, тобто швидкість кристалізації знижується. Вищі перегріви (вище критичної точки) приводять до більших переохолоджень, оскільки зародження центрів кристалізації у невпорядкованій рідкій фазі відбувається із подоланням енергетичного бар'єру.

3.2. Дослідження фазових рівноваг стопів складу $\text{Cd}_{0.80-x}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15)

Розглянемо особливості топлення та кристалізації стопів $\text{Cd}_{0.80-x}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15), в яких, порівняно з описаними вище стопами, вміст MnTe підвищується на 10%.

3.2.1. Особливості топлення стопів $\text{Cd}_{0.80-x}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15).

Порівнюючи термограми топлення/кристалізації з проміжною витримкою для стопів $\text{Cd}_{0.80-x}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15) між собою, бачимо, що для стопів, які містять 15% ZnTe , процес топлення завершується при порівняно вищих температурах, ніж для стопів з 5-ти та 10-ти % вмістом ZnTe (рис.3.13).

Графіки на рис.3.14 ілюструють закономірності процесів топлення стопів $\text{Cd}_{0.80-x}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15). Цікаво, що температурна залежність об'ємної частки твердої фази для $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (рис. 3.14, а) та $\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (рис. 3.14, б) має S-подібний характер, що притаманно для чистих стопів CdTe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при $x = 0.01-0.04$ [72]. Ці закономірності описані у наших попередніх дослідженнях [73]. Що ж до залежності стопу $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ від температури витримки, бачимо, що характер кривої змінюється на пологіший (рис. 3.14, в).

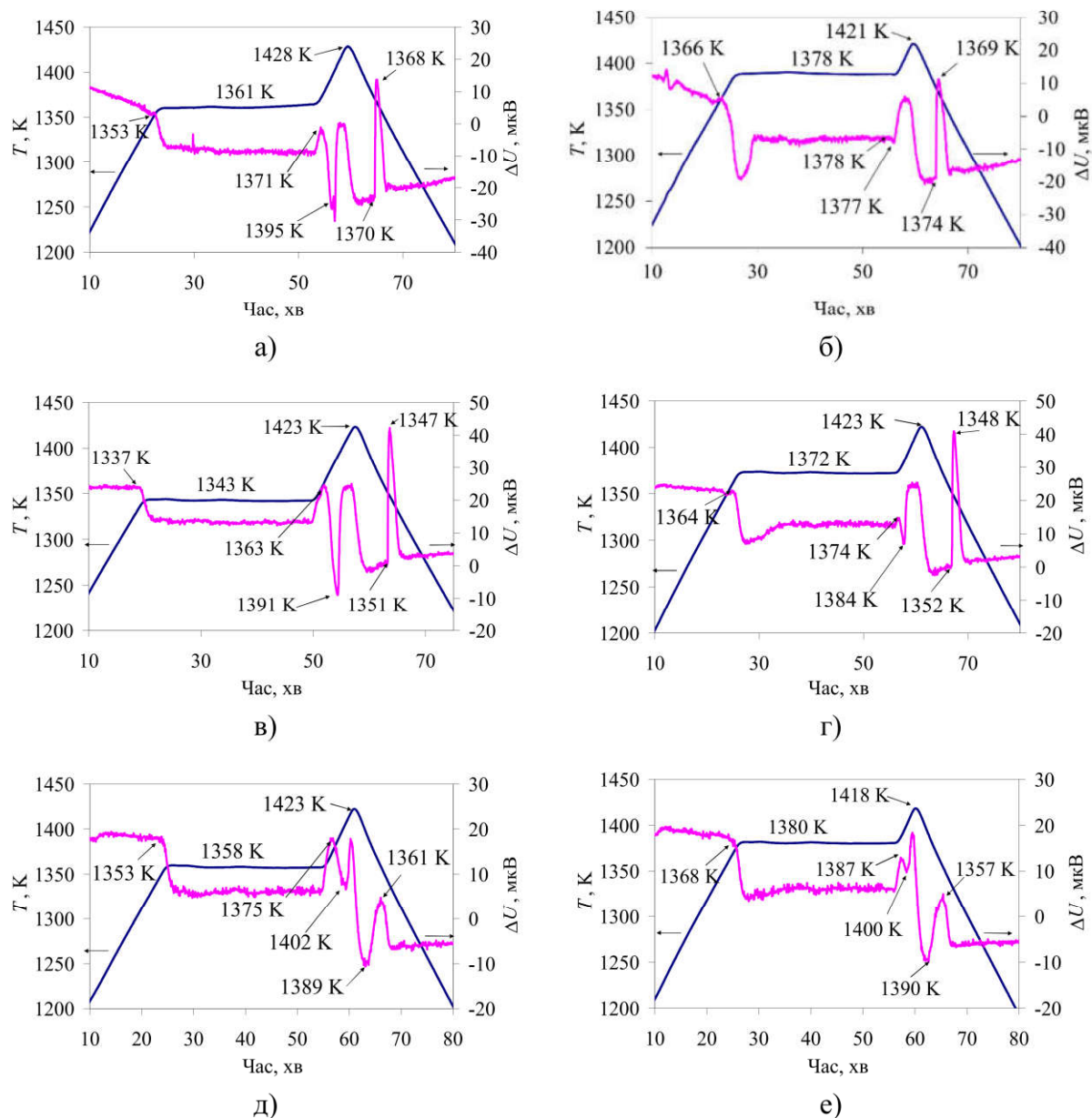


Рис. 3.13. Типові термограми топлення та кристалізації сплавів $Cd_{0.75}Mn_{0.20}Zn_{0.05}Te$ (а, б), $Cd_{0.70}Mn_{0.20}Zn_{0.10}Te$ (в, г) та $Cd_{0.65}Mn_{0.20}Zn_{0.15}Te$ (д, е) з проміжною ізотермічною витримкою і максимальною температурою 1423 К ($V_{н/о} = 5$ К/хв).

Таким чином, ці експериментальні результати підтверджують висновки у роботі [74] про вплив аніонної решітки на процеси топлення та кристалізації стопів на основі телуридів.

Із даних графіків очевидно, що повне топлення стопів із 15%-им вмістом ZnTe відбувається при помітно вищих температурах (1388 ± 1 К, рис. 3.14 в), ніж стопів із 5%-им (рис. 3.14 а) та 10%-им (рис. 3.14 б) вмістом ZnTe (1377 - 1380 ± 1 К). Оскільки ZnTe має найвищу температуру топлення порівняно із

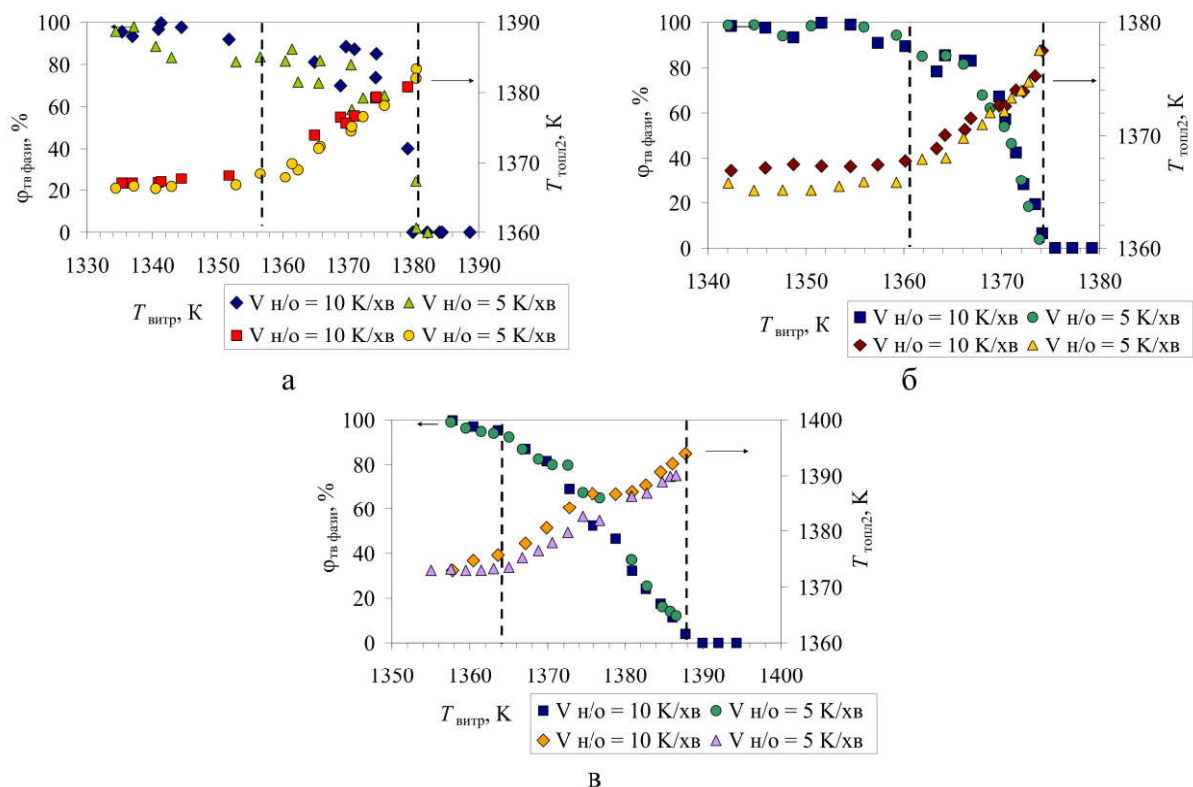


Рис. 3.14. Залежності об'ємної частки та температури топлення високотемпературної фази в розтопах $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (б) та $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (в) від температур витримок.

іншими бінарними сполуками CdTe та MnTe , очевидно, що тверда фаза в розтопі збагачена фазою ZnTe , на відміну від складу вихідного стопу. Таким чином, такий склад впливає на значення температури витримки розтопу, при якій відбувається остаточне топлення твердої фази.

Аналогічно до механізму топлення твердої фази стопу $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$, відбувається топлення твердої фази і стопу $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (рис. 3.15). За температур нижчих за 1378 ± 1 К топлення твердої фази проходить з нижчою енергією активації (~ 400 кДж / моль), а при нагріванні твердої фази вище критичного значення температури відбувається такий же процес розчинення кластерів із поверхні, що потребує більше енергії (2996 кДж / моль). Як бачимо, розчинення твердої фази $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$, яка містить менше CdTe , ніж $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$, потребує більше енергії для дроблення фрагментів твердої фази (155 кДж/моль проти 400 кДж/моль), в той час як розчинення фрагментів

твердої фази із поверхні в обох розтопах характеризується співмірними енергіями (3118 кДж/моль та 2996 кДж/моль).

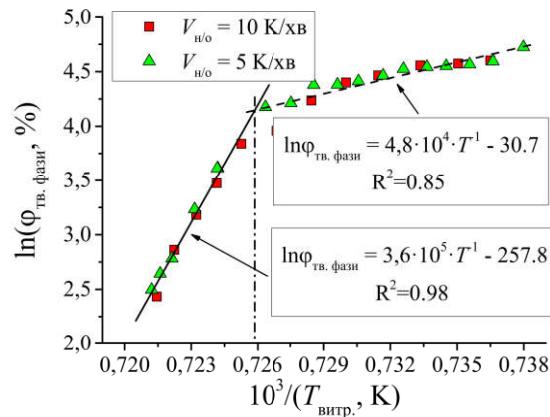


Рис. 3.15. Напівлогарифмічна залежність частки твердої фази (кластерів) від оберненої температури витримки для розтопів $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$.

Графік залежності логарифма швидкості топлення твердої фази, що залишилася у розтопі, від оберненої температури топлення цієї фази в розтопі $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (після проміжної витримки) зображений на рис. 3.16. Як бачимо, зберігається такий же механізм топлення твердої фази, як для стопу $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$, тобто цей процес відбувається швидше при вищій швидкості нагрівання (10 К/хв). Аналогічно до стопів із нижчим вмістом MnTe , цей процес проходить з нижчим значенням енергії активації 870 кДж / моль ($V_{\text{н/о}} = 10 \text{ К / хв}$) порівняно з 1222 кДж / моль ($V_{\text{н/о}} = 5 \text{ К / хв}$).

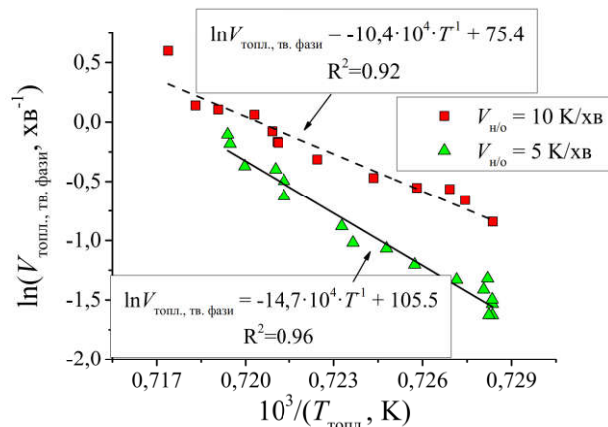


Рис. 3.16. Напівлогарифмічна залежність швидкості топлення частки твердої фази (кластерів) від оберненої температури їх топлення для розтопів $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$.

Проте, топлення ступу $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ відбувається із набагато вищою енергією активації (на 352 кДж / моль ($V_{\text{н/о}} = 5 \text{ К / хв}$)), що може бути пов'язано із вищою енергією зв'язку Mn-Te, ніж зв'язку Cd-Te.

Відповідно до положень ліній на рис. 3.12 та рис. 3.15, температурна залежність об'ємної частки твердої фази (кластерів) для кожного ступу описується рівнянням Арреніуса (рівн.3.9) для двох температурних інтервалів:

$$\varphi_{\text{тв фази}} = \varphi_{\text{тв фази, 0}} \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (3.9)$$

Із рис. 3.7 та рис. 3.16 теж можна описати для температурних залежностей швидкості топлення твердої фази в розтопі (рівн.3.10):

$$V_{\text{топл, тв фази}} = V_{\text{топл, тв фази, 0}} \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (3.10)$$

Отримавши відповідні числові значення із рівнянь, які зображені на рис. 3.8 і рис. 3.15 ($\ln\varphi_{\text{тв фази,0}}$ та E_a) та рис. 3.7 і рис. 3.16 ($\ln V_{\text{топл, тв фази,0}}$ та E_a), можна побудувати залежність логарифма передекспоненційного множника від енергії активації процесу розчинення кластерів для даних розтопів (рис.3.17). Із даного графіка бачимо, що ці значення описуються лінійною залежністю, яка свідчить про компенсаційний ефект. Варто зазначити, що для порівняння даних із рис. 3.8 і рис. 3.15 із даними із рис. 3.7 і рис. 3.16, для останніх ми використовували обернені значення, оскільки лінії мають різні нахили. Крім того, для порівняння на рис.3.17 приведені аналогічні дані для параметрів топлення чистого CdTe та

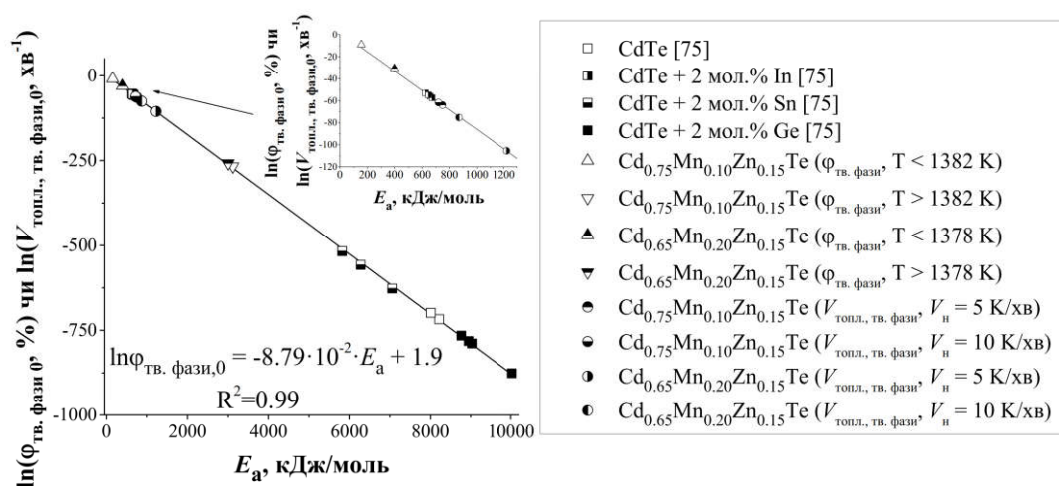


Рис. 3.17. Взаємозв'язок між передекспоненційним множником та енергією активації процесу розчинення кластерів для розтопів на основі CdTe.

слабо легованого такими домішками: In, Ge, Sn [75]. Всі дані показують чіткий взаємозв'язок термодинамічних параметрів процесу топлення твердої фази на основі CdTe.

Як бачимо, значення енергії активації процесу розчинення твердої фази у температурному інтервалі, при якому температури є нижчими за критичні температури ($T < 1382 \pm 1$ К для стону $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (рис. 3.12) та $T < 1378 \pm 1$ К для стону $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (рис.3.15)). Порівнюючи ці дані із аналогічними у [75], отримані значення близькі до значень для стону CdTe + 2 мол. % In (вкладка на рис. 3.17). Це підтверджує той факт, що стопи $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ є твердими розчинами, оскільки In утворює ідеальні тверді розчини із CdTe [76]. Порівнюючи значення енергії активації для процесів розчинення твердої фази у високотемпературних інтервалах ($T > 1382 \pm 1$ К для стону $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (рис. 3.8) і $T > 1378 \pm 1$ К для стону $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (рис.3.15)), де фрагменти твердої фази мають полігенну структуру, ці значення зсуваються у сторону значень для чистого CdTe та CdTe + 2 мол.% Ge (Sn). Причиною цього може бути присутність кластерів різноманітної структури – тетраедричні фрагменти, гексагональні кільця та ін., наявність яких припускається у розтопах на основі CdTe [70], [71]. Дані результати представлені у роботі [77].

3.2.2. Особливості кристалізації стопів $\text{Cd}_{0.80-x}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15).

Порівнюючи термограми топлення/кристалізації для стопів $\text{Cd}_{0.80-x}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15) між собою, бачимо, що розтопи, які містять 15% ZnTe, починають кристалізуватися при порівняно вищій температурі, ніж розтопи з 5-ти та 10-ти % вмістом ZnTe (рис. 3.18).

Відповідно до графіків, представлених на рис. 3.19, стопи $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ кристалізуються з переохолодженням при їх перегрівках на 20 ± 1 К та 17 ± 1 К, відповідно, порівняно із їх температурою початку топлення. А зона із негативним переохолодженням ($\Delta T \leq 0$)

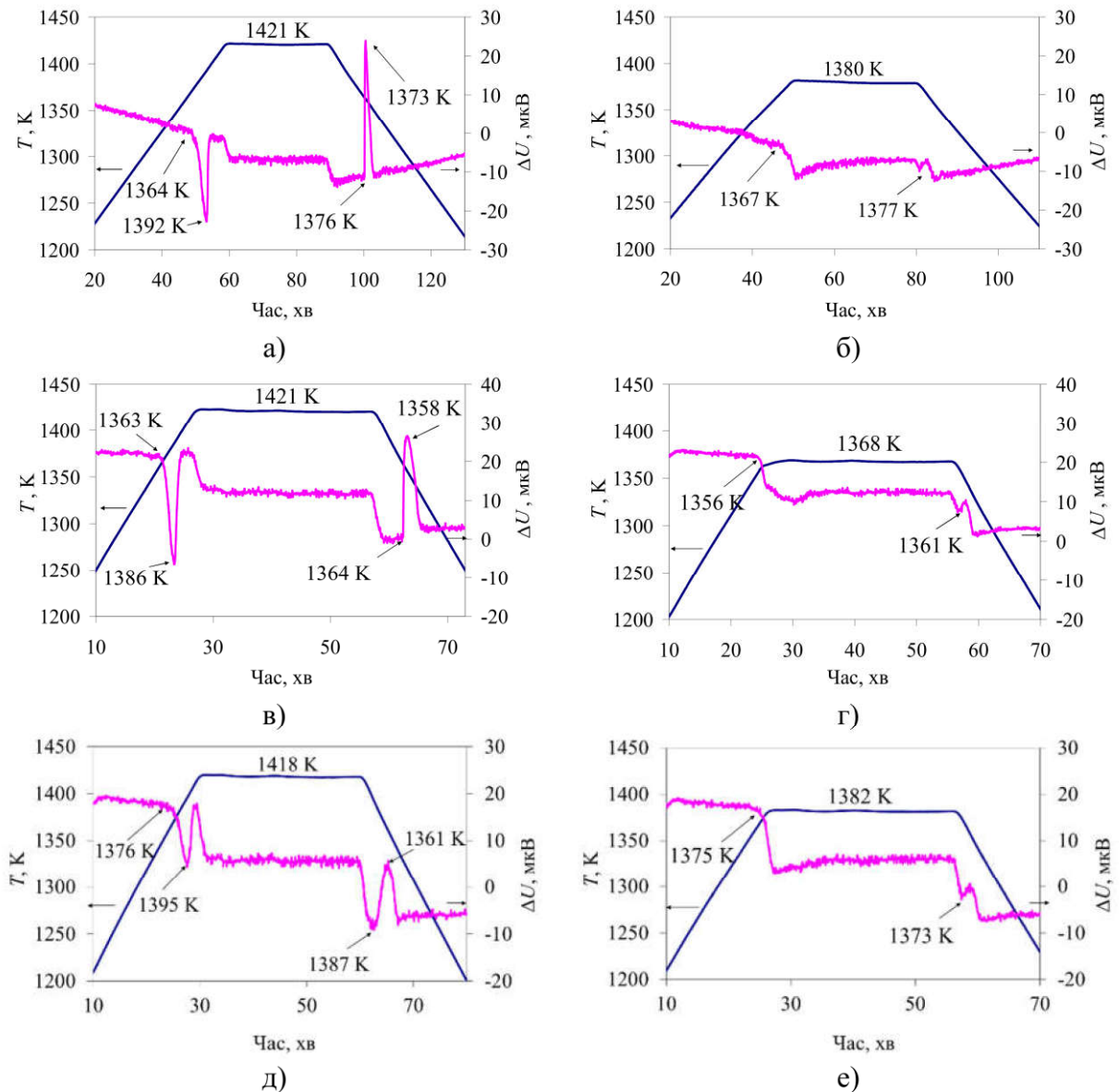


Рис. 3.18. Типові термограми топлення та кристалізації сплавів $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а, б), $\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (в, г) та $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (д, е) при максимальних та мінімальних температурах витримок ($V_{\text{н/о}} = 5 \text{ K/хв}$).

спостерігається для обох ледь перегрітих ступів. Що ж до ступу $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (рис. 3.19 в), то залежність переохолодження ступу від його перегріву характеризується відсутністю вираженого мінімуму при малих перегрівах розтопу. При $\Delta T^+ \sim 20 \pm 1 \text{ K}$ можемо спостерігати стабілізацію значення від'ємного переохолодження на рівні $-18 \pm 1 \text{ K} - -25 \pm 1 \text{ K}$, тобто відбувається “гаряча” кристалізація розтопу на всьому діапазоні його перегрівів. Такі залежності можна пояснити збільшенням вмісту ZnTe в складі ступів $\text{Cd}_{0.80-x}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_x\text{Te}$.

