

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА**



КОПАЧ ВАСИЛИНА ВІКТОРІВНА

УДК 546.48'47'71'24:066.046.516

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

02.00.21 – хімія твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Чернівці – 2022

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі загальної хімії та хімічного матеріалознавства Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Фочук Петро Михайлович,
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, професор кафедри
хімічного аналізу, експертизи та безпеки харчової
продукції

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Томашик Василь Миколайович,
Інститут фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, завідувач
відділу хімії напівпровідникових матеріалів

доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник
Бондар Анатолій Адольфович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, завідувач
відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів

Захист відбудеться 10 січня 2023 р. о 12:00 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 76.852.42 у Чернівецькому національному університеті імені Юрія Федьковича за адресою:

58012, м. Чернівці, вул. Лесі Українки, 25, ауд. 102

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича за адресою:

58012, м. Чернівці, вул. Лесі Українки, 23

Відгуки на автореферат просимо надсилати за адресою: Вченому секретарю спецради Д 76.852.42, вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58002.

Автореферат розіслано “9” грудня 2022 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Сергій БОРУК

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 потрійній системі CdTe–ZnTe–MnTe зі сторони CdTe;
- вперше досліджено закономірності явища післятоплення в розтопах вказаної системи;
- досліджено вплив термообробки розтопу 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. Рентгенофлуоресцентний аналіз проводився д.ф.-м.н. В.О. Коцюбинським на кафедрі матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету ім. 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи. Сформульовано мету та завдання, вказано об'єкт та предмет проведених досліджень, показано зв'язок роботи з науковими темами, а також її новизну та практичне застосування отриманих результатів.

Перший розділ містить огляд літератури за темою дисертаційної роботи. Представлено фазові рівноваги в подвійних Cd–Te, Zn–Te, Mn–Te та потрійних CdTe–ZnTe, CdTe–MnTe, ZnTe–MnTe системах. Розглянуто структурні, оптичні, електричні властивості кристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ та $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Підкреслено схожість та відмінність між властивостями даних сполук. Вказано на незначну кількість літературних даних щодо структурних особливостей кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$, та їх оптичних і електричних властивостей залежно від вмісту Mn та Zn. Наголошено, що великий науковий інтерес викликає дослідження концентраційного впливу Mn та Zn на параметри ґратки кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$, а також їх вплив на значення ширини забороненої зони та питомого опору.

У **другому розділі** наведено методики синтезу стопів системи CdTe–MnTe–ZnTe та проведення їх диференціального термічного і рентгено-структурного аналізу. Описано методику вирощування кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.10-0.30$, $y=0.05-0.15$) вертикальним методом Бріджмена та розглянуто використані у роботі методи їх дослідження: ІЧ-мікроскопії, вимірювання вольт-амперних характеристик, проведення високотемпературних електричних вимірювань. Для всіх експериментів, які передбачають розрахунки, вказано похибки та методику статистичної обробки результатів.

Третій розділ присвячено опису та обговоренню отриманих результатів дослідження фазових рівноваг системи CdTe–MnTe–ZnTe зі сторони CdTe.

Графіки на рис.1 ілюструють закономірності процесів топлення стопів $\text{Cd}_{0,90-x}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.05, 0.10$ та 0.15). З рис. 1 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.

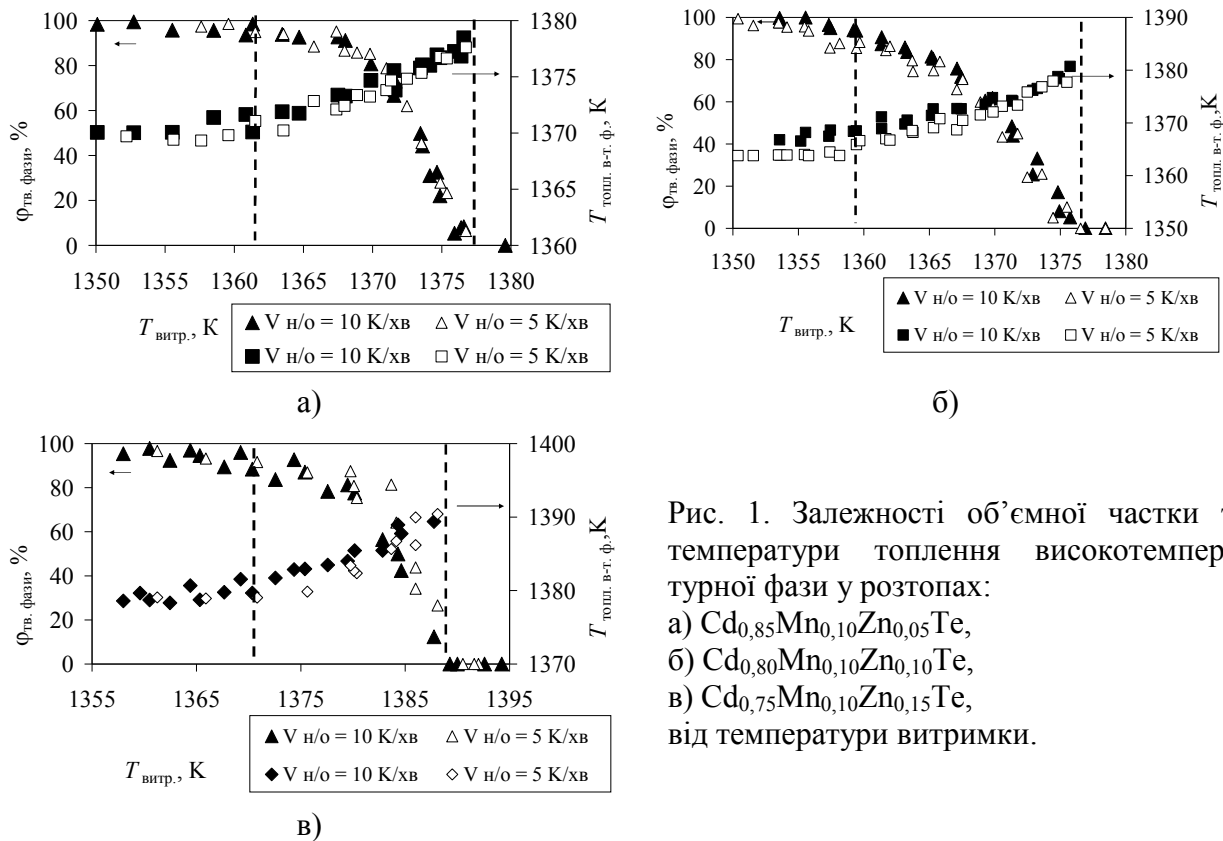


Рис. 1. Залежності об'ємної частки та температури топлення високотемпературної фази у розтопах:
 а) $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$,
 б) $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$,
 в) $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$,
 від температури витримки.

Підвищення температури витримки супроводжується появою ендотермічного ефекту топлення (перший пунктир на рис.1) 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.1 другим пунктиром, який характеризує температуру ліквідусу. Витримка зразків 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.

Топлення стопу $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (рис. 1 в) починається за температури 1371 ± 1 К, що на $10\text{--}12$ 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.

Наведені на рис. 2 напівлогарифмічні залежності частки твердої фази (кластерів) від оберненої температури витримки розтопів дозволяють встановити енергію активації процесу топлення твердої фази. Цей процес характеризується

двома відмінними механізмами. До температури 1382 ± 1 К для ступу $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (рис. 2 а), 1378 ± 1 К для ступу $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (рис. 2 б) та 1367 ± 1 К для ступу $\text{Cd}_{0,60}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (рис. 2 в) топлення твердої фази проходить з нижчою енергією активації (~ 160 кДж/моль, ~ 400 кДж/моль та ~ 200 кДж/моль, відповідно), і, очевидно, що на цій стадії відбувається розрив зв'язків з меншою