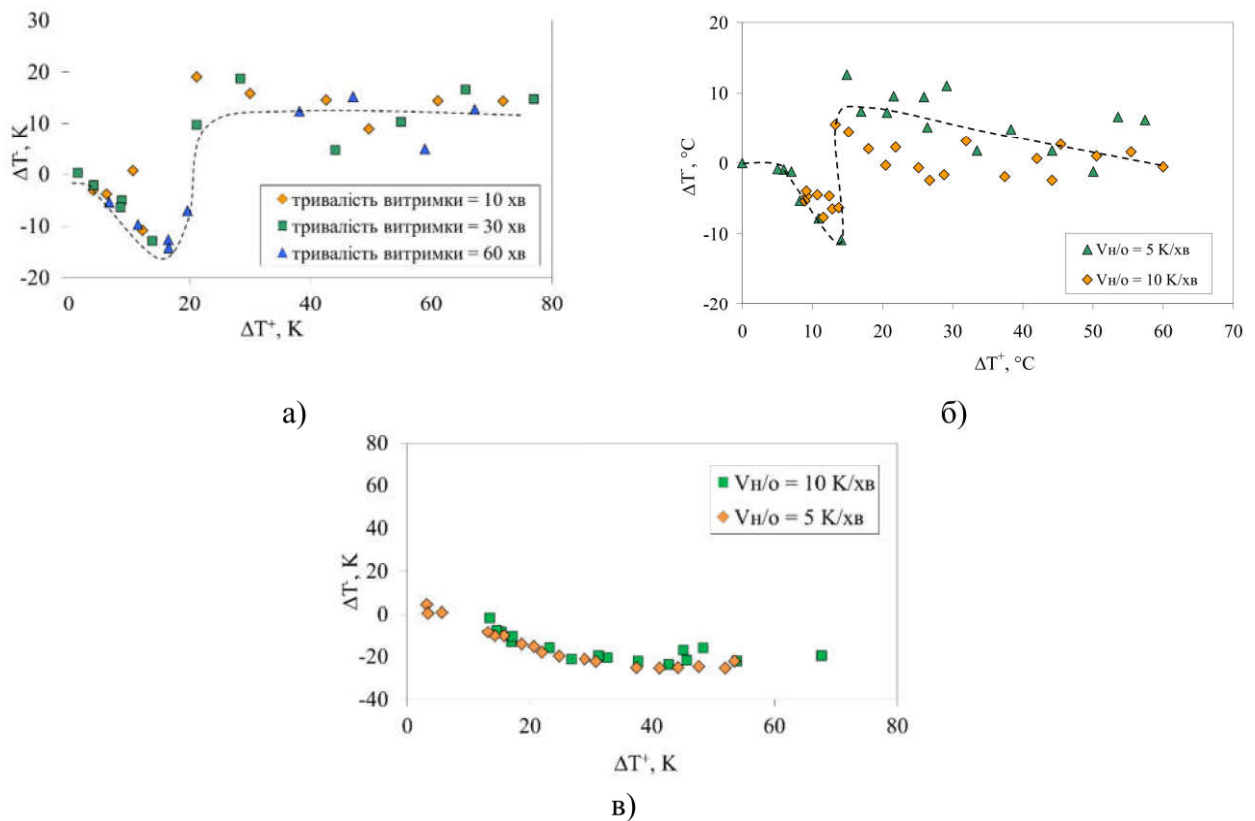


Рис. 3.19. Залежності переохолодження розтопів $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (б) та $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (в) від їх перегрівів.

Графіки залежностей температури кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.80-x}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15) та площі запису ефектів їх кристалізації від температури їх витримки представлено на рис. 3.20. Як бачимо, нижче значень температури витримки 1382 ± 1 К (рис.3.20 а), 1375 ± 1 К (рис.3.20 б) та 1395 ± 1 К (рис.3.20 в), не відбувається повного процесу кристалізації розтопу. І лише при збільшенні температури витримки вище цих значень, значення площі ефекту кристалізації встановлюється на рівні 35-45 в.о. (рис.3.20 а), 40-50 в.о. (рис.3.20 б) та 25-32 в.о. (рис.3.20 в). Тобто, для повного топлення твердої фази у розтопах, стопи треба перегріти якнайменше на 1382 ± 1 К (рис.3.20 а), на 1375 ± 1 К (рис.3.20 б) та на 1395 ± 1 К (рис.3.20 в). Порівнюючи отримані дані із попередніми аналогічними даними для $\text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15), можна зробити висновок про незначний вплив вмісту MnTe на процес кристалізації стопів. А саме збільшення MnTe із 10 % до 20% призводить до підвищення температури повного топлення стопів $\text{Cd}_{0.85-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ на 3-4 К, і

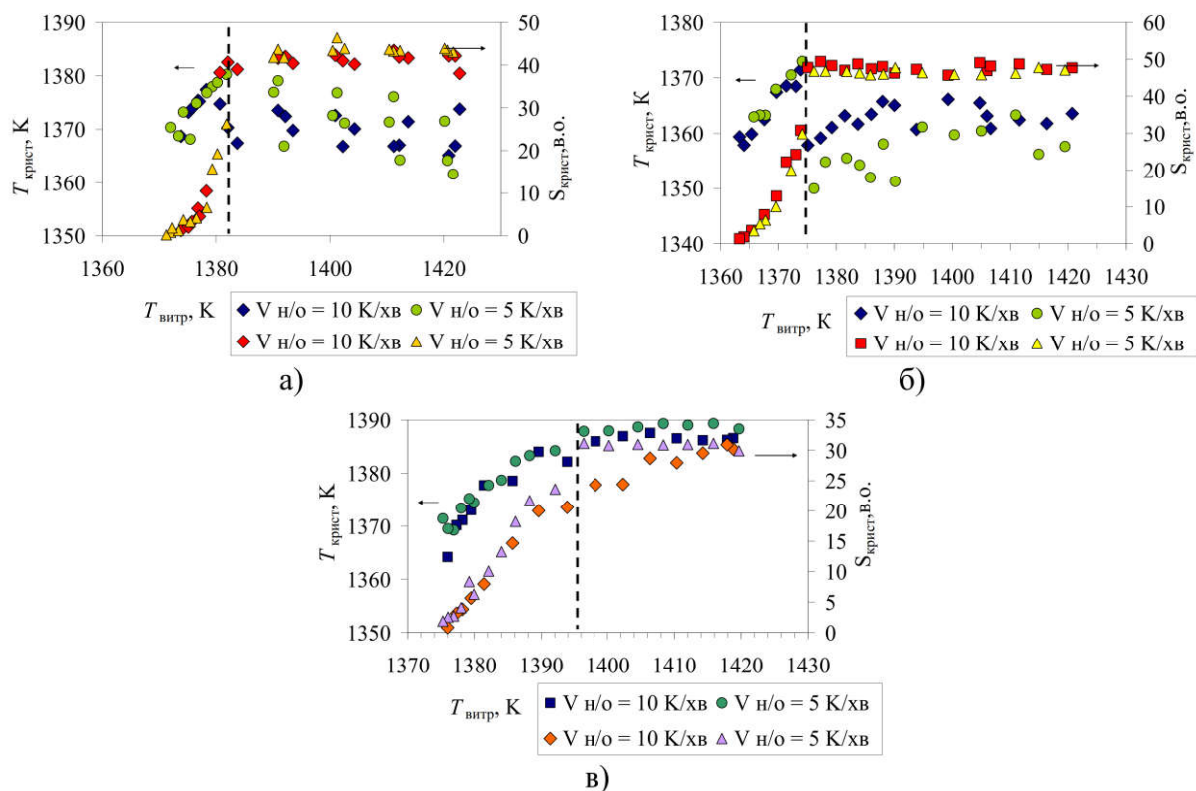


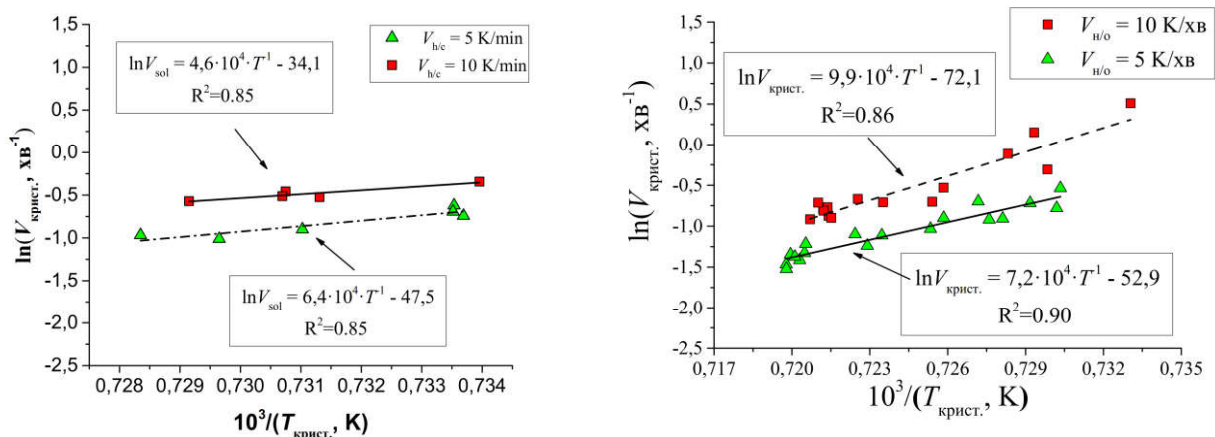
Рис. 3.20. Залежності температури кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (б) та $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (в) та площі запису ефектів кристалізації цих розтопів від температури витримки розтопів.

практично не впливає на температуру повного топлення стопів $\text{Cd}_{0.95-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.80-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$.

На рис. 3.21 представлена напівлогарифмічна інтерпретація швидкостей кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ в залежності від температури їх кристалізації. Як бачимо із даного рисунка, для обох швидкостей нагріву/охолодження ці залежності описуються рівнянням Арреніуса

$$V_{\text{крис}} = V_{\text{крис},0} \cdot \exp(-E_a/RT), \quad (3.11)$$

а процес кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ характеризується E_a в межах 380-530 кДж/моль та 600-820 кДж/моль, відповідно.



а) б)
 Рис. 3.21. Залежність логарифма швидкості кристалізації розтопу $\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (а) та $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (б) від оберненої температури його кристалізації (тривалість витримки = 30 хв).

3.3. Дослідження фазових рівноваг стопів складу $\text{Cd}_{0,70-x}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05$ та 0.10)

Розглянемо особливості топлення та кристалізації стопів $\text{Cd}_{0,70-x}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05$ та 0.10), в яких, порівняно з описаними на початку стопами, вміст MnTe підвищується на 20%.

3.3.1. Процеси топлення стопів $\text{Cd}_{0,70-x}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05$ та 0.10).

Типові термограми топлення та кристалізації стопів $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (рис. 3.22 а, б), $\text{Cd}_{0,60}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (рис. 3.22 в, г) з проміжною ізотермічною витримкою і максимальною температурою стопу $1420 - 1430 \pm 1$ К (рис. 3.22) зображують подібний характер топлення досліджуваних стопів.

Характер кривих на графіках температурних залежностей об'ємної частки високотемпературної фази в розтопах $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (рис.3.23 а), $\text{Cd}_{0,60}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (рис.3.23 б) від температури витримки свідчить про схожий механізм топлення стопів $\text{Cd}_{0,70-x}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05$ та 0.10). Проте повне топлення високотемпературної фази в розтопі $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ відбувається при температурах вищих за $1372-1375 \pm 1$ К, а для розтопу $\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ – при температурах вищих за $1376-1378 \pm 1$ К.

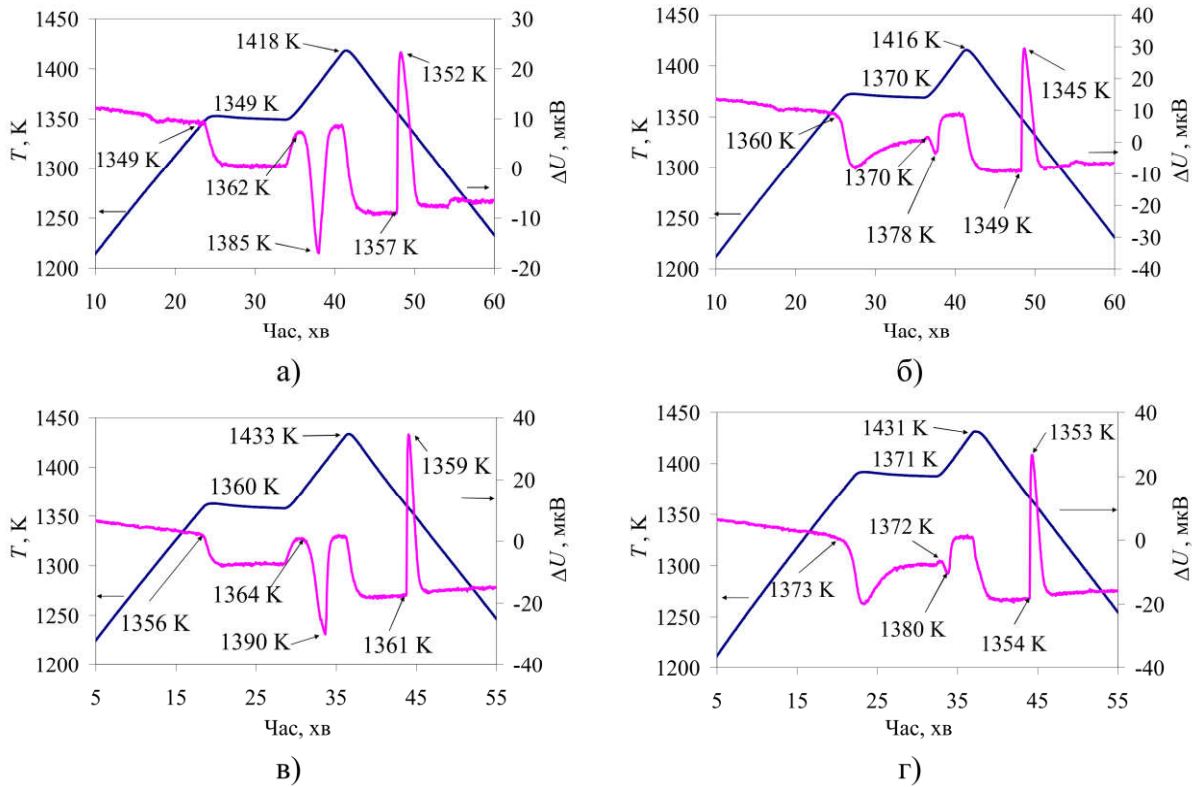


Рис. 3.22. Типові термограми топлення та кристалізації сплавів $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а, б), $\text{Cd}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (в, г) з проміжною ізотермічною витримкою і максимальною температурою стопу 1420 – 1430 К ($V_{\text{H/O}} = 5$ К/хв).

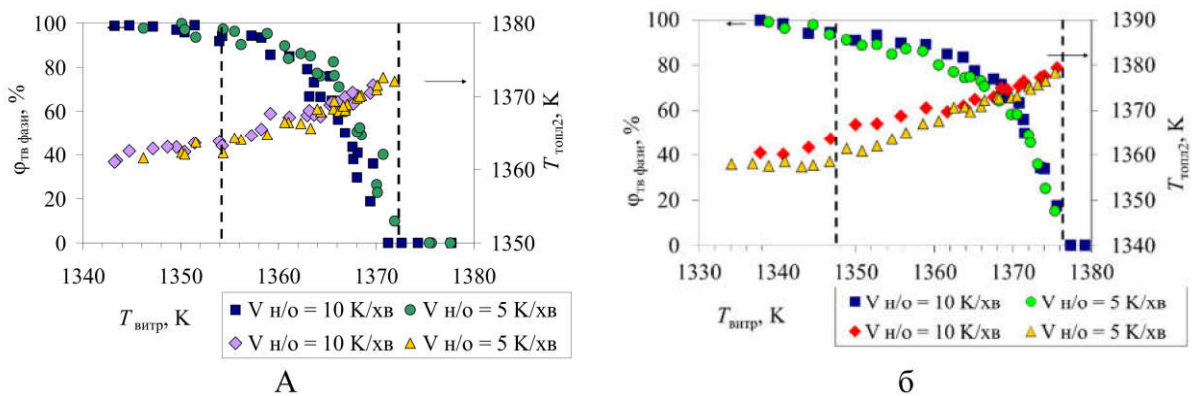


Рис. 3.23. Залежності об'ємної частки та температури топлення високотемпературної фази в розтопах $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (б) від температур витримок.

Графіки залежностей логарифмів швидкостей топлення твердої фази, що залишилася у розтопах, від оберненої температури топлення цієї фази в розтопі $\text{Cd}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (після проміжної витримки) зображені на рис. 3.24.

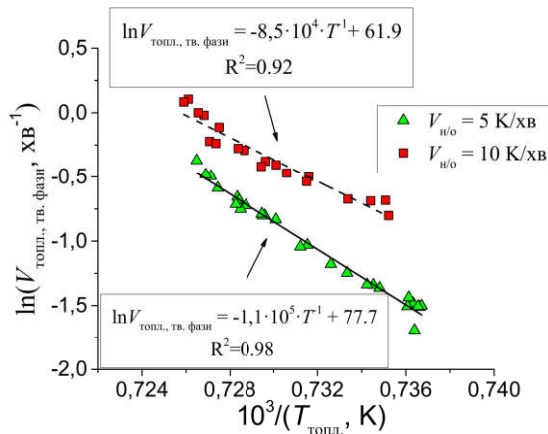


Рис. 3.24. Напівлогарифмічна залежність швидкості топлення частки твердої фази (кластерів) від оберненої температури їх топлення для розтопів $\text{Cd}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$.

Як бачимо, спостерігається такий же механізм топлення твердої фази, як для розтопів $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$, тобто цей процес відбувається швидше при вищій швидкості нагрівання (10 К/хв). При чому, аналогічно до стопів із нижчим вмістом MnTe, цей процес проходить з нижчим значенням енергії активації 709,8 кДж / моль ($V_{\text{н/о}} = 10 \text{ К / хв}$) порівняно з 894,5 кДж / моль ($V_{\text{н/о}} = 5 \text{ К / хв}$).

3.3.2. Особливості кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.70-x}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05$ та 0.10).

На рис. 3.25. наведені типові термограми топлення та кристалізації стопів $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (рис. 3.25 а, б), $\text{Cd}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (рис. 3.25 в, г) при максимальних та мінімальних температурах витримок ($V_{\text{н/о}} = 5 \text{ К/хв}$).

Очевидно, що значення температури згину базової лінії, які відповідають початку топлення досліджених стопів, практично не відрізняються. Тобто, підвищення концентрації ZnTe з 5 до 10 % практично не впливає на температуру початку топлення стопів.

Відповідно до графіків, представлених на рис. 3.26, обидва стопи $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ кристалізуються із переохолодженням при перегрівках їх розтопів на 15-16 К порівняно із температурою початку топлення стопів. Порівнюючи із нашими попередніми результатами для стопів

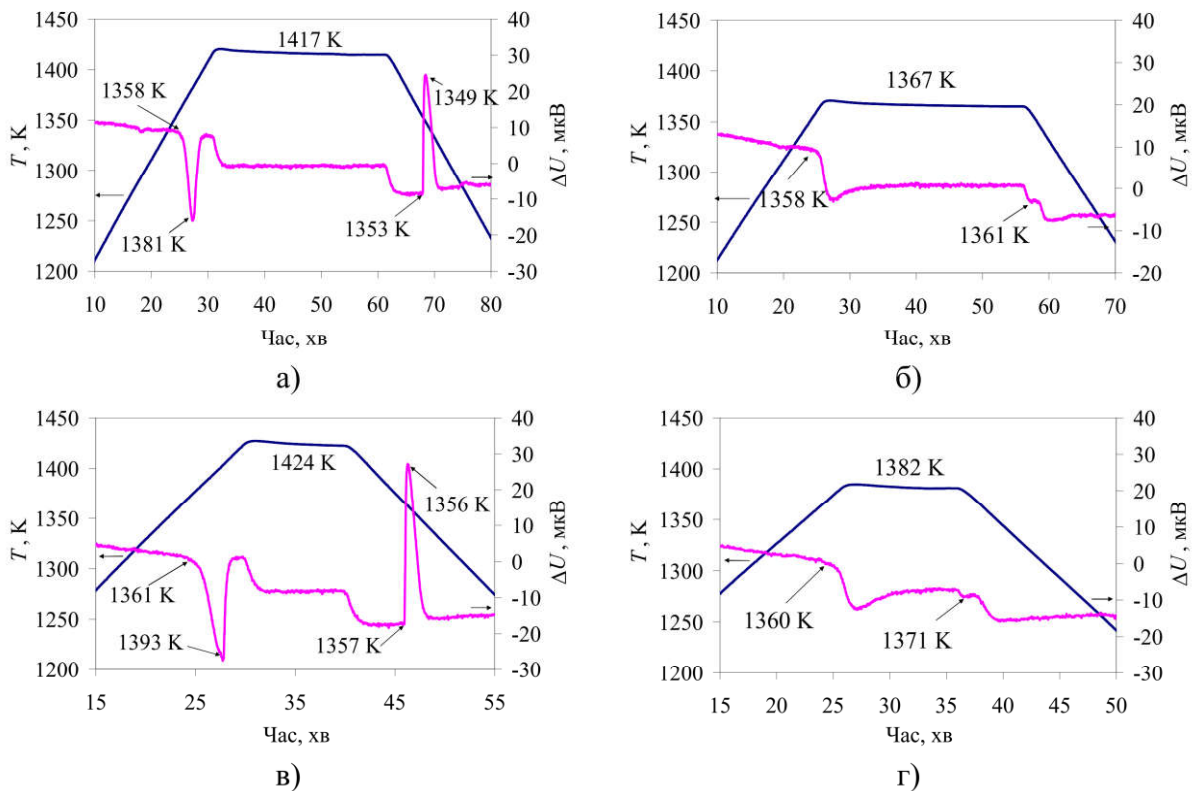


Рис. 3.25. Типові термограми топлення та кристалізації сполів $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а, б), $\text{Cd}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (в, г) за різних температур витримок ($V_{H/O} = 5 \text{ K/хв}$).

$\text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.80-x}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15), бачимо, що значення переохолодження сполів знижується зі збільшенням вмісту MnTe . Така тенденція також описана у наших попередніх роботах [73], [78].