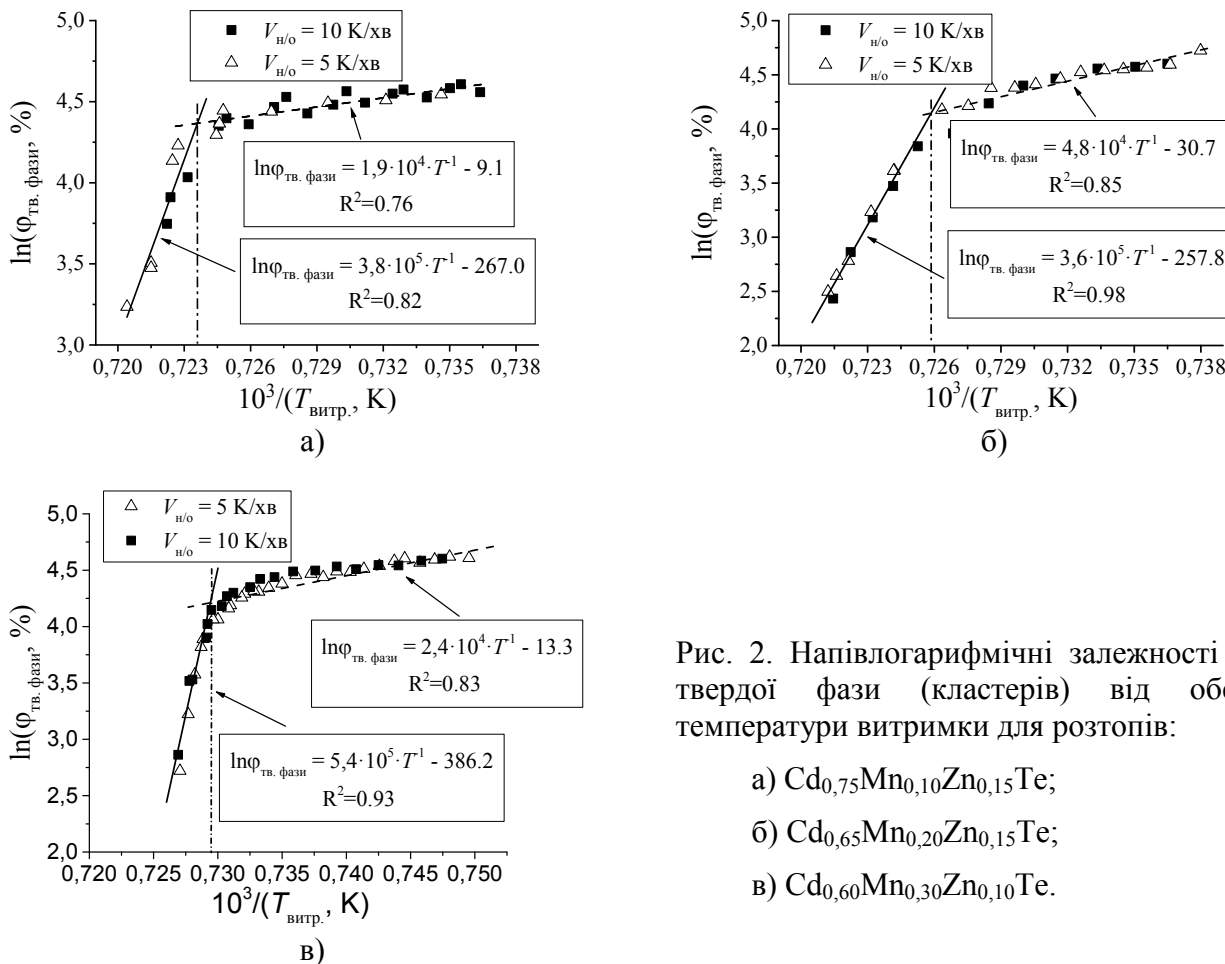


Рис. 2. Напівлогарифмічні залежності частки твердої фази (кластерів) від оберненої температури витримки для розтопів:

- а) $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$;
- б) $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$;
- в) $\text{Cd}_{0,60}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$.

енергією. Коли тверда фаза нагрівається вище таких критичних значень температури, механізм фрагментації твердої фази (кластерів), переходить у процес розчинення кластерів із поверхні, і цей процес потребує більше енергії (~ 3100 кДж/моль, ~ 3000 кДж/моль та ~ 4400 кДж/моль, відповідно). Подібні перетворення характерні і для чистого, і для слабологованого CdTe. Оскільки процес розчинення твердої фази в ступі $\text{Cd}_{0,60}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ потребує трохи більше енергії, порівняно із ступами $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$, це доводить, що структура фрагментів твердої фази (кластерів) може відігравати важливу роль в механізмі їх дисоціації.

Залежність логарифма передекспоненційного множника від енергії активації процесу розчинення кластерів для даних розтопів описується лінійною залежністю, яка характеризує компенсаційний ефект (рис. 3). Отримані значення енергії активації топлення твердої фази близькі до значень для ступу $\text{CdTe} + 2$ мол. % In (вкладка на рис. 3).

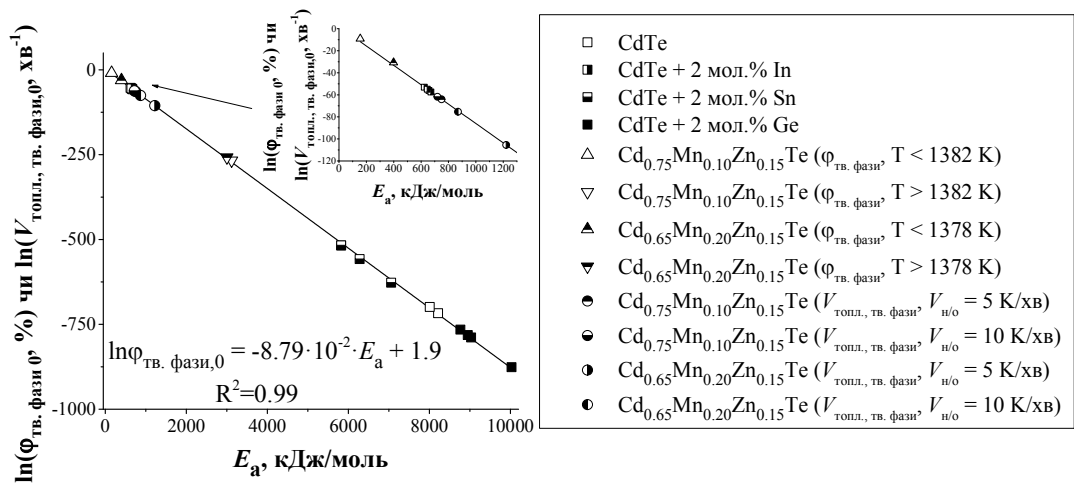


Рис. 3. Взаємозв'язок між передекспоненційним множником та енергією активації процесу розчинення кластерів для розтопів на основі CdTe.

Концентраційні залежності температури початку ефекту топлення стопів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ показують, що з підвищенням концентрації MnTe у вихідних стопах від 5 до 30 % температура початку процесу топлення (солідус системи) має тенденцію до зниження від 1367 ± 1 К до 1358 ± 1 К (для стопів $Cd_{0,95-x}Mn_xZn_{0,05}Te$), від 1363 ± 1 К до 1360 ± 1 К (для стопів $Cd_{0,90-x}Mn_xZn_{0,10}Te$), від 1378 ± 1 К до 1370 ± 1 К (для стопів $Cd_{0,85-x}Mn_xZn_{0,15}Te$) (рис. 4 а).

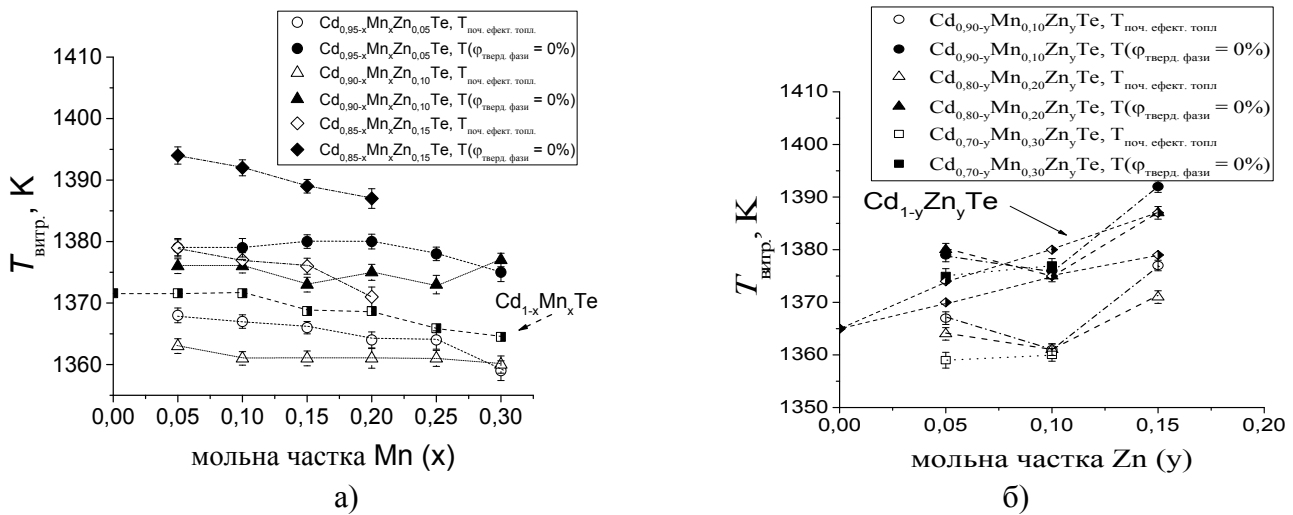


Рис. 4. Концентраційні залежності температури початку ефекту топлення стопів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ (солідус системи) та температури витримки, при якій частка твердої фази рівна нулю, від вмісту MnTe (а) та ZnTe (б) в цих стопах.

Збільшення вмісту ZnTe у стопах призводить до підвищення температури початку ефекту топлення досліджуваних зразків з 1358 ± 1 К до 1375 ± 1 К (рис. 4 б). Це, очевидно, пов'язано із вищою міцністю зв'язку Zn – Te порівняно із зв'язком Cd – Te. Температурний інтервал існування вказаних стопів у двофазному стані (тверда фаза – розтоп) складає 12–15 К.

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 ($S_{\text{крист}}$). Обидві залежності, представлені на рис. 5, характеризуються одними і тими ж критичними температурами витримки стопів, вище яких розтопи вказаних стопів перебувають уже в гомогенному вигляді, тобто відбувається повне топлення цих стопів. А, отже, тільки після перегрівів вище цих температур проходить процес повної кристалізації розтопів (максимальне значення площі запису ефекту кристалізації розтопів). Таким чином, для усунення всіх кластерів, що залишилися 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 ± 1 К (рис.5 а, б), а стоп $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (рис.5 в) – вище 1391 ± 1 К.