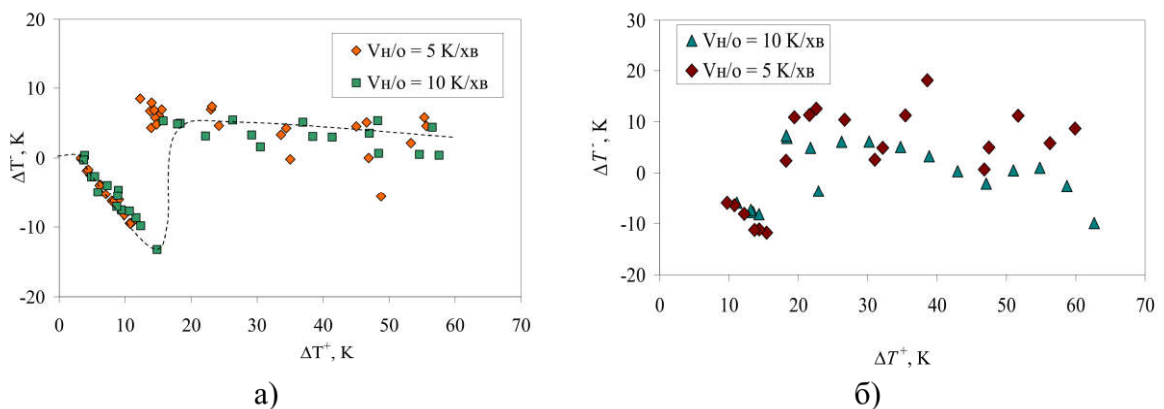


Рис. 3.26. Залежності переохолодження сполів $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (б) від їх перегрівів.

Із графіків залежності температури кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (рис. 3.27, а), $\text{Cd}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (рис. 3.27, б) та площі запису ефектів кристалізації цих розтопів від температури їх витримки можна

зробити висновок, що зміна концентрації ZnTe із 5 до 10 % не має суттєвого впливу на процес кристалізації розтопів.

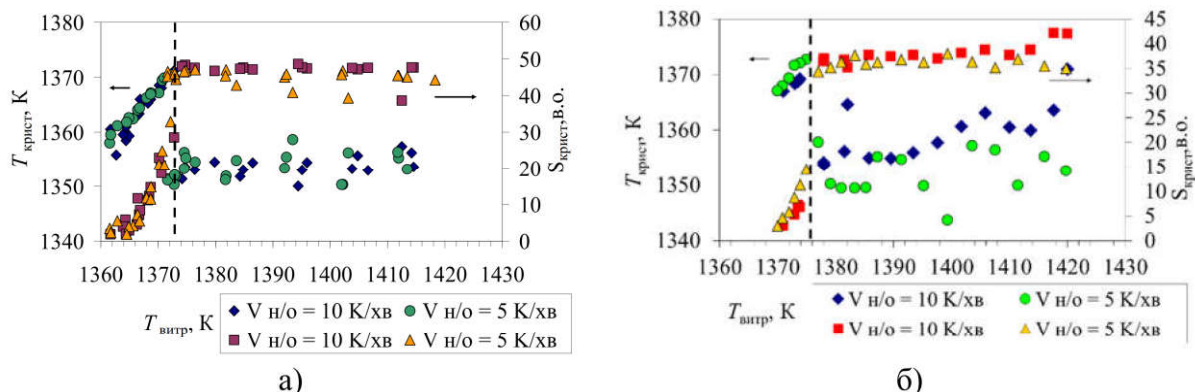


Рис. 3.27. Залежності температури кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (б) та площі запису ефектів кристалізації цих розтопів від температури витримки розтопів

Порівнюючи значення E_a для $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ із аналогічними даними, отриманими для процесу кристалізації в розтопі $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (рис. 3.21) (такий же вміст CdTe в стопі), спостерігаємо близькі значення величини енергії активації (рис.3.28). А це означає, що домінуючу роль у процесах кристалізації даних стопів відіграє структура на основі зв'язків CdTe [79].

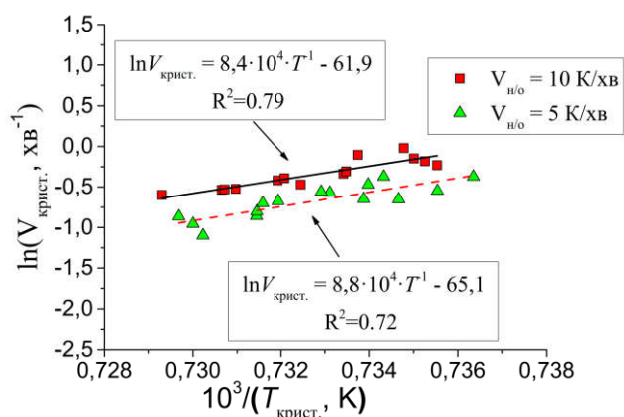


Рис. 3.28. Залежність логарифму швидкості кристалізації розтопу $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ від оберненої температури його кристалізації.

Отримавши відповідні числові значення із рівнянь, які зображені на рис. 3.21 та рис. 3.28 ($\ln V_{\text{крисст.},0}$ та E_a), можна побудувати залежність логарифма передекспоненційного множника від енергії активації процесу кристалізації

даних розтопів (рис. 3.29). Із даного графіка видно, що ці значення описуються лінійною залежністю, яка свідчить про компенсаційний ефект. Крім того, для

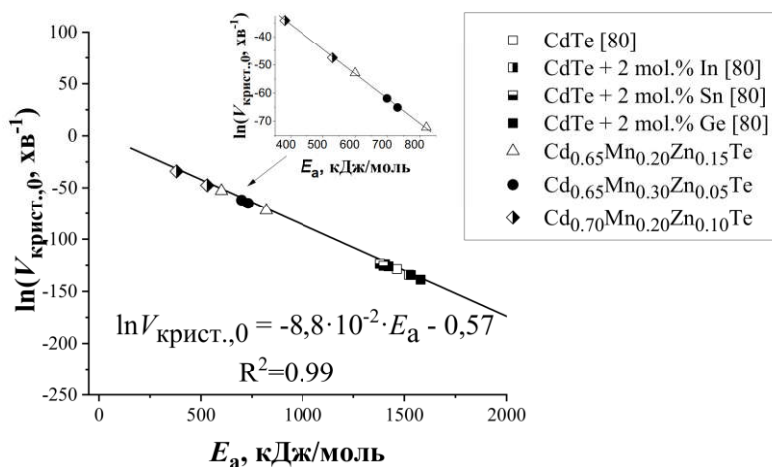


Рис. 3.29. Взаємозв'язок між передекспоненційним множником та енергією активації процесу кристалізації розтопів на основі CdTe.

порівняння на рис.3.29 приведені аналогічні дані для параметрів топлення чистого CdTe та слабо легovanого такими домішками: In, Ge, Sn [80]. Всі дані показують чіткий взаємозв'язок термодинамічних параметрів процесу топлення твердої фази на основі CdTe.

3.4. Концентраційні залежності параметрів топлення та кристалізації стопів системи CdTe–ZnTe–MnTe

Залежність зміни температур, що характеризують процеси топлення стопів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ від вмісту MnTe представлено на рис. 3.30. Перші такі концентраційні залежності описані нами для стопів $Cd_{0,95-x}Mn_xZn_{0,05}Te$ у роботі [73]. Кінетичні параметри топлення та кристалізації стопів складу $Cd_{0,85-x}Mn_xZn_{0,15}Te$ ($x=0.05 - 0.20$) досліджено у роботі [81].

Очевидно, що з підвищенням концентрації MnTe у вихідних стопах від 10 до 30 %, температура початку ефекту топлення стопів (солідус системи) має тенденцію до зниження від 1367 ± 1 К до 1358 ± 1 К (для $Cd_{0,95-x}Mn_xZn_{0,05}Te$, $x=0.05 - 0.30$) (рис.3.30 а), від 1363 ± 1 К до 1360 ± 1 К (для стопів $Cd_{0,90-x}Mn_xZn_{0,10}Te$, $x=0.10 - 0.30$) (рис.3.30 б), від 1378 ± 1 К до 1370 ± 1 К для

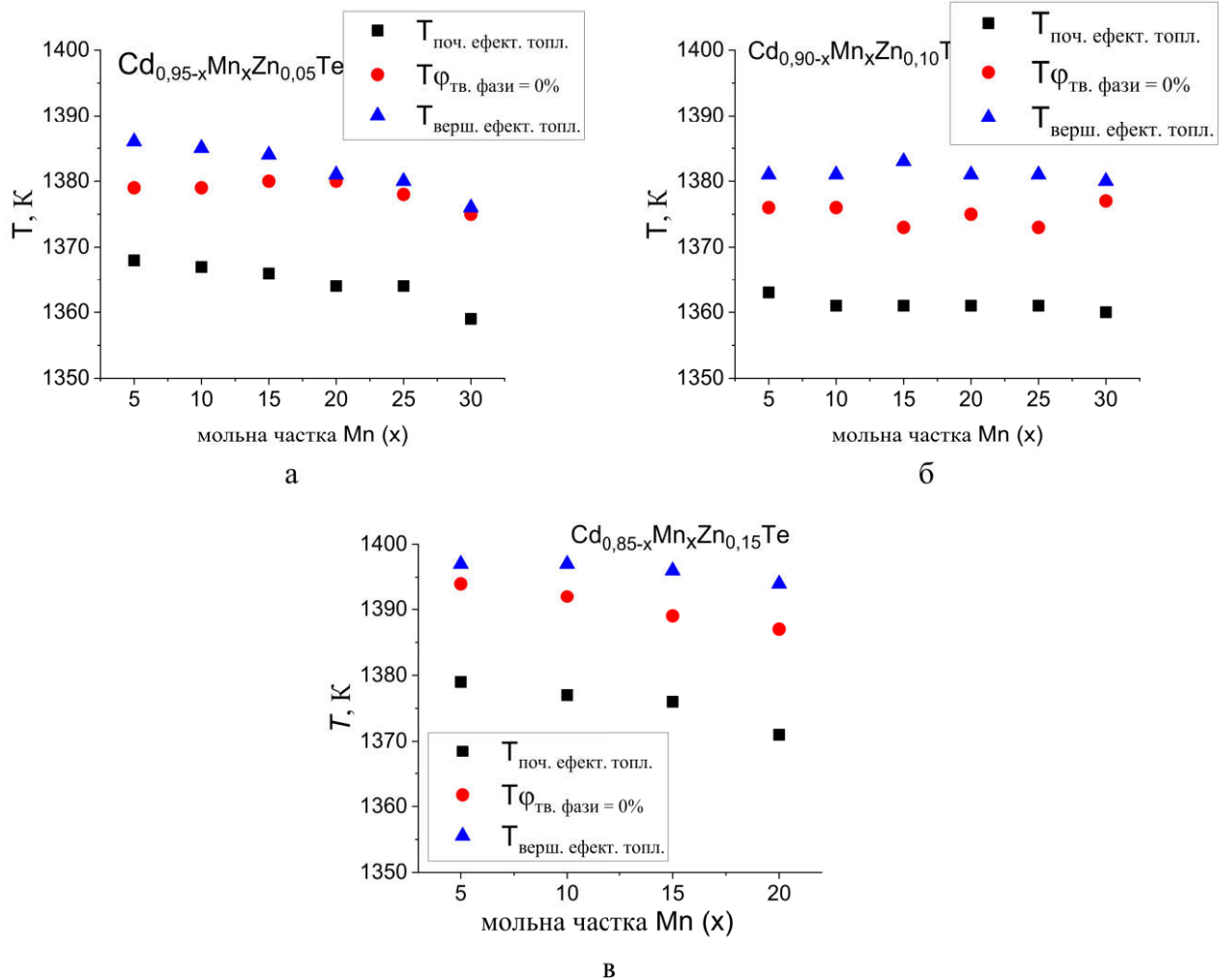


Рис. 3.30. Концентраційні залежності зміни температури початку ефекту топлення, температури вершини запису ефекту топлення та температури, за якої частка твердої фази рівна 0 для стопів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ від вмісту MnTe.

стопів $\text{Cd}_{0,85-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ ($x=0.05 - 0.20$) (рис.3.30 в). Значення температури завершення ефекту топлення, взяті із графіків $\phi_{\text{тв. фази}} - T_{\text{вигр.}}$, отримані після досягнення рівноваги тверда фаза – розтоп у результаті витримки розтопу за певної температури. Ці значення несуть більш достовірну інформацію про завершення процесу топлення, ніж температури вершини піка, оскільки останні отримані у результаті безперервного нагрівання зразка з певною швидкістю, що може не забезпечувати настання рівноваги між твердою фазою та розтопом. Доказом цього є те, що температури вершин записів ефектів топлення вищі за температури, за яких частка твердої фази дорівнює 0. Тому як температури лінії ліквідус можна запропонувати саме температури, за яких $\phi_{\text{тв. фази}} = 0$. Зі

збільшенням вмісту MnTe так само спостерігається тенденція до зниження температур $T_{\varphi_{\text{ТВ.фази}}} = 0$.

На рис. 3.31 порівняно концентраційні залежності температури початку ефекту топлення (солідус системи) та мінімальна температури витримки, при якій частка твердої фази рівна 0 ($T_{\varphi_{\text{ТВ.фази}}} = 0$, ліквідус системи) для стопів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ від вмісту MnTe (рис. 3.31 а) та ZnTe (рис. 3.31 б). Ці залежності показують, що температурний інтервал існування вказаних стопів у напіврідкому стані (тверда фаза – розтоп) складає 12-15 К. Аналогічно до топлення стопів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [60] солідус системи $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ має тенденцію до зниження із підвищенням концентрації MnTe. Проте, згідно опублікованих в роботі [60] положень ліній ліквідус та солідус в системі CdTe–MnTe температурний інтервал існування стопів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ у двофазному стані, очевидно, менший, ніж відповідний інтервал для стопів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x = 0 - 0,30$) з аналогічним вмістом MnTe (рис. 3.31 а).

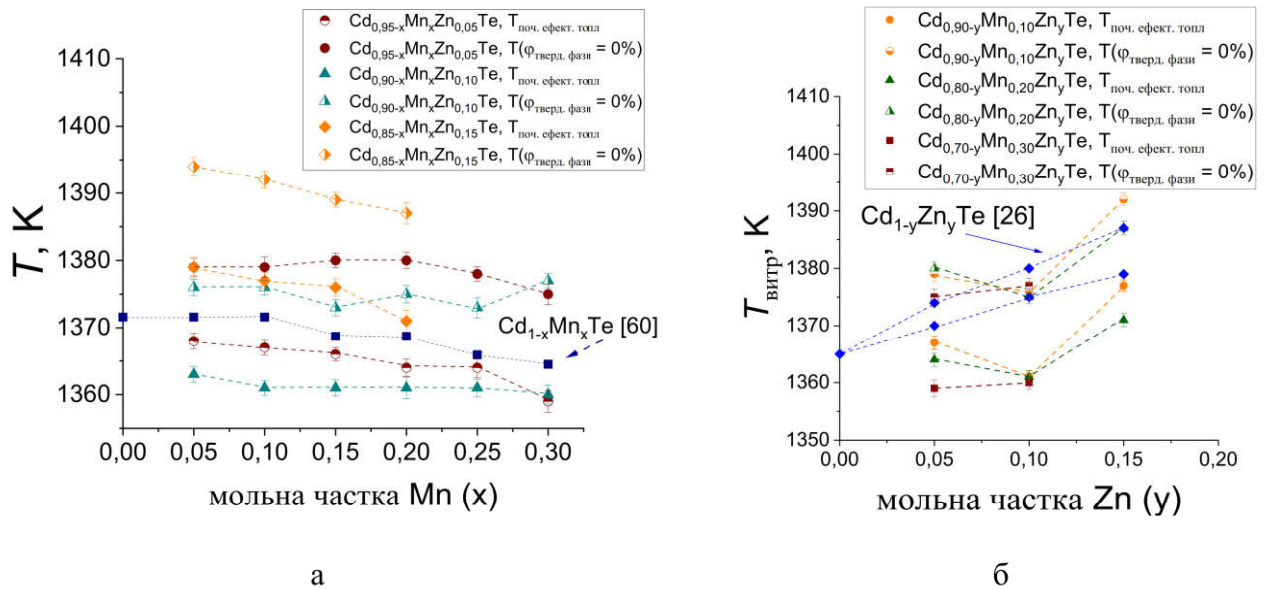


Рис. 3.31. Концентраційні залежності температури початку ефекту топлення (солідус системи) та температури витримки, при якій частка твердої фази рівна 0 (ліквідус системи), для стопів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ від вмісту MnTe (а) та ZnTe (б).

Збільшення вмісту ZnTe у четверних стопах $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ призводить до підвищення температури початку ефекту топлення досліджуваних зразків з

1358±1 К до 1375±1 К (рис.3.31 б). Порівнявши особливості топлення стопів потрійної системи $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [26] із отриманими даними для стопів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$, бачимо, що топлення четверних стопів відбувається в ширшому температурному інтервалі, ніж потрійних, при аналогічному вмісті ZnTe.

3.5. Висновки до розділу 3

1. З підвищенням концентрації MnTe у стопах від 10 до 30 %, температура початку ефекту топлення стопів (солідус системи) має тенденцію до зниження від 1367±1 К до 1358±1 К (для $Cd_{0,95-x}Mn_xZn_{0,05}Te$, $x=0.10 - 0.30$), від 1363±1 К до 1360±1 К (для стопів $Cd_{0,90-x}Mn_xZn_{0,10}Te$, $x=0.10 - 0.30$), від 1378±1 К до 1370±1 К для стопів $Cd_{0,85-x}Mn_xZn_{0,15}Te$ ($x=0.10 - 0.20$). Таку ж тенденцію до зниження з підвищенням концентрації MnTe має і ліквідус системи (мінімальна температура, за якої частка твердої фази дорівнює нулю).
2. Збільшення вмісту ZnTe у стопах призводить до підвищення температури початку ефекту топлення досліджуваних зразків з 1358±1 К до 1375±1 К. Температурний інтервал існування вказаних стопів у напіврідкому стані (тверда фаза – розтоп) складає 12-15 К.
3. Топлення твердої фази стопів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.10 - 0.30$, $y = 0.10 - 0.15$) характеризується двома відмінними механізмами, зміна яких має місце за певної критичної температури. Значення енергії активації процесу розчинення твердої фази у температурному інтервалі, при якому температури є нижчими за критичні температури, близькі до аналогічних значень для стопів системи CdTe-In, і при цьому відбувається розрив зв'язків з меншою енергією. Значення енергії активації для процесів розчинення твердої фази у вказаних стопах у високотемпературних інтервалах співмірні до аналогічних значень для чистого CdTe. При цьому механізм фрагментації твердої фази (кластерів) переходить у процес розчинення кластерів із поверхні, і цей процес потребує більше енергії.

4. Значення енергії активації процесу кристалізації розтопів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x = 0.20 - 0.30$, $y = 0.05 - 0.15$), отриманих із температурних залежностей швидкості кристалізації вказаних розтопів, складають 380 - 820 кДж/моль. Ці значення лягають на одну лінію із аналогічними значеннями для чистого CdTe та CdTe-In. Скоріше за все, домінуючу роль у процесах кристалізації розтопів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x = 0.20 - 0.30$, $y = 0.05 - 0.15$) відіграють структурні фрагменти на основі CdTe.
5. Лінійна залежність логарифма передекспоненційного множника від енергії активації процесу розчинення твердої фази для стопів стопів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.10 - 0.30$, $y = 0.10 - 0.15$) та лінійна залежність логарифма передекспоненційного множника від енергії активації процесу кристалізації вказаних розтопів свідчать про компенсаційний ефект.

РОЗДІЛ 4

ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe–ZnTe–MnTe

4.1. Особливості кристалічної структури вирощених злитків

$Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x = 0,05-0,30$, $y = 0,05-0,15$)

Монокристалічні злитки $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x = 0,05-0,30$, $y = 0,05-0,15$) отримували за допомогою двоступеневого процесу: із попередньо синтезованих стопів (у якості вихідних матеріалів були чисті елементарні Cd, Mn, Zn та Te) вертикальним методом Бріджмена були вирощені кристали. У результаті роботи отримано 9 злитків різного стехіометричного складу (таблиця 4.1). Варто зазначити, що не всі злитки є монокристалічним. При чому, структурна досконалість кристалів знижується із зростанням вмісту ZnTe. Адже процес вирощування злитків із 15% ZnTe потребує вищих температур витримки розтопу ($T_{\text{топл}}(\text{ZnTe}) = 1568 \pm 1$ K). Особливості росту і властивості кристалів із 15% вмістом ZnTe описані нами у роботі [77].

Таблиця 4.1.

Склад та параметри росту кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$

Злиток	маса, г	Температура росту, К (низ ампули)	Швидкість росту, мм/год
$Cd_{0.90}Mn_{0.05}Zn_{0.05}Te$	39	1399	2,77
$Cd_{0.85}Mn_{0.10}Zn_{0.05}Te$	39	1401	2,77
$Cd_{0.75}Mn_{0.20}Zn_{0.05}Te$	39	1397	2,85
$Cd_{0.65}Mn_{0.30}Zn_{0.05}Te$	39	1399	2,8
$Cd_{0.80}Mn_{0.10}Zn_{0.10}Te$	38	1405	2,83
$Cd_{0.70}Mn_{0.20}Zn_{0.10}Te$	38	1424	2,78
$Cd_{0.60}Mn_{0.30}Zn_{0.10}Te$	39	1411	2,73
$Cd_{0.75}Mn_{0.10}Zn_{0.15}Te$	39	1411	2,80
$Cd_{0.65}Mn_{0.20}Zn_{0.15}Te$	38	1417	2,77

Що ж стосується зовнішнього вигляду вирощених кристалів, є певні відмінності, які не залежали від особливостей процесу їх вирощування. У той час, як поверхня одних кристалів була гладкою і однорідною, інші характеризувалися наявністю заглиблень та пор, причому пори поширювалися і

вглиб кристалів. Також деякі отримані кристали мали достатньо великі заглиблення у верхній частині злитку. Скоріше за все, дані дефекти у зовнішній структурі злитків могли бути спричинені контактом вмісту ампули із недостатньо прографітованими стінками ампули.

При розрізанні вирощених полікристалічних злитків на шайби спостерігалася велика кількість блоків, зокрема на початку росту кристала (рис. 4.1.). Ймовірно, що причиною їх утворення була наявність декількох центрів кристалізації в процесі росту. У напрямку росту кількість блоків у злитках зменшувалася. Що ж до монокристалічних злитків, то їх структура та однорідність зберігалися вздовж всього кристала. Таким чином, можемо припустити, що вищі температури росту забезпечують кращу гомогенізацію полікристалічного матеріалу і, як результат, хорошу якість кристалу [82].

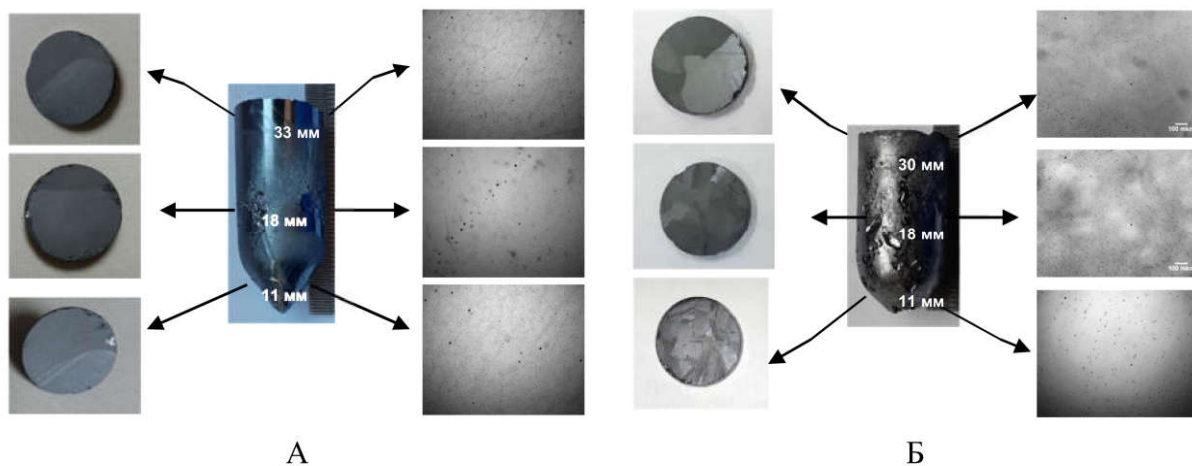


Рис. 4.1. Фото вирощених злитків $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (б).