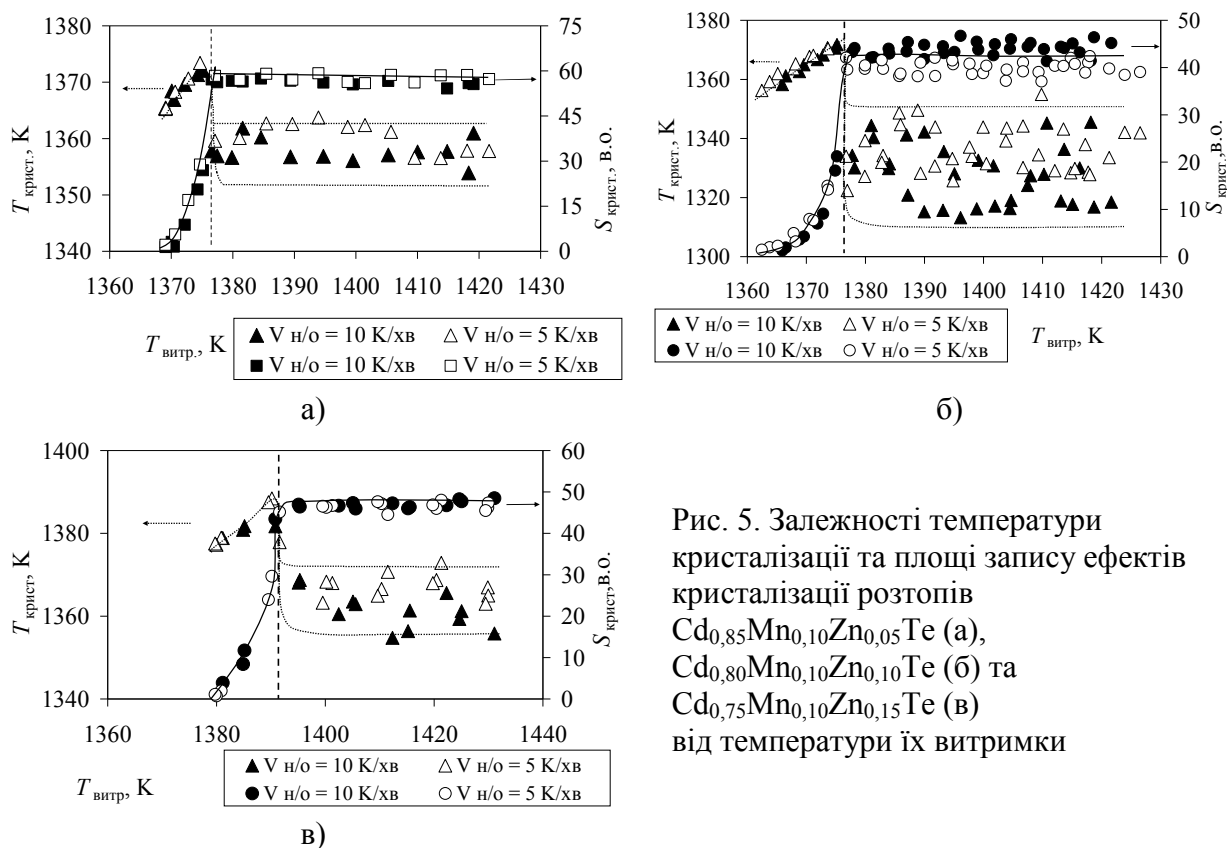


Рис. 5. Залежності температури кристалізації та площі запису ефектів кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (б) та $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (в) від температури їх витримки

На рис. 6 представлені температурні залежності швидкостей кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ у напівлогарифмічних координатах. Для обох швидкостей нагріву/охолодження ці залежності описуються рівнянням Арреніуса:

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

а процес кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ характеризується E_a в межах 380–530, 600–820 та 690–730 кДж/моль, відповідно.