Цікавим є також те, що наявність двійників спостерігається не у всіх вирощених злитках. Лише монокристали складу $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x = 0.20, 0.30$ та $y = 0.05, 0.10$) містили велику кількість двійників по всій довжині злитку (рис. 4.2). Примітно, що наші результати узгоджуються із описаними раніше дослідженнями морфології і кристалічності двійників у кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при $x=0.2$ [83], [84] та кристалах із $x = 0.2$ та 0.35 у [85]. Таким чином, впливає, що незначна кількість 0,05 та 0,10 мол. % Zn не впливає на утворення двійників у процесі росту кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x = 0.20, 0.30$ та $y = 0.05, 0.10$) [86].

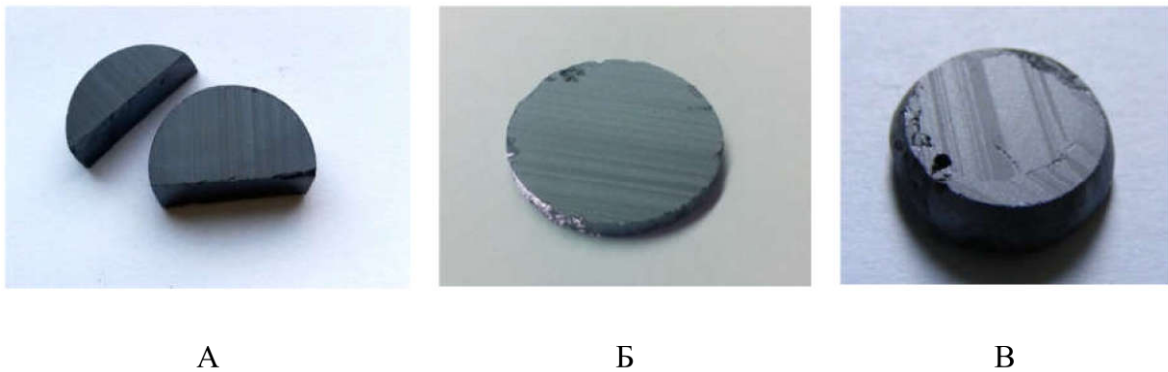


Рис. 4.2. Фото шайб вирощених злитків із наявними двійниками: $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (б), $\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (в)

4.2. Дослідження вкраплень на основі Te та Cd в кристалах

$\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x = 0,05-0,30$, $y = 0,05-0,15$)

У всіх вирощених злитках спостерігалася наявність меншої чи більшої кількості вкраплень, які то зосереджувалися у певних місцях зразків, то були рівномірно розподілені по всій площині кристалів. З наведених типових ІЧ зображень (рис. 4.3) видно, що у зразках кристала $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ присутні включення сферичної форми малих розмірів (до 20 мкм), що випадковим чином розподілені по площині кристала. Проте деякі включення демонструють тенденцію до упорядкування в квазіпаралельних лініях та вздовж лінії росту, що може бути спричинене бічним механізмом у процесі росту кристалів. Що ж до зображень на рис. 4.3 в, г, можна спостерігати паралельні лінії двійників, в яких сконцентрована велика кількість включень. Оскільки дані включення непрозорі в інфрачервоній області, тому можна вважати, що вони являють собою фазу телуру.

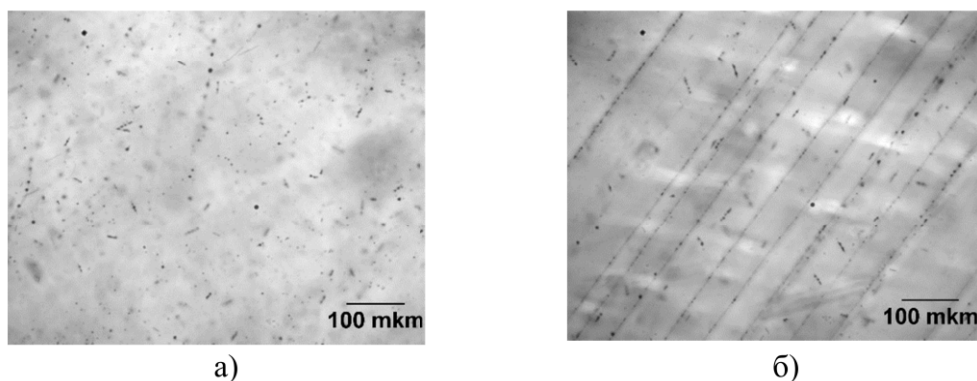


Рис. 4.3. ІЧ-знімки зразка $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$: а - перпендикулярно до площини росту, б – вздовж двійникові смуг.

Примітно, що у кристалах із 15 % ZnTe наявні переважно дрібні включення розміром 5-10 мкм, зокрема для злитку $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ (рис. 4.4.(а)). При чому кількість включень в середній частині злитку ($g=0,5$) більша, ніж у верхній його частині, і розподілені вони рівномірно по всій площині кристалу.

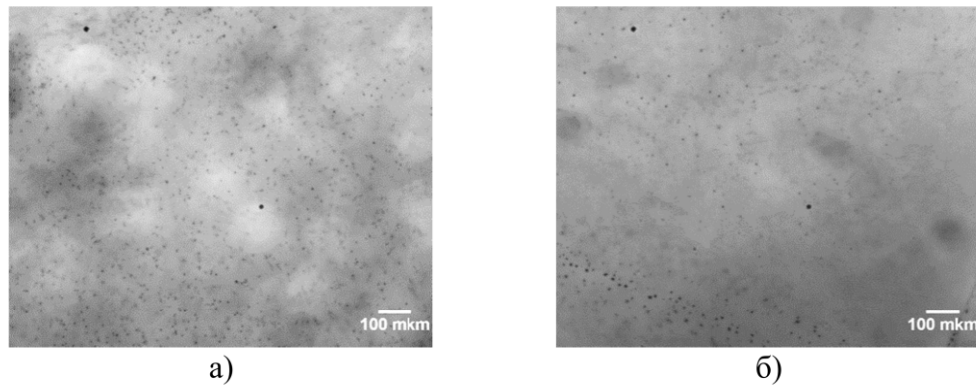


Рис. 4.4. ІЧ фотографії зразка $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$: $g=0,5$ (а), $g=0,8$ (б).

Таким чином, наявність мікрочаплень другої фази у вирощених кристалах не відрізнялася від таких вкраплень у кристалах CdTe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [34], [36], [38]. Лише один злиток $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ характеризувався присутністю включень особливої форми – форми зірочок (рис.4.5). Ймовірно, це включення Cd, які також спостерігали автори [40], [64]. Проаналізувавши термічні параметри росту, нами не було виявлено ніяких відмінних особливостей процесу росту даного монокристала. Скоріше за все ця особливість утворювати дефекти такої форми можна пояснити надлишковою кількістю Cd у вихідному стопі.

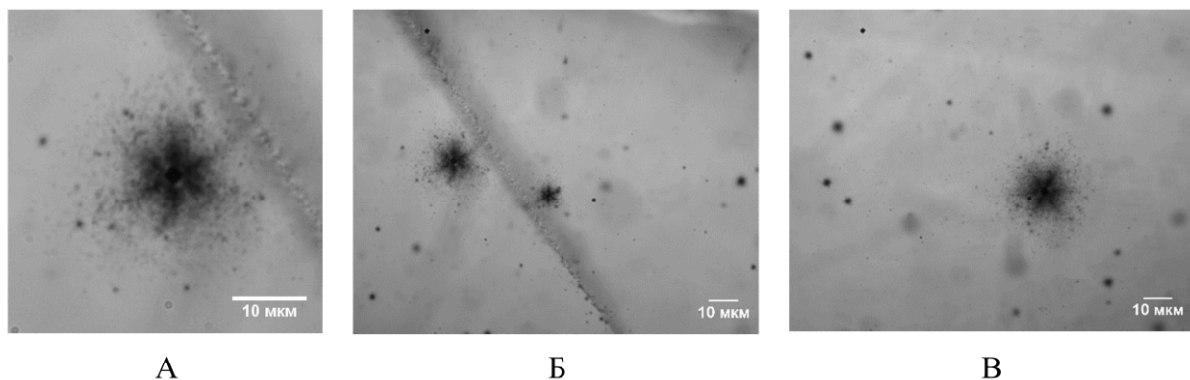


Рис. 4.5. Включення Кадмію у кристалі $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$, $g=0,6$.

Не менш інформативним способом визначення діаметру і кількості включень у кристалах є 3D-моделювання. Завдяки програмному забезпеченню ми змогли побудувати 3D-модель включень другої фази вирошених злитків. Для прикладу розглянемо дефектну структуру кристалів $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$. Як бачимо з рис. 4.6 а, включення на основі Телуру розподілені хаотично по всій площині зразка кристала $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$, що ж до рис. 4.6 в, наявні включення розташовуються вздовж росту злитка $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ по ходу двійникових смуг.

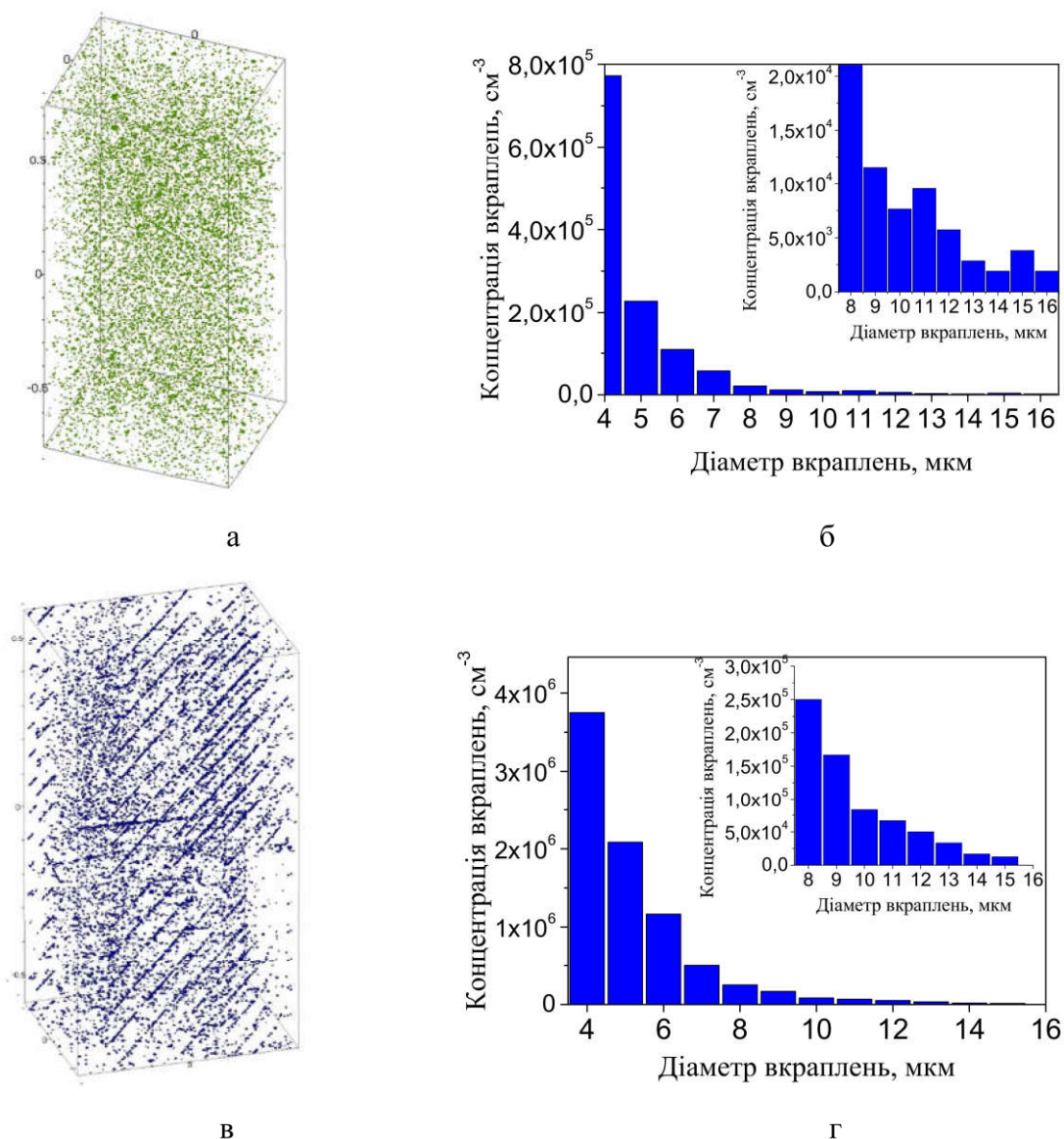


Рис. 4.6. Тривимірна модель розподілу вкрапель другої фази (а,в) та діаграма розподілу за розмірами мікрівкрапель другої фази (б,г) в об'ємі кристалів $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (а,б) та $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (в,г) із $g=0,5$.

Гістограми на рис. 4.6 б, г демонструють те, що концентрація включень невеликого діаметра 4-9 мкм є найбільшою ($8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$), а концентрація включень більшого діаметра є незначною.

4.3. Рентгеноструктурні дослідження вирощених кристалів

$\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x = 0,05-0,30$, $y = 0,05-0,15$).

Рентгеноструктурний аналіз стопів системи CdTe-ZnTe-MnTe з 5-30 % вмістом Mn та 5-15% вмістом Zn дав можливість визначити сталу ґратки вирощених злитків. Рис. 4.7 ілюструє дифрактограми синтезованих стопів системи CdTe-ZnTe-MnTe . Як бачимо, підтверджені піки (111), (220), (311), (400), (331), (422), (333), (440) вказують на те, що дані кристали мають кубічну кристалічну структуру з просторовою групою F-43m (структура цинкової обманки) (дані ICDD основані на PDF 03-065-8866). Крім того, при збільшенні

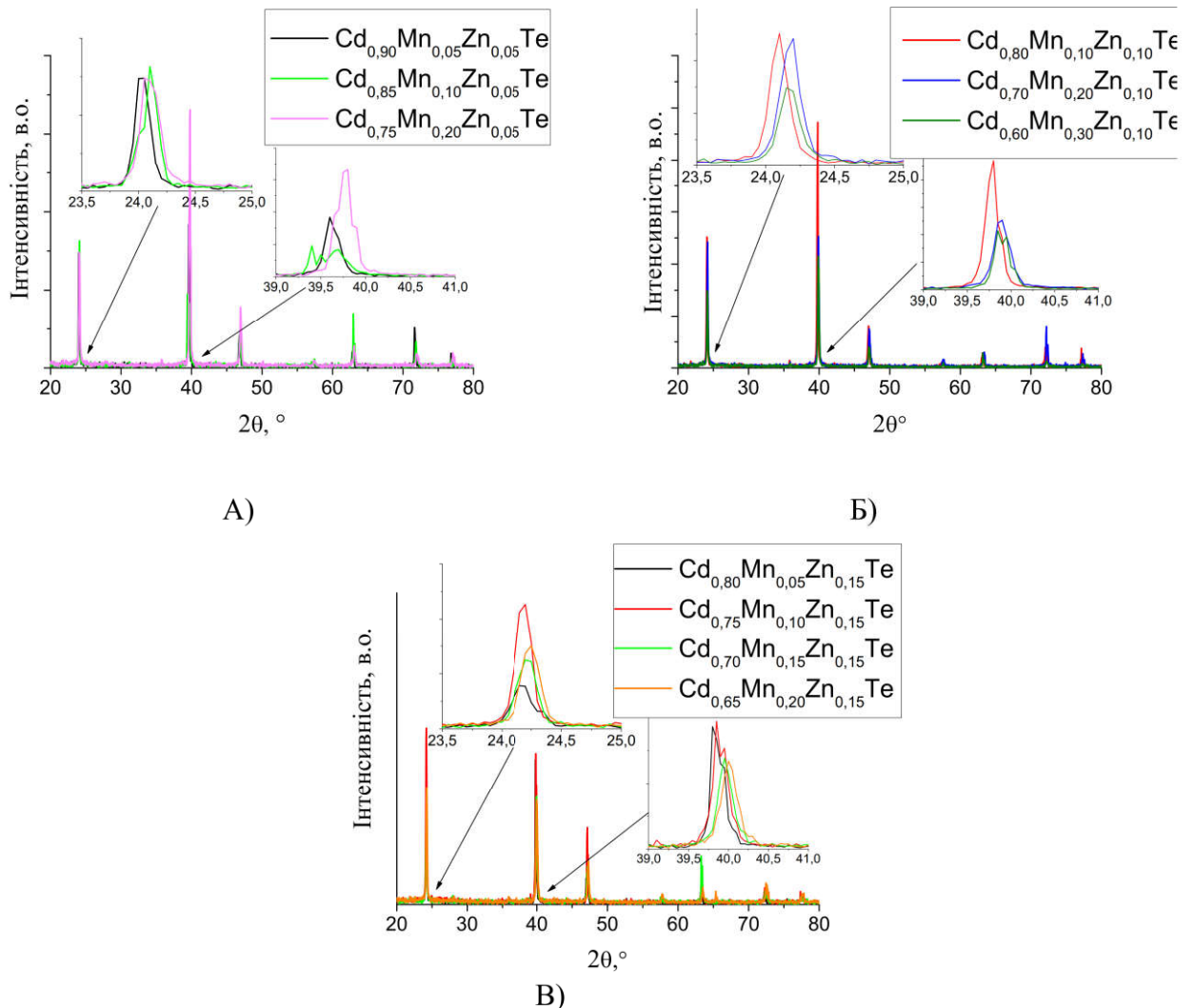


Рис. 4.7. Рентгенівські дифрактограми досліджуваних стопів системи CdTe-ZnTe-MnTe

концентрації Mn та Zn спостерігаємо зміщення кута Бреґга в сторону вищих значень, що пов'язано із зміною величини сталої ґратки, тобто відбувається зменшення величини сталої ґратки із збільшенням концентрації Mn та Zn. Це відбувається через те, що атоми Zn і Mn, заміщуючи атоми Cd в монокристалах CdTe, мають менший ковалентний радіус (Zn (122 пм) та Mn (132,6 пм)), ніж атоми Cd (140,5 пм) [63]. Крім того, молярне співвідношення елементів у монокристалах $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ змінюється таким чином, що із збільшенням значень x та y , кількість Cd зменшується.

За формулою Вульфа-Бреґга:

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda, \quad (4.1)$$

де λ – довжина хвилі, $CuK_\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$; n – порядок відбиття, для першого порядку $n = 1$; d – міжплощинна відстань атомних площин з індексами hkl . Маючи значення кута θ , можемо знайти міжплощинну відстань за формулою:

$$d = n \cdot \lambda / 2 \cdot \sin(\theta) \quad (4.2)$$

Із формули:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (4.3)$$

знаходимо величину сталої ґратки:

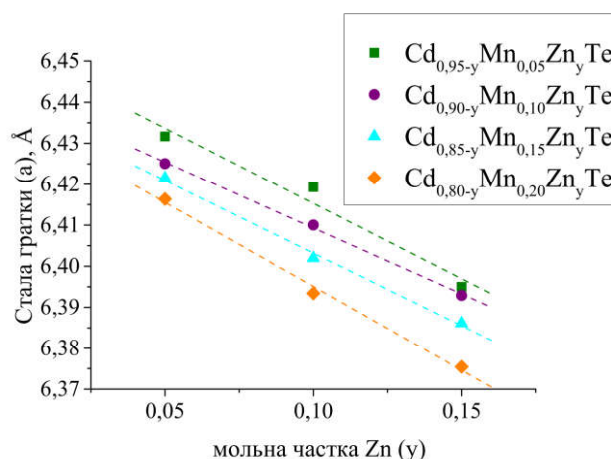
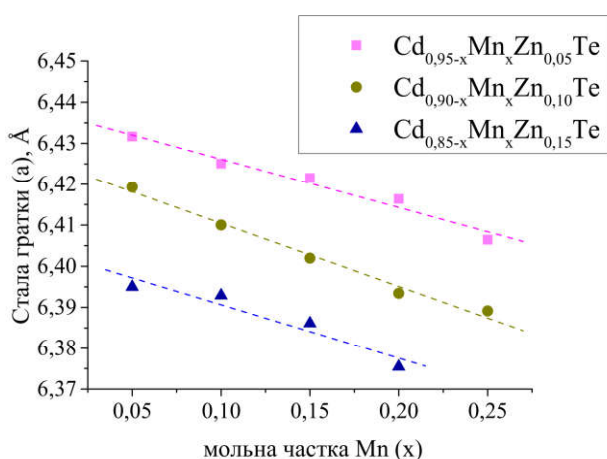
$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.4)$$

Всі отримані дані занесено до таблиці 4.2.

На основі отриманих даних побудовано залежності сталої ґратки кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ від вмісту Mn та Zn (рис. 4.3). Очевидно, що значення сталої ґратки досліджуваних злитків лінійно зменшується від 6,4316 Å до 6,3754 Å зі збільшенням концентрації Mn (рис. 4.3 а) та Zn (рис. 4.3 б). Аналогічна ситуація спостерігається для кристалів Cd(Mn)Te та Cd(Zn)Te при збільшенні концентрації MnTe та ZnTe відповідно [41], [62]. Тобто, це ще раз підтверджує той факт, що атоми Mn та Zn заміщують атоми Cd у вузлах кристалічної решітки.

Стала ґратки кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ різного складу

Злиток	Параметр комірки, Å	Злиток	Параметр комірки, Å
$\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	6,431(6)	$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.15}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$	6,401(9)
$\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	6,425(1)	$\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$	6,393(4)
$\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	6,421(5)	$\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$	6,389(1)
$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	6,416(3)	$\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.05}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$	6,394(9)
$\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.25}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	6,406(4)	$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$	6,392(8)
$\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$	6,419(2)	$\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.15}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$	6,386(1)
$\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$	6,410(1)	$\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$	6,375(4)



А)

Б)

Рис. 4.3. Графіки залежності сталої ґратки кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ від вмісту MnTe (а) та ZnTe (б).