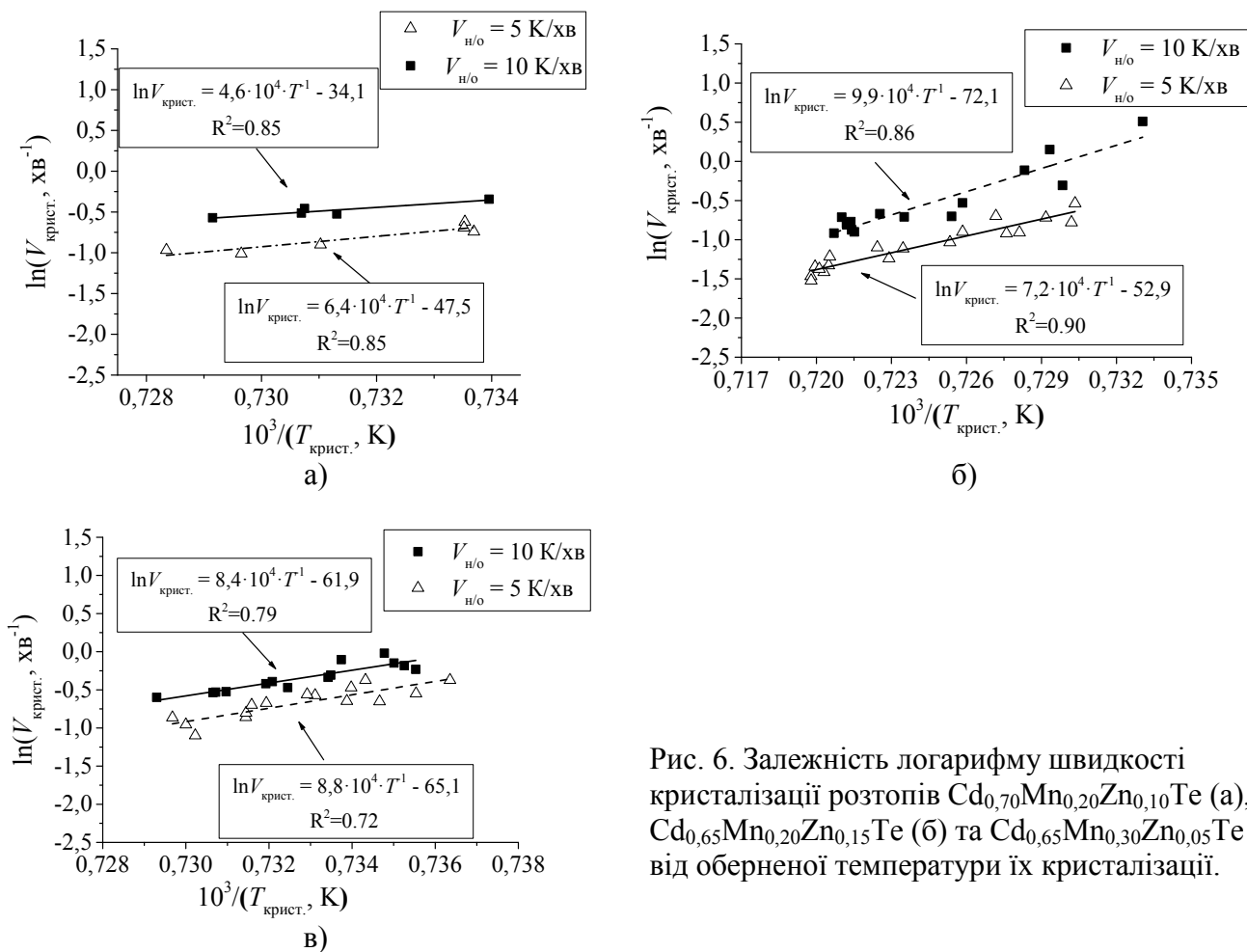


Рис. 6. Залежність логарифму швидкості кристалізації розтопів $\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (б) та $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (в) від оберненої температури їх кристалізації.

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 $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ (такий же вміст CdTe в стопі), спостерігаємо близькі значення величини енергії активації. А це означає, що домінуючу роль у процесах кристалізації даних стопів відіграє структура на основі зв'язків $\text{Cd} - \text{Te}$.

Отримавши відповідні числові значення із рівнянь, які зображені на рис. 6 ($\ln V_{\text{крис.},0}$ та E_a), можна побудувати залежність логарифма передекспоненційного множника від енергії активації процесу кристалізації даних розтопів (рис.7). Із даного графіка видно, що ці значення описуються лінійною залежністю, яка свідчить про компенсаційний ефект.

Крім того, для порівняння, на рис.7 приведені аналогічні дані для параметрів топлення чистого CdTe та слабологованого домішками In , Ge та Sn . Всі дані показують чіткий взаємозв'язок термодинамічних параметрів процесу топлення твердої фази на основі CdTe .

Четвертий розділ присвячено вирощуванню монокристалів та дослідженню їх кристалічної якості. У результаті роботи отримано 9 злитків різного стехіометричного складу (табл. 1). Варто зазначити, що не всі злитки є монокристалічними (рис. 8), причому, структурна досконалість кристалів знижується із зростанням вмісту ZnTe . Це пов'язано із тим, що процес вирощування злитків із 15% ZnTe потребує вищих температур витримки розтопів ($T_{\text{топл}}(\text{ZnTe}) = 1568 \text{ K}$).

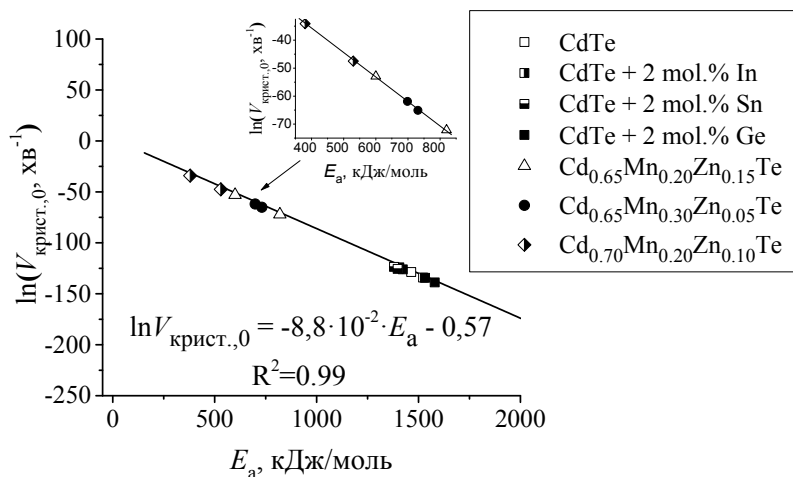


Рис. 7. Взаємозв'язок між передекспоненційним множником та енергією активації процесу кристалізації розтопів на основі CdTe.

Таблиця 1.

Злиток	Температура росту, К (низ ампули)	Злиток	Температура росту, К (низ ампули)
Cd _{0,90} Mn _{0,05} Zn _{0,05} Te	1399	Cd _{0,70} Mn _{0,20} Zn _{0,10} Te	1424
Cd _{0,85} Mn _{0,10} Zn _{0,05} Te	1401	Cd _{0,60} Mn _{0,30} Zn _{0,10} Te	1411
Cd _{0,75} Mn _{0,20} Zn _{0,05} Te	1397	Cd _{0,75} Mn _{0,10} Zn _{0,15} Te	1411
Cd _{0,65} Mn _{0,30} Zn _{0,05} Te	1399	Cd _{0,65} Mn _{0,20} Zn _{0,15} Te	1417
Cd _{0,80} Mn _{0,10} Zn _{0,10} Te	1405		

У всіх вирощених злитках спостерігалася наявність меншої чи більшої кількості крапель, які то зосереджувалися у певних місцях зразків, то були рівномірно розподілені по всій площині кристалів (рис. 8).

Цікавим є також те, що наявність двійників спостерігається не у всіх вирощених злитках. Лише монокристали складу Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe (x = 0.20, 0.30 та y = 0.05, 0.10) містили велику кількість двійників по всій довжині злитку (рис. 9).

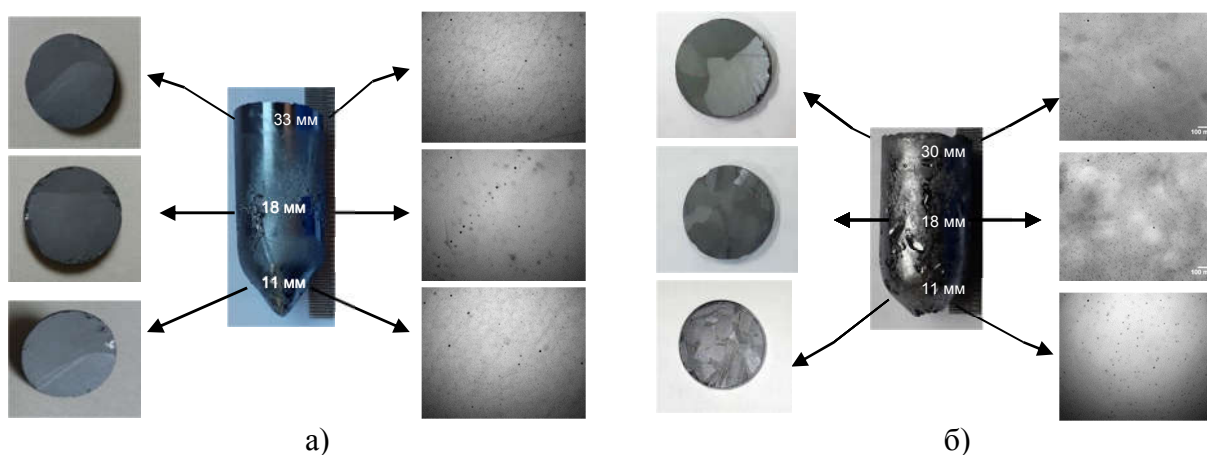


Рис. 8. Фотографії вирощених злитків Cd_{0,90}Mn_{0,05}Zn_{0,05}Te (а), Cd_{0,65}Mn_{0,20}Zn_{0,15}Te (б) та вирізаних із них шайб.

Примітно, що наші результати узгоджуються із описаними раніше дослідженнями морфології і кристалічності двійників у кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.2$ та $x = 0.35$). Таким чином, впливає, що незначна кількість Zn (0,05 та 0,10 мол. %) не впливає на тенденцію до 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 $y = 0.05, 0.10$).

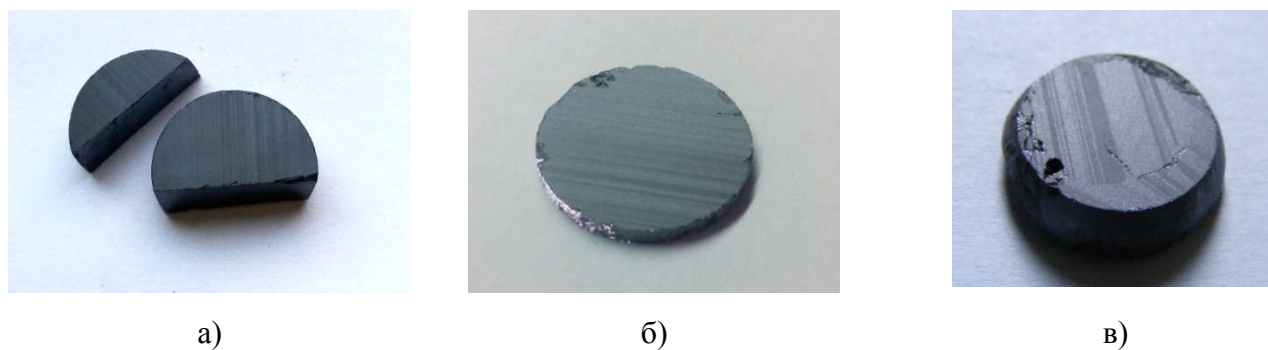


Рис. 9. Фотографії шайб вирощених злитків із наявними двійниками: $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (б), $\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (в)

З наведених типових ПЧ- зображень (рис. 10) видно, що у зразках кристала $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ присутні вкраплення сферичної форми малих розмірів (до 20 мкм), що випадковим чином розподілені по площині кристала (рис. 10 а). Проте деякі вкраплення демонструють тенденцію до упорядкування вздовж квазіпаралельних ліній двійників (рис. 10 б).