Отримані рівняння для пунктирних ліній:

$$\begin{aligned}
 a &= 6.4379 - 0.1182 \cdot x \quad \text{для } \text{Cd}_{0.95-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.05}\text{Te}, & a &= 6.4520 - 0.3669 \cdot y \quad \text{для } \text{Cd}_{0.95-y}\text{Mn}_{0.05}\text{Zn}_y\text{Te}, \\
 a &= 6.4258 - 0.1537 \cdot x \quad \text{для } \text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.10}\text{Te}, & a &= 6.4415 - 0.3213 \cdot y \quad \text{для } \text{Cd}_{0.90-y}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_y\text{Te}, \\
 a &= 6.4037 - 0.1308 \cdot x \quad \text{для } \text{Cd}_{0.85-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.15}\text{Te}, & a &= 6.4386 - 0.3538 \cdot y \quad \text{для } \text{Cd}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Zn}_y\text{Te}, \\
 \text{де } a &\text{ – стала ґратки, } x \text{ – мольна частка Mn.} & a &= 6.4360 - 0.4093 \cdot y \quad \text{для } \text{Cd}_{0.80-y}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_y\text{Te}, \\
 & & \text{де } a &\text{ – стала ґратки, } y \text{ – мольна частка Zn.}
 \end{aligned}$$

При порівнянні отриманої дифрактограми стопу $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ із літературними даними [69] – дифрактограмами кристалів $\text{Cd}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$ та

$\text{Cd}_{0,60}\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$, бачимо, що максимуми на отриманих нами дифрактограмах та літературні дані добре узгоджуються між собою (рис. 4.4 а). Це свідчить про однакову кристалічну структуру злитків, що порівнюються.

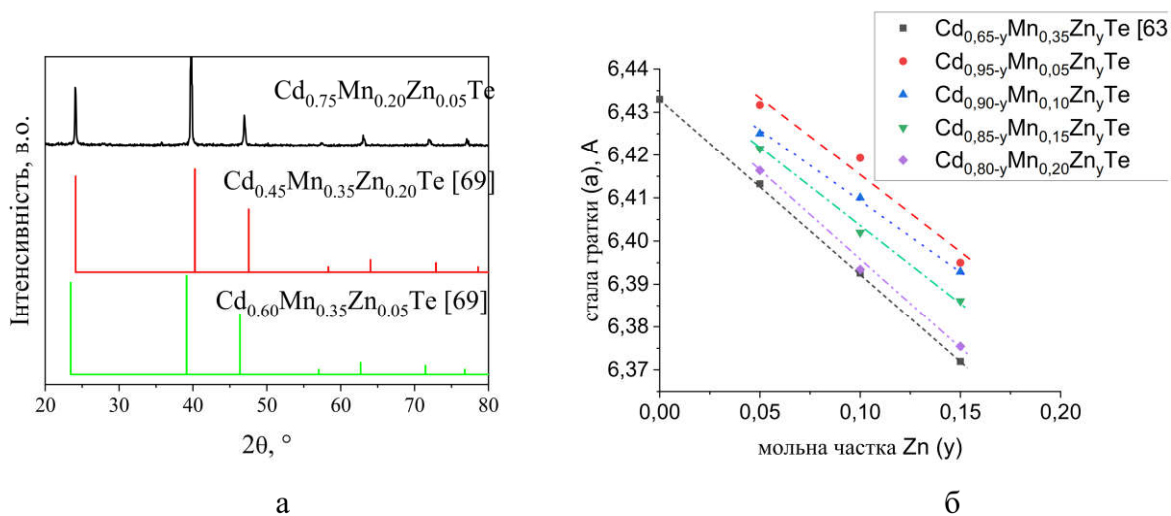


Рис. 4.4. Рентгенівські дифрактограми досліджуваного ступу $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ та кристалів $\text{Cd}_{0,45}\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_{0,20}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,60}\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$, відомі з літературних даних [69] (а), порівняльний графік залежності сталої ґратки для кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ від вмісту ZnTe із літературними даними для $\text{Cd}_{0,65-y}\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_y\text{Te}$ [63] (б).

Що ж до порівняльного графіку залежності сталої ґратки для кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ від вмісту ZnTe із літературними даними для $\text{Cd}_{0,65-y}\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_y\text{Te}$ [63], який представлений на рис. 4.4 б, бачимо схожу тенденцію із результатами корейських вчених.

4.4. Вивчення якісного та кількісного складу вирощених злитків

4.4.1. Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії

Для дослідження якісного та кількісного складу вирощених кристалів було проведено їх дослідження методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. У результаті проведеного аналізу зразків злитків $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ отримано EDX фото, представлені на рис.4.5. Дані фото представляють морфологічну картину вирощених кристалів. Як бачимо, всі елементи розподілені рівномірно по всьому злитку.

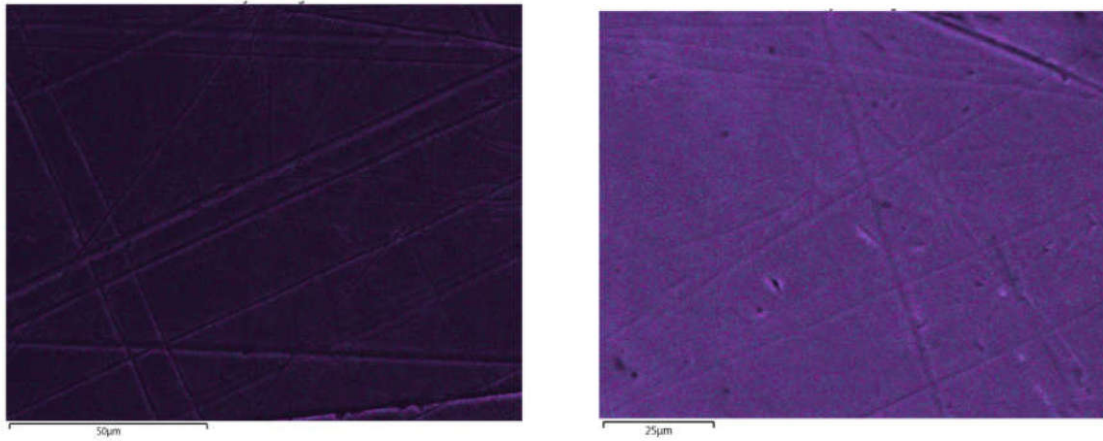


Рис. 4.5. SEM-EDX фото зразків злитків $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ ($g = 0,5$) (а) та $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ ($g = 0,65$) (б).

EDX спектри зразків злитків $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ ($g = 0,5$) (а) та $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ ($g = 0,65$) (б) зображені на рис. 4.6. Із отриманих спектрів бачимо наявність крім наших вихідних речовин, ще наявність Si, O, C та N у незначній кількості.

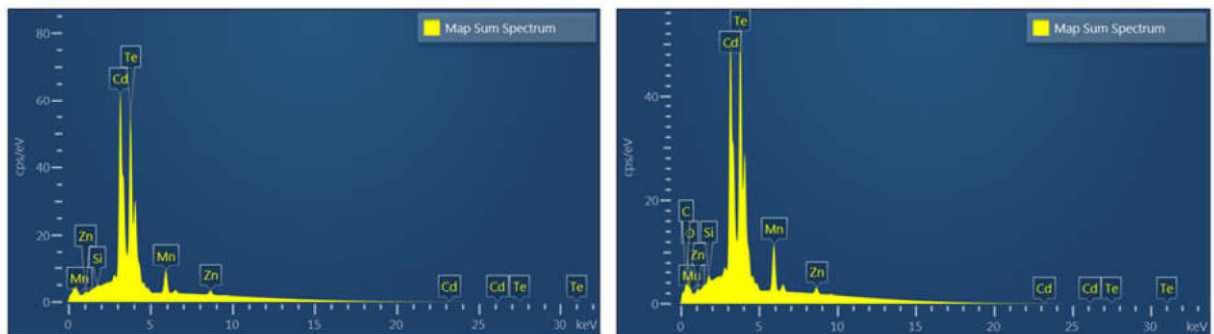


Рис. 4.6. EDX – спектри зразків злитків $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ ($g = 0,5$) (а) та $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ ($g = 0,65$) (б).

Всі отримані дані масового вмісту елементів у досліджуваних кристалах зведені у Таблицю 3.2.3. Як бачимо, для злитку $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ концентрація Mn збільшується від початку до кінця злитку, а концентрація Zn навпаки – знижується. Що ж до іншого кристала $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ – концентрації Mn і Zn знижуються від початку і до кінця росту злитку для обох елементів.

Таблиця 4.3.

Склад кристалів $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ згідно даних EDX

Злиток	g	Масовий вміст елементів, %							
		Te	Cd	Mn	Zn	Si	O	C	N
$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.25	54.8	38.1	4.54	1.89	0.69	-	-	-
$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.50	54.7	38.4	4.86	1.45	0.2	-	-	-
$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.90	57	33.6	8.83	0.56	-	-	-	-
$\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.30	56.6	34.4	7.15	1.9	-	-	-	-
$\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.65	53.4	32.6	7.09	1.56	0.58	1.71	3.13	-
$\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.75	49.5	30.3	6.69	1.37	0.94	3.29	5.12	2.84

Для більш репрезентативного вигляду було розраховано мольне співвідношення між компонентами вирощених кристалів. Як бачимо з Табл.4.4, досліджені зразки характеризуються рівномірним розподілом елементів по всій довжині злитків. Виключенням є лише зразок $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ ($g=0.9$), в якому концентрація Mn є вищою, ніж теоретично розрахована, що може бути пов'язано точковою локалізацією Mn в кінці злитку біля стінки ампули, в результаті чого знижується концентрація Cd та Zn.

Таблиця 4.4.

Мольне співвідношення між компонентами у кристалах $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ згідно даних EDX

Злиток	g	Мольне співвідношення між компонентами			
		Cd	Mn	Zn	Te
$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.25	0,79	0,19	0,06	1,00
$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.50	0,79	0,20	0,05	0,99
$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.90	0,70	0,37	0,02	1,04
$\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.30	0,71	0,30	0,06	1,03
$\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.65	0,67	0,30	0,05	0,97
$\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.75	0,62	0,28	0,05	0,90

4.4.2. Рентгенофлуоресцентний метод аналізу

У результаті проведеного рентгенофлуоресцентного аналізу були отримані типові XRF – спектри для кристалів $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (рис.4.7), $\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$.



Рис. 4.7. Типовий XRF - спектр зразка $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ ($g = 0,4$)

Після обробки даних спектрів за допомогою спеціальної калібрувальної програми вивчено кількісний склад досліджуваних зразків (Табл.4.5).

Таблиця 4.5

Вміст Мангану та Цинку в кристалах $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ згідно даних XRF

Злиток	g	вміст елементів, мольні частки	
		Mn	Zn
$\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.5	0,060	0,064
		0,060	0,064
$\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.6	0,109	0,057
		0,118	0,054
$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	0.5	0,225	0,047
		0,220	0,054
$\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$	0.4	0,107	0,136
		0,104	0,139
$\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$	0.6	0,215	0,104
		0,216	0,099
$\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$	0.5	0,222	0,151
		0,226	0,161

Мольні співвідношення елементів Mn та Zn, розраховані із отриманих значень у Табл.4.5, порівнюємо із теоретичними даними у Табл.4.6. Порівняння показує, що в межах похибки експериментальні дані добре узгоджуються і теоретично підрахованими. Деяка невідповідність експериментальних даних теоретичним може бути пов'язана із нерівномірним розподілом як Mn, так і Zn вдовж злитку в процесі росту кристала, та взаємним впливом цих компонентів на характер такого розподілу.

Таблиця 4.6

Мольне співвідношення Мангану та Цинку в кристалах $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ згідно даних XRF

Злиток	g	Номер виміру	Мольне співвідношення Mn:Zn	
			теоретичне	експериментальне
$Cd_{0.90}Mn_{0.05}Zn_{0.05}Te$	0.5	1	1:1	0,94:1
		2	1:1	0,94:1
$Cd_{0.85}Mn_{0.10}Zn_{0.05}Te$	0.6	1	2:1	1,91:1
		2	2:1	2,19:1
$Cd_{0.75}Mn_{0.20}Zn_{0.05}Te$	0.5	1	4:1	4,79:1
		2	4:1	4,07:1
$Cd_{0.80}Mn_{0.10}Zn_{0.10}Te$	0.4	1	1:1	0,79:1
		2	1:1	0,75:1
$Cd_{0.70}Mn_{0.20}Zn_{0.10}Te$	0.6	1	2:1	2,07:1
		2	2:1	2,18:1
$Cd_{0.65}Mn_{0.20}Zn_{0.15}Te$	0.5	1	4:3	4,41:3
		2	4:3	4,21:3

4.5. Дослідження впливу Mn та Zn на значення величини забороненої зони отриманих кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x = 0,05-0,30$, $y = 0,05-0,15$)

Після проведення оптичних вимірювань зразків вирощених кристалів, нами було визначено значення пропускання та величини ширини забороненої

зони досліджуваних злитків. Як видно із рис. 4.8, значення пропускання для кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x = 0,10 - 0,30$, $y = 0,05 - 0,15$) практично співпадає і дорівнює 45-65 %. Тобто, всі ці злитки мають хорошу кристалічну структуру (великі монокристалічні ділянки) і невелику кількість включень другої фази.

Із наведених спектрів пропускання спостерігаємо, що величина ширини забороненої зони зростає із збільшенням вмісту MnTe [86] та ZnTe . У таблиці 4.7 приведені значення ширини забороненої зони для всіх вирощених злитків $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$.

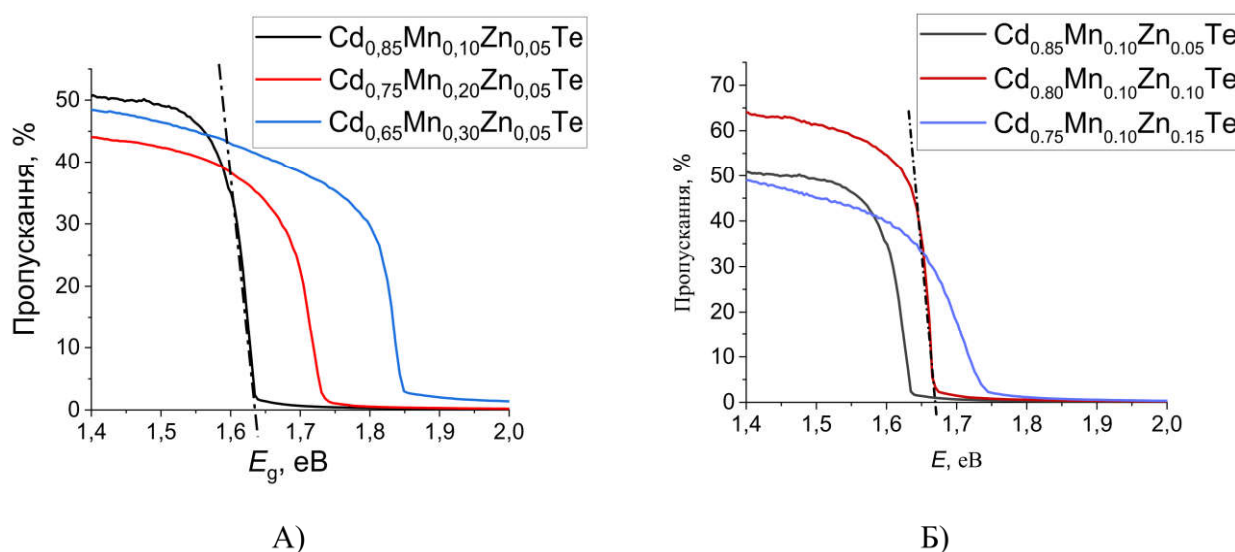


Рис. 4.8. Спектри пропускання зразків вирощених злитків $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$

Таблиця 4.7.

Значення оптичної ширини забороненої зони для злитків $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$.

Злиток	E_g , eV
$\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	1,63
$\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	1,64
$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	1,74
$\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	1,85
$\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$	1,67
$\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$	1,78
$\text{Cd}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$	1,89
$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$	1,73
$\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$	1,84

Побудувавши графіки залежностей величини ширини забороненої зони для вирощених кристалів від вмісту MnTe (рис. 4.9, а) та ZnTe (рис. 4.9, б), ми отримали лінійні залежності з різними кутами нахилу ліній для обох випадків. Як бачимо, зміна концентрації Mn має значніший вплив на значення величини забороненої зони, ніж аналогічна зміна концентрації Zn.

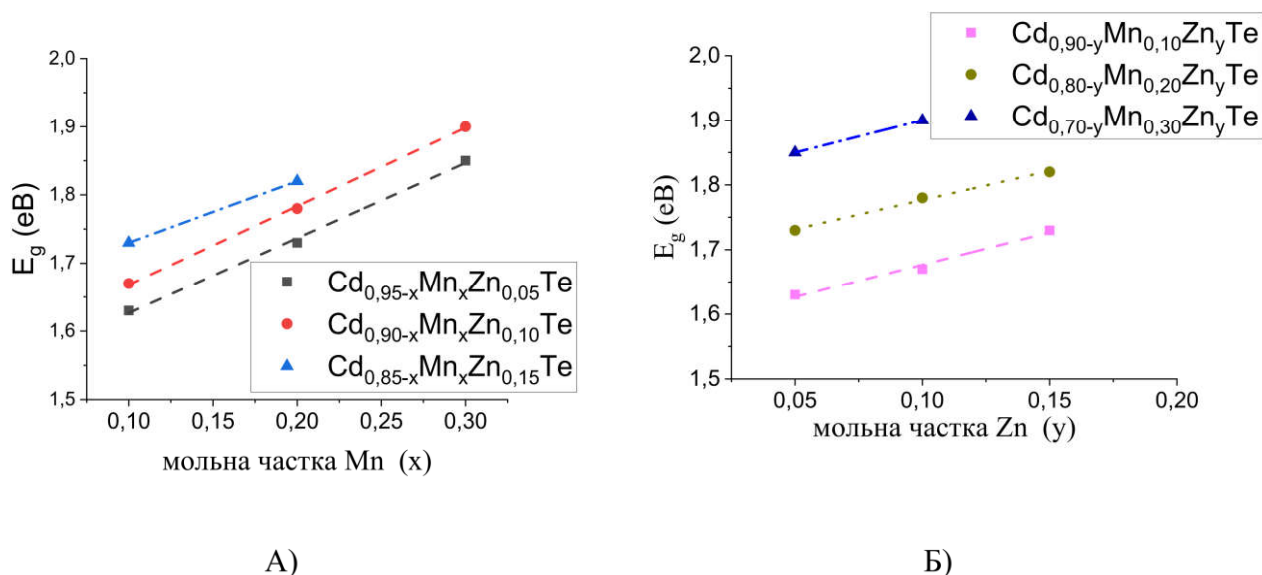


Рис. 4.9. Графіки залежності величини забороненої зони вирощених злитків $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ від вмісту MnTe (а) та ZnTe (б)

Отримані рівняння для пунктирних ліній:

$$E_g = 1.1 \cdot x + 1.52 \quad \text{для } \text{Cd}_{0.95-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.05}\text{Te},$$

$$E_g = 1.15 \cdot x + 1.55 \quad \text{для } \text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.10}\text{Te},$$

$$E_g = 0.9 \cdot x + 1.64 \quad \text{для } \text{Cd}_{0.85-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.15}\text{Te},$$

де E_g – ширина забороненої зони, x – мольна частка Mn.

$$E_g = y + 1.58 \quad \text{для } \text{Cd}_{0.90-y}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_y\text{Te},$$

$$E_g = 0.9 \cdot y + 1.68 \quad \text{для } \text{Cd}_{0.80-y}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_y\text{Te},$$

$$E_g = y + 1.8 \quad \text{для } \text{Cd}_{0.70-y}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_y\text{Te},$$

де E_g – ширина забороненої зони, y – мольна частка Zn.

Порівнявши отримані експериментально величини ширини забороненої зони кристалів $\text{Cd}_{0.90-y}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_y\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.95-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ із літературними даними для кристалів $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ [43], [45], [46], [87], [88] та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [66], [67], [89], відповідно, ми отримали графіки представлені на рисунках нижче (рис. 4.10 та рис. 4.11).

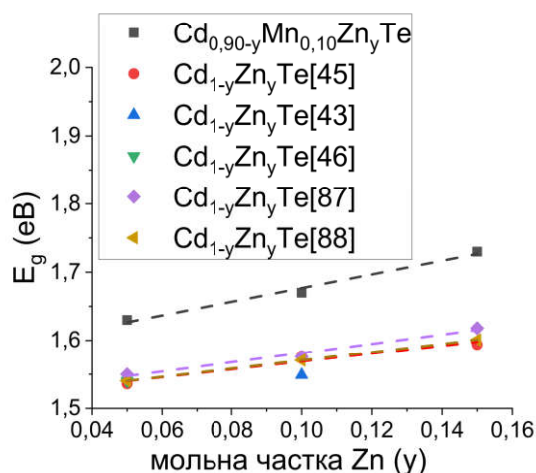


Рис. 4.10. Порівняльні графіки залежності величини забороненої зони вирощених злитків $Cd_{1-x}Mn_xZn_yTe$ від вмісту $ZnTe$ із літературними даними для $Cd_{1-y}Zn_yTe$.

Порівняння показує (рис. 4.10), що нахил лінії для випадку кристалів $Cd_{0.90-y}Mn_{0.10}Zn_yTe$ дещо гостріший, порівняно із аналогічними нахилами ліній для кристалів $Cd_{1-y}Zn_yTe$ (які не містять Mn), в той час як нахил лінії для випадку кристалів $Cd_{0.90-y}Mn_{0.10}Zn_yTe$ дещо пологіший (рис.4.11), порівняно із аналогічними нахилами ліній для кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (які не містять Zn). Такі порівняння підтверджують висновок, про те, що зміна концентрації Mn має значніший вплив на значення величини забороненої зони, ніж аналогічна зміна концентрації Zn .

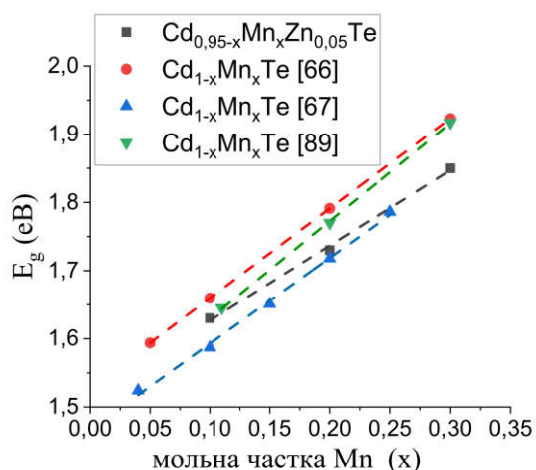


Рис. 4.11. Порівняльні графіки залежності величини забороненої зони вирощених злитків $Cd_{1-x}Mn_xZn_yTe$ від вмісту $MnTe$ із літературними даними для $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Отже, базуючись на результатах досліджень впливу Mn та Zn на значення величини забороненої зони отриманих кристалів, стало можливим прогнозувати теоретично та задавати практично значення ширини забороненої зони вирощених злитків $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ за допомогою зміни концентрації MnTe та (або) ZnTe у цих кристалах.

4.6. Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що структурна досконалість вирощених кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x = 0,05-0,30$, $y = 0,05-0,15$) дещо знижується із збільшенням вмісту ZnTe. У монокристалах складу $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x = 0,20$, $0,30$ та $y = 0,05$, $0,10$) спостерігається наявність двійників по всій довжині злитку. Всі злитки характеризуються наявністю дрібних (5-20 мкм) непрозорих в ІЧ області вкраплень. 3D моделювання показує, що за відсутності двійників ці вкраплення розміщені в об'ємі злитку рівномірно, у той час як у кристалах з двійниками – вздовж двійникових смуг.
2. На основі результатів рентгеноструктурних досліджень показано, що стала ґратки досліджуваних злитків лінійно зменшується від $6,431(6) \text{ \AA}$ до $6,375(4) \text{ \AA}$ зі збільшенням концентрації Mn та Zn.
3. На основі методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії встановлено, що досліджені зразки характеризуються рівномірним розподілом елементів по всій довжині злитків.
4. У результаті проведених оптичних вимірювань виявлено, що величина ширини забороненої зони кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ лінійно зростає із збільшенням вмісту в них MnTe та ZnTe.

РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ CdTe–ZnTe–MnTe

5.1. Вольт-амперні характеристики кристалів твердих розчинів CdTe–ZnTe–MnTe

За допомогою вимірювань вольт-амперних характеристик зразків вирощених кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ було досліджено вплив концентрації мангану та цинку на величину питомого опору всіх досліджуваних злитків.

На рис. 5.1 представлено вольт-амперні залежності для зразків $\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$. Вольт-амперна залежність носить лінійний характер при низьких напругах за кімнатної температури, що може вказувати на омічність нанесених контактів, і дає змогу оцінити опір зразка.

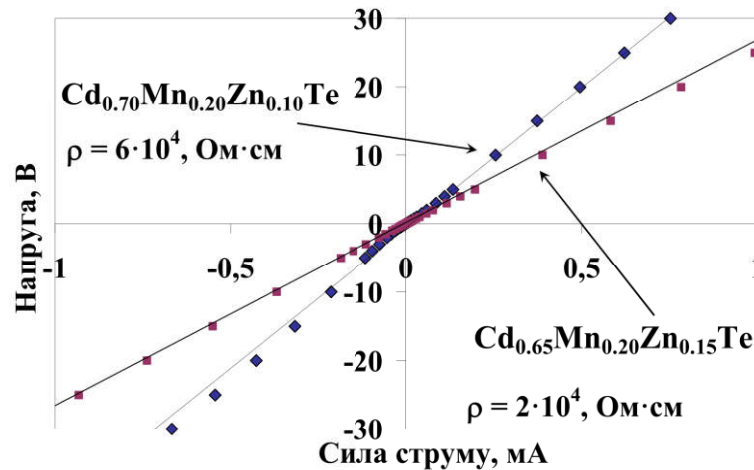


Рис. 5.1. Вольт-амперні залежності (ВАХ) зразків $\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ ($g=0.5$) та $\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ ($g = 0,6$).

Як бачимо із Табл. 5.1, зміна концентрації Mn та Zn практично не впливає на величину питомого опору кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$. Практично всі зразки були низькоомними із значенням питомого опору $\sim 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Проте, в одного зразка, а саме кристала $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$, значення питомого опору становило $10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Однією з можливих версій, що могло вплинути на значення питомого опору даного злитка, є те, що саме цей кристал містив надлишок Cd, що проявлялося у вигляді крапель у типовій формі зірочок. Ймовірно, що саме надлишок Cd, який входить в міжвузля ґратки в якості донора, збільшує величину питомого опору.

Значення питомого опору вирощених злитків $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$

Злиток	ρ , Ом·см
$\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	$4 \cdot 10^4$
$\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	$4 \cdot 10^4$
$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	$7 \cdot 10^5$
$\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	$1 \cdot 10^5$
$\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$	$3 \cdot 10^8$
$\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$	$6 \cdot 10^4$
$\text{Cd}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$	$6 \cdot 10^3$
$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$	$4 \cdot 10^4$
$\text{Cd}_{0.65}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$	$4 \cdot 10^4$

5.2. Високотемпературні вимірювання ефекту Холла кристалів твердих розчинів CdTe-ZnTe-MnTe

З метою дослідження впливу Мангану на ансамбль точкових дефектів кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ були проведені високотемпературні вимірювання ефекту Холла для зразків з вмістом цинку 5, 10 %, а мангану – 10 і 20 %. Найбільш характерні залежності для зразків $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ приведені у наших попередніх роботах [83] та [88].

Під час проведення даного експерименту (відпал при $\sim 500^\circ \text{C}$) було помічено різке підвищення електропровідності та концентрації носіїв заряду зразка $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (рис. 5.2 а, б). Значне коливання концентрації носіїв заряду та їх рухливості спостерігалось до моменту суттєвого збільшення електропровідності (рис. 5.2 б, в). Для CdTe , $\text{Cd}(\text{Zn})\text{Te}$ та $\text{Cd}(\text{Mn})\text{Te}$ подібний “стрибок” електропровідності автори [91], [92] пов’язували із топленням включень Телуру. Оскільки неконтрольовані атоми домішок, що містяться в цих включеннях, іонізуються і, отже, генерують додаткові носії заряду.

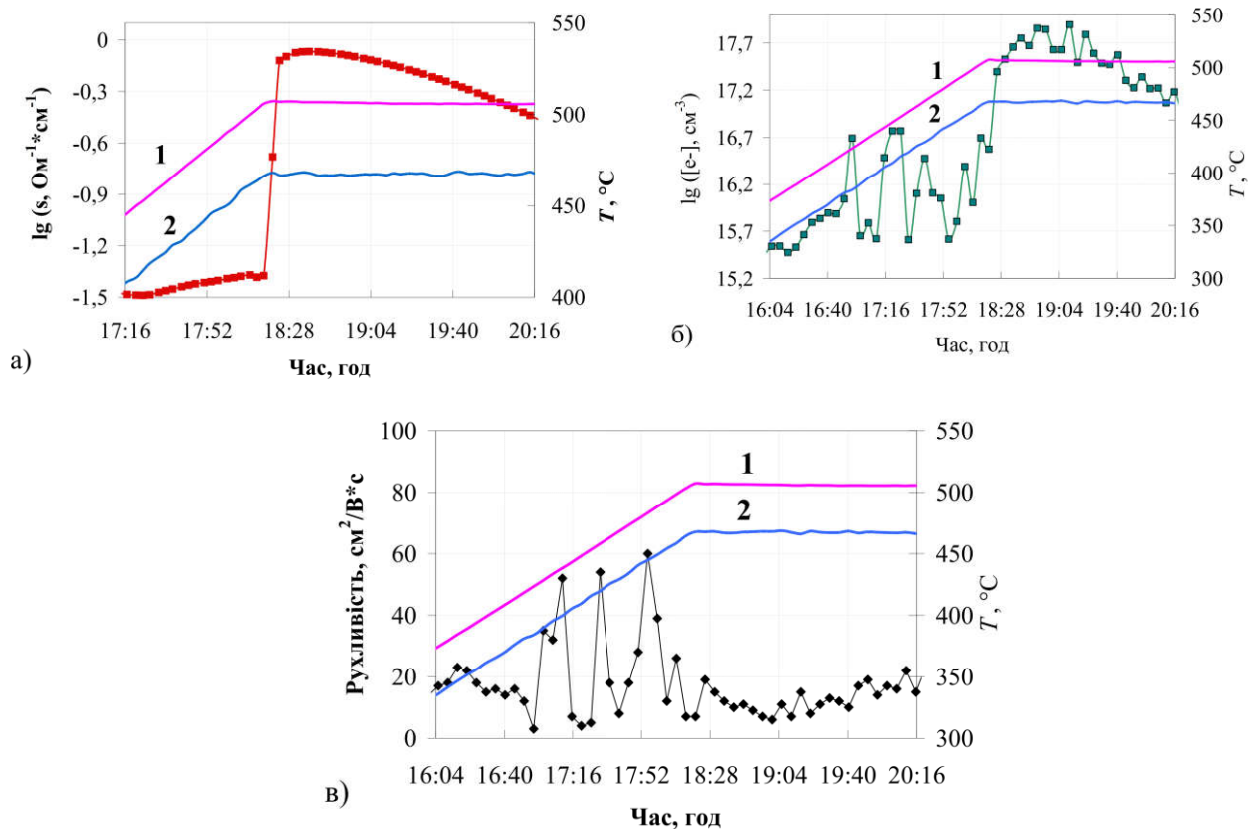


Рис. 5.2. Зміна в часі електропровідності (а), концентрації носіїв заряду (б) та рухливості (в) у зразку кристала $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ залежно від температури зразка (1) та температури компонента (Cd) (2) [82].

Краще впорядкування ДДС зразка $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ після перебування за високих температур виражалось і в кращій відтворюваності Холлівських вимірів. На рис. 5.3 видно, що стрибки концентрації електронів, які спостерігалися спочатку, за температури $700\text{ }^\circ\text{C}$ практично відсутні.

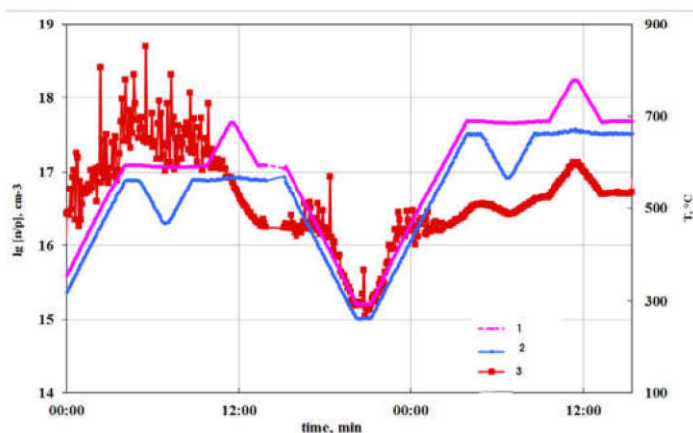


Рис. 5.3. Часова залежність температури зразка (лінія 1), температури кадмію (лінія 2) та концентрації електронів $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (лінія 3).

Температурні залежності рухливості носіїв заряду дозволяють встановити природу домінуючих носіїв заряду за різних температур. Для виявлення впливу мангану в температурному інтервалі 200-900 °С було порівняно 2 зразки з приблизно однаковим вмістом цинку, але один з них виростили без добавляння мангану ($\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$), а другий містив 10 % цієї домішки ($\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$). Зразок без мангану спочатку володів дірковою провідністю (рис. 5.4, лінія 1), зумовленою, в першу чергу, вакансіями кадмію і, частково, вакансіями цинку, які є домінуючими точковими дефектами в цих кристалах.



Після вимірювань за температури 500°С протягом 48 годин, зразок, маючи початкову діркову провідність, набуває біполярної провідності (рис. 5.4, лінія 2) з розрахованими значеннями рухливості, що знаходяться між типовими

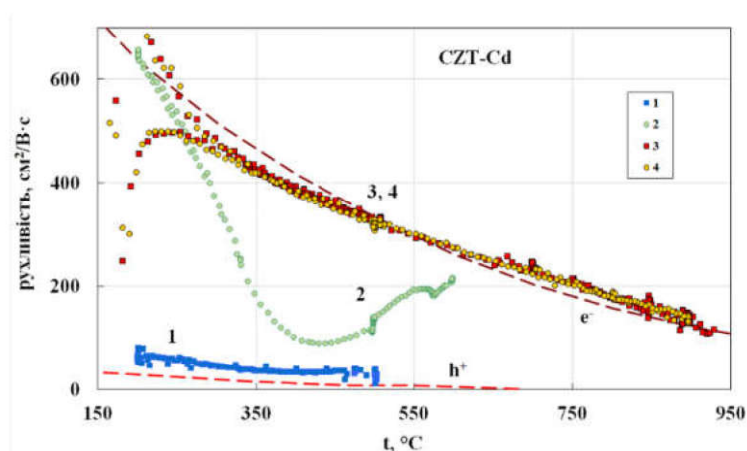
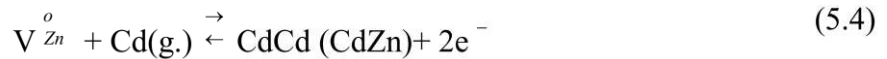


Рис. 5.4. Температурна залежність рухливості носіїв заряду (1- дірки та 3,4 – електрони) в зразку $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ під тиском пари кадмію. Нижня пунктирна лінія – типова залежність рухливості дірок, верхня пунктирна лінія - типові величини рухливості електронів.

величинами для дірок – 10-60 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (рис. 5.4, нижня пунктирна лінія) і типовими значенням для електронів - 100-600 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (рис. 5.4, верхня пунктирна лінія). Це зумовлено заповненням вакансій кадмію і цинку атомами Кадмію і відповідною генерацією значної кількості електронів:



Окрім того, атоми Кадмію впроваджуючись в ґратку кристалу утворюють двозарядні донорні ТД - міжвузловий кадмій та вакансії Те:



Подальші вимірювання в області високих температур (600-900 °С) зумовлюють перехід провідності повністю в електронний тип (рис. 5.4, лінії 3 і 4), який зберігається і відтворюється навіть після охолодження до 200 °С.

Введення в кристал значної кількості Мангану (10 % від металічної складової) зумовлює значно вищу концентрацію вакансій в матеріалі. Очевидно, що крім вакансій Кадмію і Цинку, з'являється також і значна кількість вакансій Мангану:



Свідченням цього є те, що знаходження зразка в умовах високих температур і максимального тиску пари Кадмію протягом довгого часу не приводить до повного переходу провідності в n-тип (рис. 5.5). Рухливість носіїв заряду зростає з кожним нагрівом (лінії 1-3), але далека від типових значень для подібного матеріалу.

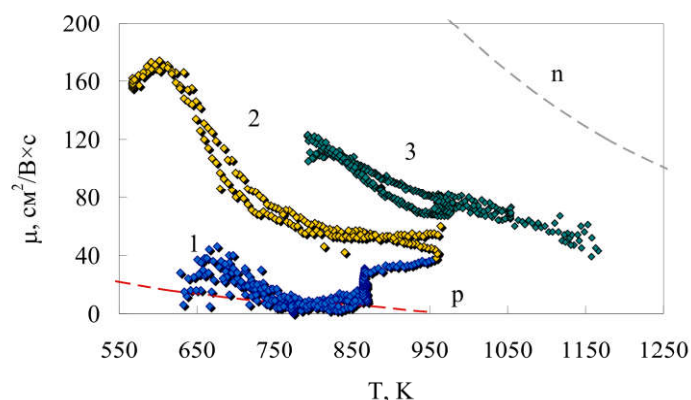


Рис. 5.5. Температурна залежність рухливості носіїв заряду в зразку $Cd_{0,85}Mn_{0,10}Zn_{0,05}Te$ під тиском пари кадмію. Нижня пунктирна лінія – типова залежність рухливості дірок, верхня пунктирна лінія - типові величини рухливості електронів.

Введення в кристал додаткової кількості Мангану (20 % від металічної складової) лише посилює цю тенденцію. Спочатку рухливість носіїв заряду зростає (рис. 5.6, лінії 1 і 2), але після нагрівання до 1173 К сильно зменшується, залишаючись вже практично незмінною (рис. 5.6, лінія 3). Це може свідчити про діркову провідність кристалу. Аналогічна ситуація спостерігалася у кристалах твердих розчинів $Cd_{1-x}M_xTe$ ($x=0,55$) [93]. Початкове збільшення значень рухливості було зумовлено, скоріш за все, насиченням поверхні кристалу міжвузловим Кадмієм, який потім продифундував у об'єм зразка.

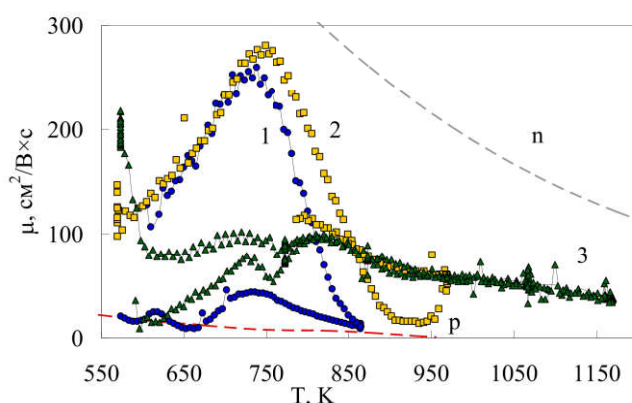


Рис. 5.6. Температурна залежність рухливості носіїв заряду в зразку $Cd_{0,75}Mn_{0,20}Zn_{0,05}Te$ під тиском пари кадмію. Нижня пунктирна лінія – типова залежність рухливості дірок, верхня пунктирна лінія - типові величини рухливості електронів.

За допомогою досліджень ізобаричних залежностей концентрації носіїв заряду від температури можна встановити ентальпію генерації носіїв заряду. З отриманих даних було побудовано графіки температурних залежностей концентрації носіїв заряду (рис. 5.7).

Як бачимо з рис. 5.7 на початку вимірювань концентрація носіїв заряду для усіх зразків була найвищою (крива I). Для зразка кристала $Cd_{0,85}Mn_{0,10}Zn_{0,05}Te$ значення $[e^-]$ поступово зростає від 10^{15} до 10^{17} cm^{-3} , в той час як значення концентрації електронів для зразків $Cd_{0,80}Mn_{0,10}Zn_{0,10}Te$ та $Cd_{0,75}Mn_{0,20}Zn_{0,05}Te$ коливається в межах 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} .

При наступних циклах нагрівання до 973 К величина концентрації електронів у зразку $Cd_{0,85}Mn_{0,10}Zn_{0,05}Te$ зменшується на один порядок (крива II),

при чому значення концентрації носіїв заряду є набагато вищим, ніж для нелегованого CdTe. Щодо стосується зразків $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$, то в них також відбувається зменшення концентрації носіїв заряду, проте ці значення є близькими до значень концентрації власних носіїв заряду для нелегованого CdTe. Дане зниження величини концентрації електронів може бути зумовлене розчиненням вкраплень на основі телуру.

Після нагрівання до 1173 К (крива III) концентрації носіїв заряду в усіх досліджуваних зразках знову зменшились і наблизились до лінії концентрації власних носіїв у нелегованому CdTe.

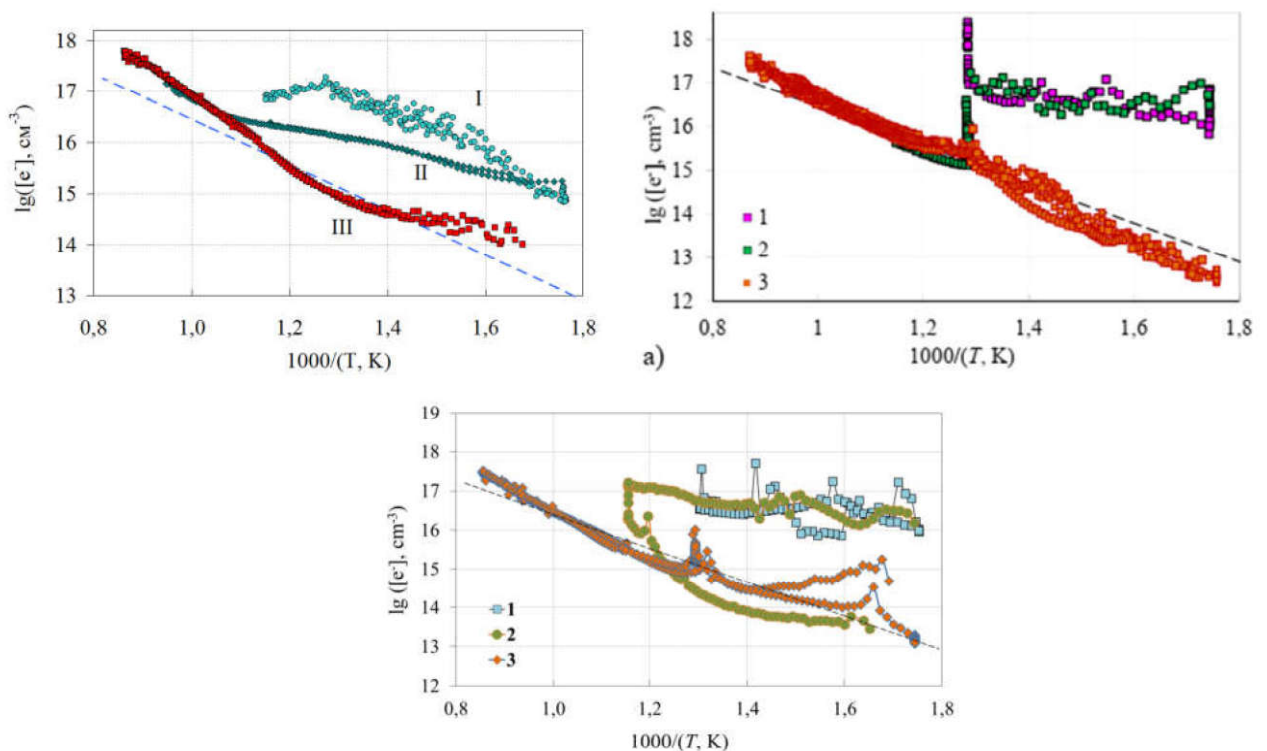


Рис.5.7. Температурна залежність концентрації носіїв заряду в зразках а) $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$; б) $\text{Cd}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ та в) $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ за максимального тиску пари Cd. Пунктирна лінія – $[\text{e}^-]$ для нелегованого CdTe

Початкові вимірювання ізотермічних залежностей, як і рухливості, показали нестабільність дефектно-домішкової системи. Після тривалих вимірювань за високих температур вона прийшла до стану рівноваги. Отримані ізотерми при сталих температурах 773 К і 873 К мають нахили, близькі до 0 в усіх зразках (рис. 5.8). При вищих температурах 973 К і 1073 К для зразка $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ нахили ізотерм становлять 0,27 та 0,34 відповідно. При

порівнянні даних на рис. 5.8 а, б та в, ми бачимо, що у зразку $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ ізотерми у всьому температурному діапазоні знаходяться вище, ніж ізотерми у зразках $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$. Це свідчить про те, що Mn та Zn (які замістили Cd) в вузлах кристалічної ґратки, нейтралізують донорний ефект включень кадмію із парової фази.

Також видно, що концентраційні лінії для усіх зразків знаходяться нижче ліній для нелегованого CdTe, що підтверджує наше припущення про значну кількість металічних вакансій в матеріалі. Виняток становить лише ізотерма при 1073 K для зразка $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$, яка співпадає із лінією для нелегованого CdTe.

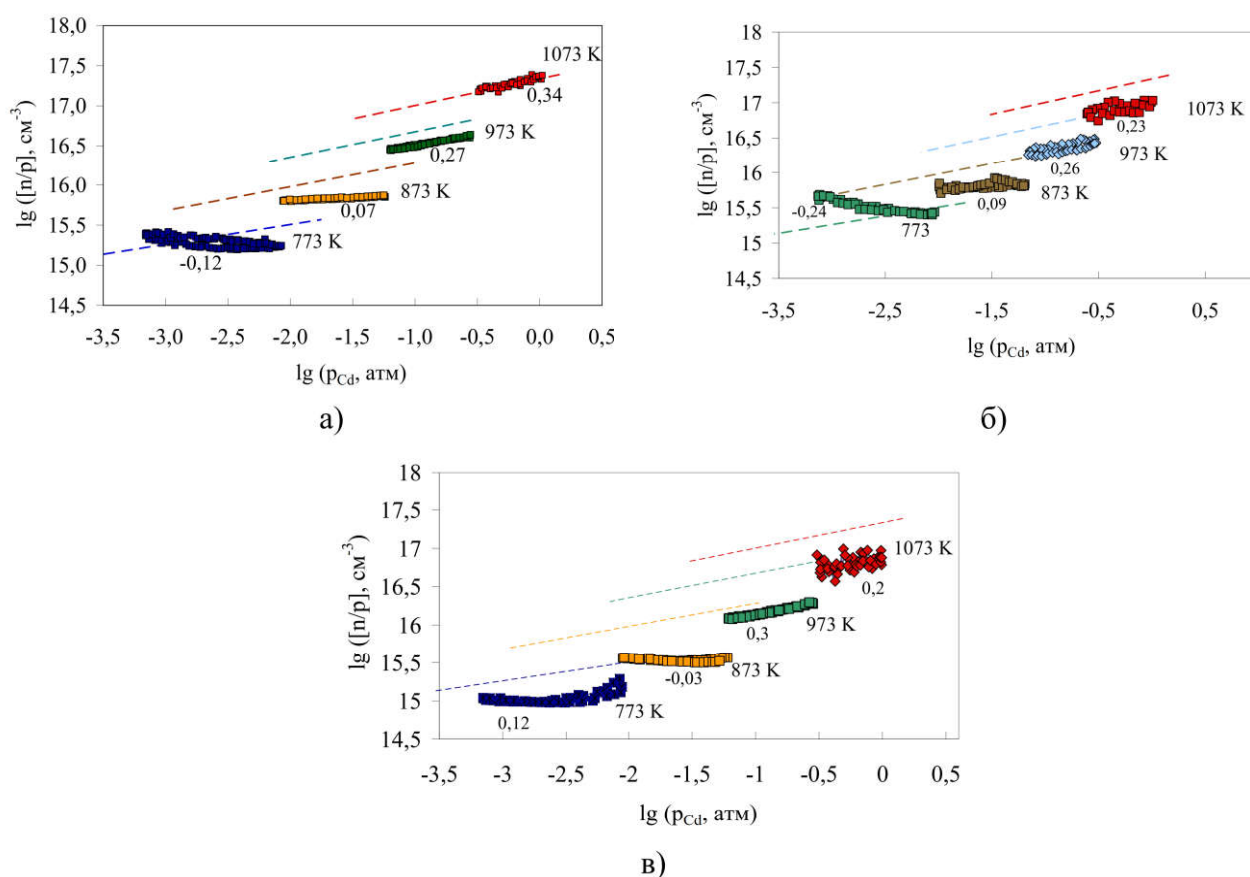


Рис.5.8. Ізотермічні залежності концентрації носіїв заряду від тиску пари кадмію для зразків а) $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$; б) $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$; в) $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$. Пунктирні лінії – відповідні залежності для нелегованого CdTe.

Вивчаючи ізобаричні залежності концентрації носіїв заряду від температури, можна визначити ентальпію генерації електронів (ΔH) із нахилу

експериментальних ліній для встановлених термодинамічних умов (рис. 5.9). Загальна ентальпія генерації носіїв заряду для зразків $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ при:

- значенні тиску пари кадмію 0,01 атм. становила 1,12 еВ та 1,24 еВ відповідно;

- значенні тиску пари кадмію 0,1 атм. становила 0,99 еВ та 1,02 еВ відповідно;

- значенні тиску пари кадмію 0,3 атм. становила 0,83 еВ та 0,97 еВ відповідно;

Цікаво, що ентальпія генерації носіїв заряду при збільшенні тиску пари кадмію від 0,01 до 0,3 атм спадає, а при тиску пари кадмію, який рівний 1 атм., зростає до 0,94 еВ ($\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$, рис. 5.9, а) та 1,2 еВ ($\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$, рис. 5.9, б). Даний ефект може бути зумовлений суттєвим підвищенням тиску пари кадмію, а отже збільшенням вмісту кадмію в злитку. Для усіх зразків концентрація носіїв заряду була нижчою за межу для концентрації власних носіїв заряду в нелегованому CdTe у всьому температурному діапазоні вимірювання.

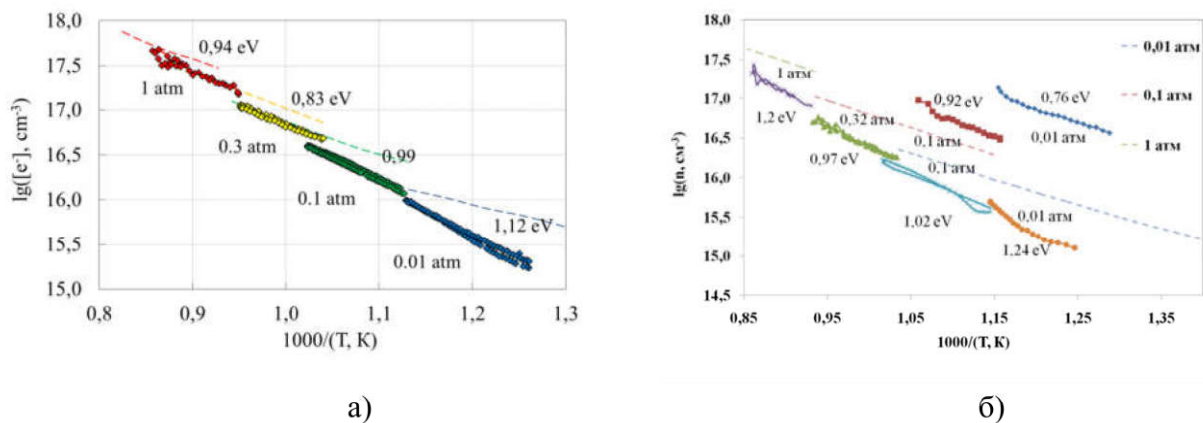


Рис.5.9. Ізобарична залежність концентрації носіїв заряду від температури в зразках а) $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ та б) $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$. Пунктирні лінії – відповідні залежності для нелегованого CdTe

Виміряні спочатку ізобаричні залежності питомої провідності, аналогічно ізотермічним, для $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ спочатку були далекі від рівноважних (рис. 5.10, а, лінії 1 і 2). Але встановлення рівноваги точкових дефектів в

кристалі видно на лініях, які отриманні в циклах нагрів-охолодження і добре відтворюються як під час нагрівання, так і під час охолодження. Така ж картина спостерігалася і для концентрації електронів. Ці величини були дещо менші за відповідні значення для нелегованого CdTe, що узгоджується з попереднім припущенням про існування значно більшої кількості вакансій в досліджуваних кристалах. Значення нахилів ліній ізобар дещо більші, як в нелегованому CdTe [94]. Різниця в концентрації електронів зростає з пониженням тиску, оскільки в цих умовах вплив надлишкової кількості вакансій (цинку і мангану) проявляється сильніше. Як і в нелегованому CdTe, зміни ДДС починають відбуватися після знаходження зразка за температури ~ 600 °C, а суттєва перебудова ДДС стається вище 700 °C і встановлення рівноваги значно пришвидшується.

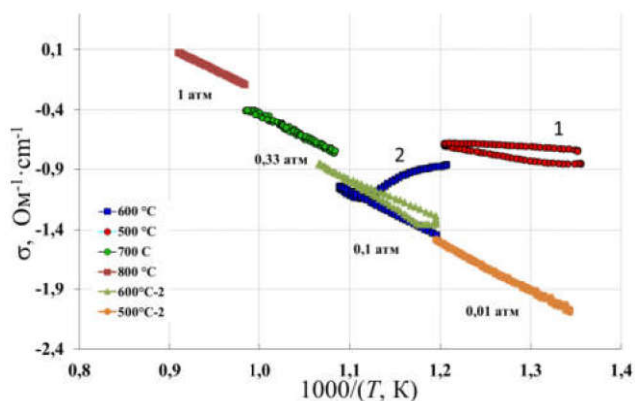


Рис. 5.10. Залежність питомої електропровідності зразка $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (а) від температури при сталому тиску пари кадмію.

Аналогічна ситуація спостерігалася і для зразка $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (рис. 5.11). Як видно на рисунку, лише після 6 годин перебування за температури ~ 600 °C зразок почав реагувати на збільшення/зменшення температури відповідною зміною (також збільшенням/зменшенням) питомої електропровідності. Наступні виміри за температури ~ 600 °C показали, що зразок адекватно реагує не тільки на зміни температури, але і на зміни тиску пари кадмію.

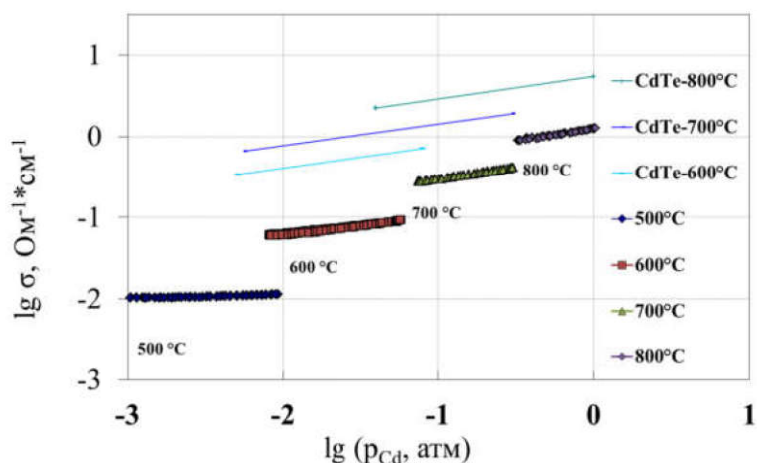


Рис. 5.11. Залежність питомої електропровідності в зразку $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (б) від тиску пари кадмію. Пунктирні лінії – аналогічні типові залежності для нелегованого CdTe.

Після проведення досліджень ВТВ ефекту Холла зразків $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ було досліджено їх мікроструктуру (рис. 5.12). З отриманих знімків можна спостерігати часткове зменшення або повне зникнення кількості вкраплень.

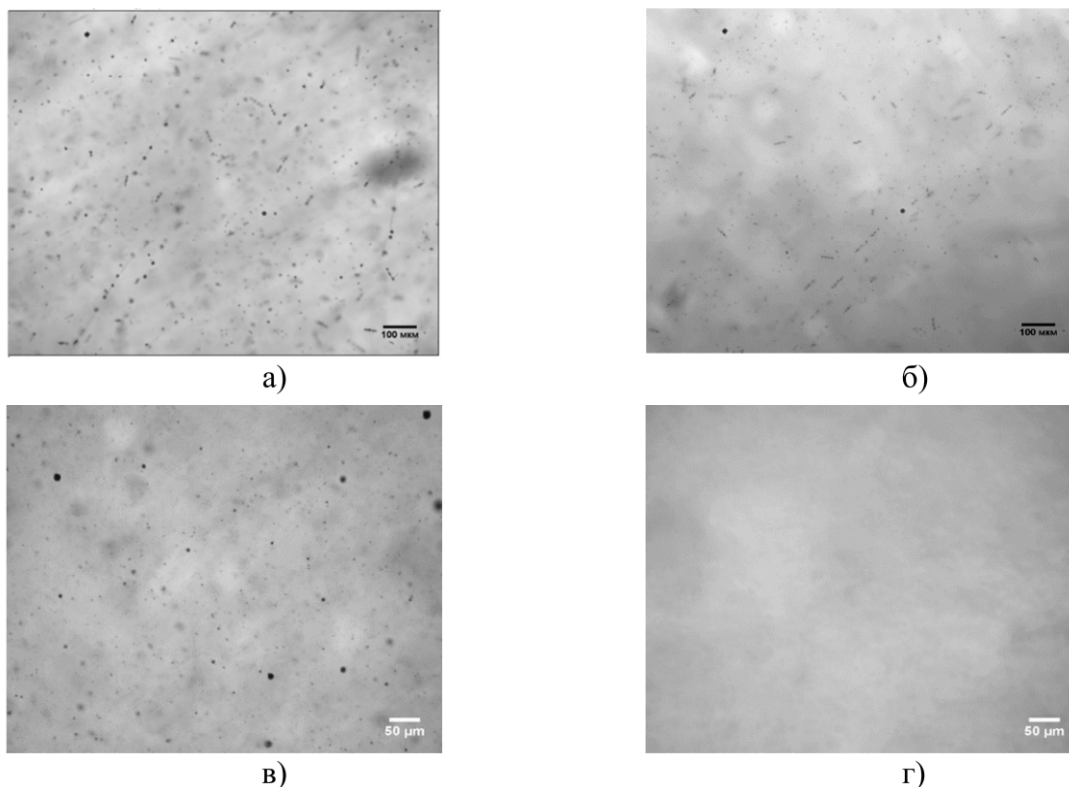


Рис. 5.12. ІЧ – знімки $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (а, б) та $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (в, г) до та після дослідження ВТЕХ.

Також було знову проведено дослідження ВАХ зразка. З отриманої кривої (рис. 5.13.) отримано питомий опір зразка, який становив $6 \cdot 10^7$ Ом·см, що на

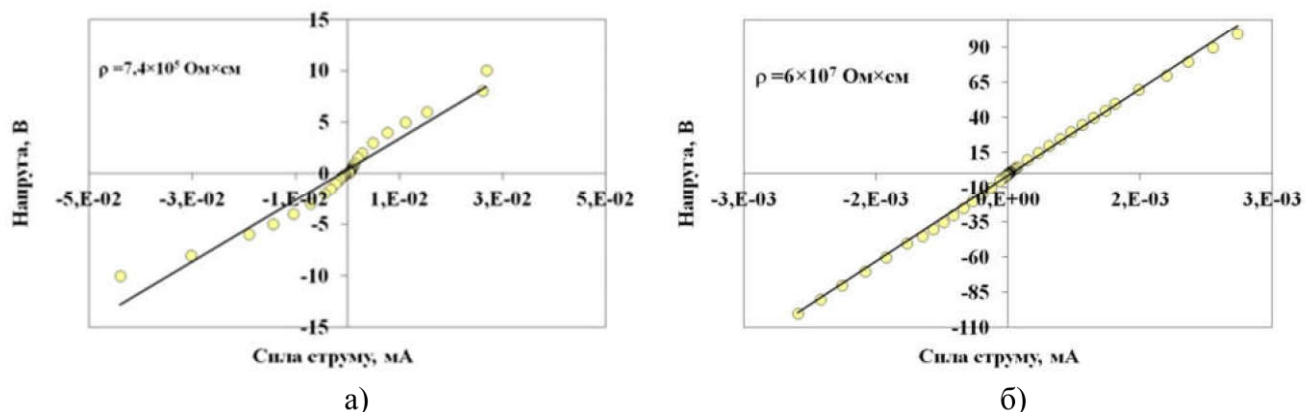


Рис 5.13. Криві вольт-амперних залежностей зразка $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ до (а) та після (б) дослідження ВТЕХ

два порядки ($7,4 \cdot 10^5$ Ом·см) вище, ніж до проведення ВТЕХ. Такі результати підтверджують приведені вище висновки про вплив термобробки вирощених кристалів на їх структурні та електричні властивості.

5.3. Висновки до розділу 5

1. Дослідження впливу концентрації мангану та цинку на величину питомого опору отриманих злитків складу $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ показали, що зміна концентрації Mn від 10 до 30 % та Zn від 5 до 15 % практично не впливає на величину питомого опору вирощених кристалів. Всі зразки є низькоомними із значенням питомого опору $\sim 10^4$ Ом*см.
2. На основі проведених високотемпературних вимірювань встановлено, що після вирощування кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ґратка є нестабільною і її стабілізація досягається при витримці зразків протягом декількох годин за температур 600-700 °С.
3. Вивчення природи домінуючих носіїв заряду у кристалах $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ за різних температур показали, що спостерігається підвищений вміст вакансій, в першу чергу, мангану.

4. На основі вимірювань високотемпературних електричних характеристик зразка складу $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ встановлено, що рівновага точкових дефектів в кристалі встановлюється при його нагріванні вище $600\text{ }^\circ\text{C}$, причому в температурному інтервалі від $400 - 900\text{ }^\circ\text{C}$ електропровідність зразка зростає на 4 порядки, а концентрація носіїв заряду на 3,5.
5. Сумарна ентальпія дефектоутворення для зразка складу $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ змінюється від 0,97 до 1,24 еВ, а ізотермічні залежності показують, що в інтервалі температур від $400-600\text{ }^\circ\text{C}$ зміна тиску пари кадмію не впливає на концентрацію носіїв заряду в кристалі.
6. Питомий опір кристалу складу $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ зріс на 2 порядки (з $5 \cdot 10^5$ до $7 \cdot 10^7\text{ Ом}\cdot\text{см}$) за кімнатної температури після проведення високотемпературних електричних вимірювань під тиском пари кадмію.

ВИСНОВКИ

Методом диференціального термічного аналізу вперше досліджено параметри топлення та кристалізації стопів складу $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.10 - 0.30$, $y = 0.05-0.15$). Встановлено фізико-хімічні основи вирощування монокристалів вказаних твердих розчинів. Визначено вплив концентрації Mn та Zn на параметри ґратки, величину ширини забороненої зони та електричні властивості злитків.

1. Встановлено, що з підвищенням концентрації MnTe у вихідних стопах від 10 до 30 %, температура початку ефекту топлення стопів (солідус системи) має тенденцію до зниження від 1367 ± 1 К до 1358 ± 1 К (для $\text{Cd}_{0,95-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$), від 1363 ± 1 К до 1360 ± 1 К (для стопів $\text{Cd}_{0,90-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$), від 1378 ± 1 К до 1370 ± 1 К (для стопів $\text{Cd}_{0,85-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$). Збільшення вмісту ZnTe у стопах від 5 до 15 % призводить до підвищення температури початку ефекту топлення досліджуваних зразків з 1358 ± 1 К до 1375 ± 1 К. Температурний інтервал існування вказаних стопів у двофазному стані (тверда фаза – розтоп) складає 12–15 К. Таким чином, у четверних стопах $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ зберігаються ті ж тенденції до зниження температур ліквідусу і солідусу, як у потрійних стопах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, та до підвищення відповідних температур – як у потрійних стопах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.
2. Температурні залежності об'ємної частки твердої фази в стопах $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.10 - 0.30$, $y = 0.10 - 0.15$) характеризуються критичною температурою, яка характеризує зміну механізму топлення твердої фази (кластерів) у розтопі і, відповідно, різною енергією активації цього процесу. Зміна енергії активації процесу топлення свідчить про зміну хімічного складу фаз. Значення енергії активації для процесів розчинення твердої фази у стопах $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.10-0.30$, $y=0.10-0.15$) у високотемпературних інтервалах співмірні з аналогічними значеннями для чистого CdTe. Причиною цього може бути присутність кластерів різноманітної структури – тетраедричні фрагменти, гексагональні кільця та ін., наявність яких припускається у розтопах на основі CdTe.

3. Значення енергії активації процесу кристалізації розтопів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x = 0.20 - 0.30$, $y = 0.05 - 0.15$), отриманих із температурних залежностей швидкості кристалізації вказаних розтопів, складають $380 - 820$ кДж/моль і співмірні з енергіями активації процесу кристалізації чистого CdTe та стопів систем CdTe–In. Отже, домінуючу роль у процесах кристалізації розтопів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ відіграють структурні фрагменти на основі CdTe. Лінійна залежність логарифма передекспоненційного множника від енергії активації процесу розчинення твердої фази стопів та процесу кристалізації розтопів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.10 - 0.30$, $y = 0.10 - 0.15$) свідчить про компенсаційний ефект.
4. На основі даних рентгеноструктурного аналізу визначено, що стала ґратки досліджуваних зразків $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x = 0.05-0.30$, $y = 0.05-0.15$) прямолінійно зменшується від $6,43(1)$ до $6,37(5)$ Å зі збільшенням концентрації Mn та Zn.
5. У результаті проведених оптичних вимірювань встановлено, що величина ширини забороненої зони кристалів злитків $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.05 - 0.30$, $y = 0.05-0.15$) лінійно зростає із збільшенням вмісту як MnTe, так і ZnTe.
6. На основі поведених високотемпературних вимірювань виявлено, що після вирощування кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ґратка є нестабільною і її стабілізація досягається при витримці зразків протягом декількох годин за температур $873-973$ К. Вивчення природи точкових дефектів та домінуючих носіїв заряду у кристалах $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ за різних температур показали, що в досліджуваних кристалах спостерігається підвищений вміст вакансій металу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Okamoto H. Cd-Te (Cadmium-Tellurium). *J. Phase Equilibria Diffus.* 2012. Vol. 33, no. 5. P. 414–414. DOI: 10.1007/s11669-012-0075-3.
2. Kobayashi M. Über die Legierungen des Tellurs mit Cadmium und Zinn. *Zeitschrift für Anorg. Chemie.* 1911. Vol. 69, no. 1. P. 1–9. DOI: 10.1002/zaac.19100690102.
3. Sharma R. C., Chang Y. A. The Cd-Te (cadmium-tellurium) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1989. Vol. 10, no. 4. P. 334–339. DOI: 10.1007/BF02877588.
4. Brebrick R. F. High Temperature Thermodynamic Data for CdTe(c). *J. Phase Equilibria Diffus.* 2010. Vol. 31, no. 3. P. 260–269. DOI: 10.1007/s11669-009-9644-5.
5. Avetissov I. C., Mozhevitina E. N., Khomyakov A. V., Avetisov R. I., Davydov A. A., Chegnov V. P., Chegnova O. I., Zhavoronkov N. V. Homogeneity limits and nonstoichiometry of vapor grown ZnTe and CdTe crystals. *CrystEngComm.* 2015. Vol. 17, no. 3. P. 561–568. DOI: 10.1039/C4CE00623B.
6. Kulwicki B. M. The phase equilibria of some compound semiconductors by Differential thermal analysis (DTA) calorimetry, University of Michigan, 1963.
7. Carides J., Fischer A. G. The phase diagram of zinc telluride. *Solid State Commun.* 1964. Vol. 2, no. 8. P. 217–218. DOI: 10.1016/0038-1098(64)90365-5.
8. Sharma R. C., Chang Y. A. The Te–Zn (Tellurium-Zinc) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1987. Vol. 8, no. 1. P. 14–19. DOI: 10.1007/BF02868886.
9. Steininger J., Strauss A. J., Brebrick R. F. Phase Diagram of the Zn-Cd-Te Ternary System. *J. Electrochem. Soc.* 1970. Vol. 117, no. 10. P. 1305. DOI: 10.1149/1.2407297.
10. Jordan A. S., Zupp R. R. Calculation of the Minimum Pressure, p-T Diagrams, and Solidus of ZnTe. *J. Electrochem. Soc.* 1969. Vol. 116, no. 9. P. 1264–1268. DOI: 10.1149/1.2412294.
11. Reynolds R. A., Stroud D. G., Stevenson D. A. Phase Equilibria in the Zinc-Tellurium System. *J. Electrochem. Soc.* 1967. Vol. 114, no. 12. P. 1281. DOI: 10.1149/1.2426479.
12. Schlesinger M. E. The Mn-Te (manganese-tellurium) system. *J. Phase*

- Equilibria*. 1998. Vol. 19, no. 6. P. 591–596. DOI: 10.1361/105497198770341806.
13. Abrikosov, Dyul'dina, Zhdanova Study of the Mn-Te System. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1967. Vol. 4. P. 1878–1884.
 14. Mateika D. Growth of MnTe single crystals from nonstoichiometric melts by liquid encapsulation. *J. Cryst. Growth*. 1972. Vol. 13–14. P. 698–701. DOI: 10.1016/0022-0248(72)90544-1.
 15. Mann G. S., Vlack L. H. Fe_{1.2} Te-MnTe phase relationships in the presence of excess iron. *Metall. Trans. B*. 1977. Vol. 8, no. 1. P. 53–57. DOI: 10.1007/BF02656351.
 16. Zou X. M., Gardner J. A. Magnetic susceptibility study of Te-rich Mn_xTe_{1-x}. *J. Mater. Res.* 1987. Vol. 2, no. 2. P. 239–243. DOI: 10.1557/JMR.1987.0239.
 17. Johnston W. D., Sestrich D. E. The MnTe-GeTe phase diagram. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961. Vol. 19, no. 3–4. P. 229–236. DOI: 10.1016/0022-1902(61)80111-5.
 18. Delves R. T., Lewis B. Zinc blende type HgTe-MnTe solid solutions—I. *J. Phys. Chem. Solids*. 1963. Vol. 24, no. 4. P. 549–556. DOI: 10.1016/0022-3697(63)90150-1.
 19. LEUNG C.-H., VLACK L. H. Solubility Limits in Binary (Ca,Mn) Chalcogenides. *J. Am. Ceram. Soc.* 1979. Vol. 62, no. 11–12. P. 613–616. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1979.tb12743.x.
 20. Boomgaard On the p-T-x Phase Diagram of the MnTe System. *Philips Res. Rep.* 1969. Vol. 24. P. 284–298.
 21. Горюнова Н.А., Федорова Н.Н. К вопросу об изоморфизме соединений с ковалентной связью. *ДАН СССР*. 1953. Vol. 90, no. 6. P. 1039–1041.
 22. Коломиец Б.Т., Малькова А.А. Свойства и структура тройных полупроводниковых систем. *ЖТФ*. 1958. Vol. 28, no. 8. P. 1662–1669.
 23. Woolley J. C., Ray B. Solid solution in AIBVI tellurides. *J. Phys. Chem. Solids*. 1960. Vol. 13, no. 1–2. P. 151–153. DOI: 10.1016/0022-3697(60)90135-9.
 24. Laugier A. Thermodynamics and phase diagram calculations in II-VI and IV-VI ternary systems using an associated solution model. *Rev. Phys. Appliquée*. 1973.

- Vol. 8, no. 3. P. 259–270. DOI: 10.1051/rphysap:0197300803025900.
25. Haloui A., Feutelais Y., Legendre B. Experimental study of the ternary system Cd-Te-Zn. *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 260, no. 1–2. P. 179–192. DOI: 10.1016/S0925-8388(97)00179-5.
 26. Tomashyk V., Feychuk P., Shcherbak L. *Ternary Alloys Based on II-VI Semiconductor Compounds*. Books-XXI, 2013. DOI: 10.1201/b15302.
 27. Marbeuf A., Druilhe R., Triboulet R., Patriarche G. Thermodynamic analysis of Zn-Cd-Te, Zn-Hg-Te and Cd-Hg-Te: phase separation in $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Zn_xHg_{1-x}Te$. *J. Cryst. Growth.* 1992. Vol. 117, no. 1–4. P. 10–15. DOI: 10.1016/0022-0248(92)90707-P.
 28. Guskov V. N., Izotov A. D., Natarovskii A. M. Nonstoichiometry of the Cd $1-x$ Zn x Te y Solid Solution. *Dokl. Phys. Chem.* 2003. Vol. 391, no. 4/6. P. 203–205. DOI: 10.1023/A:1025480115433.
 29. Greenberg J. H., Guskov V. N., Fiederle M., Benz K.-W. Experimental study of non-stoichiometry in $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1\pm\delta}$. *J. Electron. Mater.* 2004. Vol. 33, no. 6. P. 719–723. DOI: 10.1007/s11664-004-0072-3.
 30. Guskov V. ., Greenberg J. ., Fiederle M., Benz K.-W. Vapour pressure investigation of CdZnTe. *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 371, no. 1–2. P. 118–121. DOI: 10.1016/j.jallcom.2003.06.013.
 31. Ilegems M., Pearson G. L. Phase Studies in III-IV, II-VI, and IV-VI Compound Semiconductor Alloy Systems. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1975. Vol. 5, no. 1. P. 345–371. DOI: 10.1146/annurev.ms.05.080175.002021.
 32. Zabdyr L. A. Thermodynamics and Phase Diagram of Pseudobinary ZnTe - CdTe System. *J. Electrochem. Soc.* 1984. Vol. 131, no. 9. P. 2157–2160. DOI: 10.1149/1.2116040.
 33. Ben-Dor L., Yellin N., Shaham H. Low temperature synthesis of pseudobinary chalcogenides. *Mater. Res. Bull.* 1984. Vol. 19, no. 4. P. 465–470. DOI: 10.1016/0025-5408(84)90107-7.
 34. Triboulet R., Siffert P., Eds. *CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications*, 1st Editio. Elsevier, 2010. DOI: 10.1016/C2009-0-17817-0.
 35. Sen S., Liang C. S., Rhiger D. R., Stannard J. E., Arlinghaus H. F. Reduction of

- CdZnTe substrate defects and relation to epitaxial HgCdTe quality. *J. Electron. Mater.* 1996. Vol. 25, no. 8. P. 1188–1195. DOI: 10.1007/BF02655007.
36. Shen J., Aidun D. K., Regel L., Wilcox W. R. Characterization of precipitates in CdTe and Cd_{1-x}Zn_xTe grown by vertical Bridgman-Stockbarger technique. *J. Cryst. Growth.* 1993. Vol. 132, no. 1–2. P. 250–260. DOI: 10.1016/0022-0248(93)90269-3.
 37. Rudolph P., Engel A., Schentke I., Grochocki A. Distribution and genesis of inclusions in CdTe and (Cd,Zn)Te single crystals grown by the Bridgman method and by the travelling heater method. *J. Cryst. Growth.* 1995. Vol. 147, no. 3–4. DOI: 10.1016/0022-0248(94)00617-2.
 38. Brion H. G., Mewes C., Hahn I., Schäufele U. Infrared contrast of inclusions in CdTe. *J. Cryst. Growth.* 1993. Vol. 134, no. 3–4. P. 281–286. DOI: 10.1016/0022-0248(93)90137-L.
 39. Zhou B., Jie W., Wang T., Yin L., Yang F., Zhang B., Xi S., Dong J. Modification of growth interface of CdZnTe crystals in THM process by ACRT. *J. Cryst. Growth.* 2018. Vol. 483. P. 281–284. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2017.12.003.
 40. Yu P., Jie W. Observation, morphology evolution and elimination of Cd inclusions in indium-doped CdZnTe single crystals. *CrystEngComm.* 2013. Vol. 15, no. 25. P. 5045. DOI: 10.1039/c3ce00033h.
 41. Yoneda Y., Suzuya K., Kohara S., Mizuki J. PDF Analysis on Semiconductive CdTe–ZnTe Alloy. *Ferroelectrics.* 2006. Vol. 339, no. 1. P. 165–174. DOI: 10.1080/00150190600740051.
 42. Маслянчук О. Л. Detection efficiency of X/γ radiation of CdTe and CdZnTe single crystals with ohmic contacts and schottky diode. *Sens. Electron. Microsyst. Technol.* 2011. Vol. 8, no. 2. P. 50–56. DOI: 10.18524/1815-7459.2011.2.116737.
 43. Prías-Barragán J. J., Tirado-Mejía L., Ariza-Calderón H., Baños L., Perez-Bueno J. J., Rodríguez M. E. Band gap energy determination by photoacoustic absorption and optical analysis of Cd_{1-x}Zn_xTe for low zinc concentrations. *J. Cryst. Growth.* 2006. Vol. 286, no. 2. P. 279–283. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2005.09.022.

44. Samanta B., Sharma S. L., Chaudhuri A. K. Study of the microstructure and optical properties of polycrystalline Cd_{1-x}Zn_xTe thin films. *Vacuum*. 1995. Vol. 46, no. 7. P. 739–743. DOI: 10.1016/0042-207X(94)00087-5.
45. Sánchez-Almazan F. G., Navarro-Contreras H., Ramírez-Flores G., Vidal M. A., Zelaya-Angel O., Rodríguez M. E., Baquero R. Temperature dependence of the band gap of Cd_{1-x}Zn_xTe alloys of low zinc concentrations. *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79, no. 10. P. 7713–7717. DOI: 10.1063/1.362374.
46. González-Hernández J., Zelaya O., Mendoza-Alvarez J. G., López-Cruz E., Pawlik D. A., Allred D. D. Structure and optical characterization of Zn_xCd_{1-x}Te thin films prepared by the close spaced vapor transport method. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 1991. Vol. 9, no. 3. P. 550–553. DOI: 10.1116/1.577407.
47. Tobin S. P., Tower J. P., Norton P. W., Chandler-Horowitz D., Amirtharaj P. M., Lopes V. C., Duncan W. M., Syllaios A. J., *et al.* A comparison of techniques for nondestructive composition measurements in CdZnTe substrates. *J. Electron. Mater.* 1995. Vol. 24, no. 5. P. 697–705. DOI: 10.1007/BF02657981.
48. Chou W. C., Chen F. R., Chiang T. Y., Shin H. Y., Sun C. Y., Lin C. M., Chern-Yu K., Tsai C. T., Chuu D. S. Growth and characterization of Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe crystals. *J. Cryst. Growth*. 1996. Vol. 169, no. 4. P. 747–751. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00452-6.
49. Korovyanko O. O., Shcherbak L. P., Nakonechnyi I. Y., Zakharuk Z. I., Fochuk P. M., Bolotnikov A. E., James R. B. Selective etching reveals the migration and evolution of dislocations in annealed Cd_{1-x}Zn_xTe. *J. Cryst. Growth*. 2017. Vol. 475. P. 26–32. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.05.017.
50. Косяченко Л. А., Марков А. В., Масляничук Е. Л., Паренко И. М., Склярчук В. М. Особенности электропроводности монокристаллов Cd_{1-x}Zn_xTe и Cd_{1-x}Mn_xTe. *Физика и техника полупроводников*. 2003. Vol. 37, no. 12. P. 1420–1426.
51. Nikoniuk E. S., Zakharuk Z. I., Rybak E. V., Dremlyuzhenko S. G., Schlyakhovyi V. L., Kovalets M. A. Variation in electrical properties of the Cd_{1-x}Zn_xTe crystals as a result of heat treatment. *Semiconductors*. 2006. Vol. 40,

- no. 7. P. 781–784. DOI: 10.1134/S1063782606070086.
52. Furdyna J. K., Girit W., Mitchell D. F., Sproule G. I. The dependence of the lattice parameter and density of $Zn_{1-x}Mn_xTe$ on composition. *J. Solid State Chem.* 1983. Vol. 46, no. 3. P. 349–352. DOI: 10.1016/0022-4596(83)90160-3.
 53. Juza R., Rabenau A., Pascher G. Uber feste Losungen in den Systemen ZnS/MnS , $ZnSe/MnSe$ und $ZnTe/MnTe$. *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie.* 1956. Vol. 285, no. 1–2. P. 61–69. DOI: 10.1002/zaac.19562850107.
 54. Talwar D. N., Becla P., Lin H.-H., Feng Z. C. Optical and structural characteristics of Bridgman grown cubic $Zn_{1-x}Mn_xTe$ alloys. *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 220. P. 460–468. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.07.042.
 55. Brahmam K. V., Reddy D. R., Reddy B. K. Crystal growth and reflectivity studies of $Zn_{1-x}Mn_xTe$ crystals. *Bull. Mater. Sci.* 2005. Vol. 28, no. 5. P. 411–414. DOI: 10.1007/BF02711228.
 56. Gonzalez Szwacki N., Przeździecka E., Dynowska E., Bogusławski P., Kossut J. Structural Properties of $MnTe$, $ZnTe$, and $ZnMnTe$. *Acta Phys. Pol. A.* 2004. Vol. 106, no. 2. P. 233–238. DOI: 10.12693/APhysPolA.106.233.
 57. Happo N., Sato H., Mihara T., Mimura K., Hosokawa S., Ueda Y., Taniguchi M. Zn, Mn and Te K-edge EXAFS studies of the diluted magnetic semiconductor. *J. Phys. Condens. Matter.* 1996. Vol. 8, no. 23. DOI: 10.1088/0953-8984/8/23/021.
 58. Han S.-W., Kang H.-S., Jiang B.-Z., Seo S.-Y., Park H.-W., Ri H.-C. Structural and magnetic properties of $ZnMnTe$ semiconductor. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. Vol. 310, no. 2. P. 2114–2116. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.10.788.
 59. Dong J., Xu Y., Ji L., Xiao B., Zhang B., Zhang C., Jie W. Study of $Zn_{1-x}Q_xTe$ ($Q=Mn, V$) crystals grown from te-rich solution as terahertz emitters and sensors, in *2017 42nd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, Aug. 2017, P. 1–2. DOI: 10.1109/IRMMW-THz.2017.8067096.
 60. Triboulet R., Heurtel A., Rioux J. Twin-free (Cd, Mn)Te substrates. *J. Cryst. Growth.* 1990. Vol. 101, no. 1–4. P. 131–134. DOI: 10.1016/0022-0248(90)90951-G.
 61. Мамонтов М. Н., Севастьянова Л. Г. Фазовые соотношения в тройной

- системе CdTe–MnTe–Te при 643К. *Неорганические материалы*. 1996. Vol. 32, no. 7. P. 810–815.
62. Никонюк Є. С., Захарук З. І., Раренко Г. І., Опанасюк А. С., Гриненко В. В., Фочук П. М. Оптичне пропускання і електрофізичні властивості твердих розчинів Cd_{1-x}MnxTe. *Журнал нано- та електронної фізики (Journal nano- Electron. physics)*. 2015. Vol. 4, no. 7. P. 04054-1-04054–5.
 63. Hwang Y., Chung S., Um Y. Weak ferromagnetism in CdMnZnTe single crystal. *Phys. status solidi c*. 2007. Vol. 4, no. 12. P. 4457–4460. DOI: 10.1002/pssc.200777158.
 64. Wardak A., Witkowska-Baran M., Szot M., Kochanowska D., Witkowski B. S., Avdonin A., Mycielski A. Electric field distribution around cadmium and tellurium inclusions within CdTe-based compounds. *J. Cryst. Growth*. 2020. Vol. 533. P. 125486. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2020.125486.
 65. Жуковский П. В., Партыка Я., Венгерэк П., Сидоренко Ю. В., Шостак Ю. А., Родзик А. Оптическая ширина запрещенной зоны полупроводников Cd_{1-x}MnxTe и Zn_{1-x}MnxTe. *Физика и техника полупроводников*. 2001. Vol. 8, no. 35. P. 937–940.
 66. Kim K. H., Bolotnikov A. E., Camarda G. S., Yang G., Hossain A., Cui Y., James R. B., Hong J., Kim S. U. Energy-gap dependence on the Mn mole fraction and temperature in CdMnTe crystal. *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 106, no. 2. P. 023706-1–3. DOI: 10.1063/1.3176955.
 67. Hwang Y., Um Y. Magneto-optical properties of CdMnTe single crystals, in *2012 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST)*, Sep. 2012. DOI: 10.1109/IFOST.2012.6357795.
 68. Beckett D. J. S., Bernard P., Lamarche G., Woolley J. C. Growth of bulk single crystals of CdxZnyMnzTe alloys. *J. Solid State Chem.* 1988. Vol. 73, no. 2. P. 585–587. DOI: 10.1016/0022-4596(88)90151-X.
 69. Inho JEONG, Younghun HWANG, Youngho UM, Gwangsoo JEEN Crystal Growth and Optical Properties of Cd_{1-x-y}MnxZnyTe Diluted Magnetic Semiconductors. *Orig. New Phys. Sae Mulli*. 2004. Vol. 48, no. 3. P. 272–278. [Online]. Available: <http://www.npsm-kps.org/journal/view.html?doi=>
 70. Shcherbak L., Feychuk P., Kopach O., Panchuk O., Hayer E., Ipser H. Fine

- structure of the melting process in pure CdTe and in CdTe with 2 mol% of Ge or Sn. *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 349, no. 1–2. P. 145–151. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00878-2.
71. Shcherbak L. Pre-transition phenomena in CdTe near the melting point. *J. Cryst. Growth.* 1999. Vol. 197, no. 3. P. 397–405. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00737-4.
 72. Shcherbak L. P., Kopach O. V., Fochuk P. M., Kanak A. I., Bolotnikov A. E., James R. B. Melting and cooling processes in CdTe–ZnTe near the CdTe-rich side, in *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIII*, Sep. 2011, P. 81421L-1–7. DOI: 10.1117/12.897628.
 73. Kopach V., Kopach O., Fochuk P., Shcherbak L., Bolotnikov A., James R. B. Kinetic parameters of Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe alloys melting and crystallization processes. *Phys. status solidi c.* 2014. Vol. 11, no. 9–10. P. 1533–1537. DOI: 10.1002/pssc.201300660.
 74. Zozime A., Seibt M., Ertel J., Tromson-Carli A., Druilhe R., Grattepain C., Triboulet R. Influence of a ZnMnTe buffer layer on the growth of ZnTe on (001)GaAs by MOVPE. *J. Cryst. Growth.* 2003. Vol. 249, no. 1–2. P. 15–22. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)02066-3.
 75. Shcherbak L., Kopach O., Fochuk P. Solid↔liquid Cd(Zn)Te phase transition correlative analysis. *J. Cryst. Growth.* 2011. Vol. 320, no. 1. P. 6–8. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2011.01.002.
 76. Hideo Tai, Yukio Narita, Masahiko Nakamae, Shigenori Hori Equilibrium Phase Diagram for the CdTe-In System and Liquid Phase Epitaxial Growth of GdTe from In Solution. *J. Japan Inst. Met.* 1980. Vol. 44, no. 3. P. 276–282.
 77. Kopach V., Kopach O., Shcherbak L., Fochuk P. M., Bolotnikov A. E., James R. B. Thermodynamics and crystal growth of Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe (x=0.10, 0.20, y=0.15), in *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XXIII*, Sep. 2021, P. 1183819– 1–7. DOI: 10.1117/12.2594545.
 78. Kopach V., Kopach O., Shcherbak L., Fochuk P., Bolotnikov A. E., James R. B. Differential thermal analysis of Cd_{0.95-x}Mn_xZn_{0.05}Te alloys, in *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XV*, Sep. 2013, P. 88521D-1–5. DOI: 10.1117/12.2022837.

79. Kopach V., Kopach O., Shcherbak L., Fochuk P., Bolotnikov A. E., James R. B., Filonenko S. Vertical Bridgman growth and characterization of Cd_{0.95-x}MnxZn_{0.05}Te (x=0.20, 0.30) single-crystal ingots, in *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIX*, Aug. 2017, P. 1039214–1–8. DOI: 10.1117/12.2271767.
80. Копач О. Структурні перетворення в нелегованому та легovanому Кадмій Телуриді поблизу температури топлення: дис. к.х.н.: 02.00.01/Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича. Чернівці, 2003. 186 с.
81. Rusnak S. M., Matviy A. V., Kopach V. V., Kopach O. V., Shcherbak L. P., Fochuk P. M. Kinetic parameters of Cd_{0.85-x}MnxZn_{0.15}Te (x = 0.05-0.20) alloys melting and crystallization processes. *Chernivtsi Univ. Sci. Herald. Chem.* 2019. no. 819. P. 83–88. DOI: 10.31861/chem-2019-819-10.
82. Kopach V., Kopach O., Shcherbak L., Fochuk P., Bolotnikov A. E., James R. B., Kanak A. Properties of Cd_{0.90-x}MnxZn_{0.10}Te (x = 0.10, 0.20) crystals grown by Vertical Bridgman method, in *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XX*, Sep. 2018, P. 111141–1–8. DOI: 10.1117/12.2320676.
83. Zhang J., Jie W., Wang T., Zeng D., Hao Y., He K. Vertical Bridgman growth and characterization of CdMnTe substrates for HgCdTe epitaxy. *J. Cryst. Growth.* 2008. Vol. 310, no. 13. P. 3203–3207. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2008.03.024.
84. Zhang J., Jie W., Wang L., Luan L. Twins in CdMnTe single crystals grown by Bridgman method. *Cryst. Res. Technol.* 2010. Vol. 45, no. 1. P. 7–12. DOI: 10.1002/crat.200900623.
85. Wu A. Y., Sladek R. J. Imperfections in the crystal structure of Cd_{1-x}Mn_xTe. *J. Appl. Phys.* 1982. Vol. 53, no. 12. P. 8589–8592. DOI: 10.1063/1.330506.
86. Kopach V., Kopach O., Shcherbak L., Fochuk P., Bolotnikov A. E., James R. B., Filonenko S. Vertical Bridgman growth and characterization of Cd_{0.95-x}MnxZn_{0.05}Te (x=0.20, 0.30) single-crystal ingots, in *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIX*, Aug. 2017, P. 39. DOI: 10.1117/12.2271767.

87. Zelaya-Angel O., Mendoza-Alvarez J. G., Becerril M., Navarro-Contreras H., Tirado-Mejía L. On the bowing parameter in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95, no. 11. P. 6284–6288. DOI: 10.1063/1.1699493.
88. Olego D. J., Faurie J. P., Sivananthan S., Raccach P. M. Optoelectronic properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ films grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates. *Appl. Phys. Lett.* 1985. Vol. 47, no. 11. P. 1172–1174. DOI: 10.1063/1.96316.
89. Lee Y. R., Ramdas A. K., Aggarwal R. L. Energy gap, excitonic, and “internal” Mn^{2+} optical transition in Mn-based II-VI diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 38, no. 15. P. 10600–10610. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.10600.
90. Kopach V., Kopach O., Kanak A., Shcherbak L., Fochuk P., Bolotnikov A. E., James R. B. High temperature Hall-effect investigations of $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ crystals, in *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XXI*, Sep. 2019, P. 111141–1–8. DOI: 10.1117/12.2529066.
91. Fochuk P., Nakonechnyi I., Kopach O., Verzhak Y., Panchuk O., Komar V., Terzin I., Kutnij V., *et al.* High-temperature treatment of In-doped CZT crystals grown by the high-pressure Bridgman method, in *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIV*, Oct. 2012, P. 85071L-1–9. DOI: 10.1117/12.929035.
92. Fochuk P., Nakonechnyi I., Panchuk O., Kopach O., Nykonyuk Y., Grill R., Belas E., Kim K. H., *et al.* Changes in the Electrical Parameters of CdTe-based Crystals During Isothermal Annealing. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2015. Vol. 62, no. 3. P. 1239–1243. DOI: 10.1109/TNS.2015.2424720.
93. Solodin S. V., Morzhuk B. A., Shestopalov M. A., Zakharuk Z. I., Fochuk P. M. High-temperature electrical properties of undoped $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.05-0.55$) crystals under cadmium vapor pressure. *Chernivtsi Univ. Sci. Herald. Chem.* 2019. no. 818. P. 72–79. DOI: 10.31861/chem-2019-818-10.
94. Fochuk P., Grill R., Panchuk O. The nature of point defects in CdTe. *J. Electron. Mater.* 2006. Vol. 35, no. 6. P. 1354–1359. DOI: 10.1007/s11664-006-0268-9.