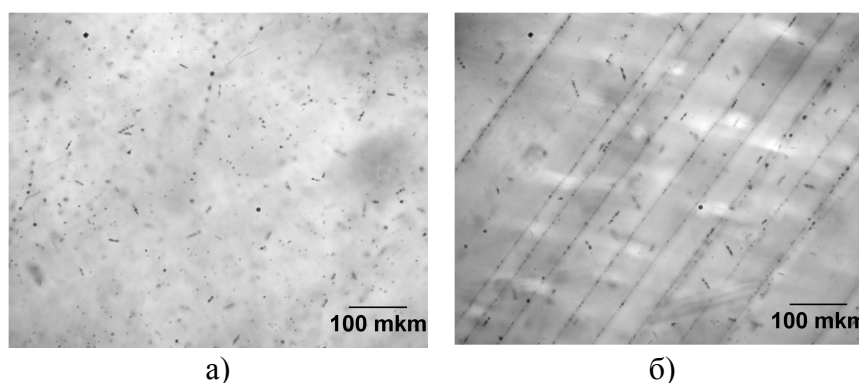


Рис. 10. ПЧ-знімки зразка $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ ($g=0,5$): а - перпендикулярно до осі росту, б – вздовж осі росту.

На основі даних рентгеноструктурного аналізу отримано графіки залежності сталої ґратки кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ від вмісту Mn та Zn (рис. 11). Як бачимо, стала ґратки досліджуваних злитків лінійно зменшується від 6,4316 Å до 6,3754 Å зі збільшенням концентрації Mn (рис. 11 а) та Zn (рис. 11 б). Аналогічна ситуація спостерігається для кристалів $\text{Cd}(\text{Mn})\text{Te}$ та $\text{Cd}(\text{Zn})\text{Te}$ при збільшенні концентрації MnTe та ZnTe, відповідно. Тобто, це ще раз підтверджує той факт, що атоми Mn та Zn заміщують атоми Cd у вузлах кристалічної ґратки.

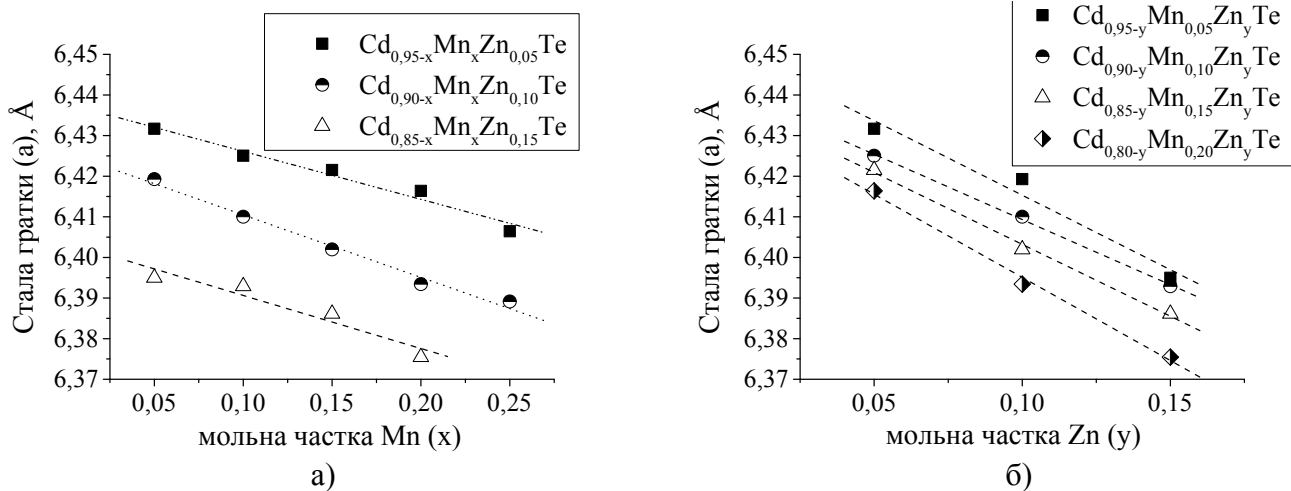


Рис. 11. Залежності сталої ґратки кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ від вмісту MnTe (а) та ZnTe (б).

Отримані рівняння для пунктирних ліній:

$$a = 6.4379 - 0.1182 \cdot x \text{ для } \text{Cd}_{0,95-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0,05}\text{Te},$$

$$a = 6.4258 - 0.1537 \cdot x \text{ для } \text{Cd}_{0,90-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0,10}\text{Te},$$

$$a = 6.4037 - 0.1308 \cdot x \text{ для } \text{Cd}_{0,85-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0,15}\text{Te},$$

де a – стала ґратки, x – мольна частка Mn .

$$a = 6.4520 - 0.3669 \cdot y \text{ для } \text{Cd}_{0,95-y}\text{Mn}_{0,05}\text{Zn}_y\text{Te},$$

$$a = 6.4415 - 0.3213 \cdot y \text{ для } \text{Cd}_{0,90-y}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_y\text{Te},$$

$$a = 6.4386 - 0.3538 \cdot y \text{ для } \text{Cd}_{0,85-y}\text{Mn}_{0,15}\text{Zn}_y\text{Te},$$

$$a = 6.4360 - 0.4093 \cdot y \text{ для } \text{Cd}_{0,80-y}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_y\text{Te},$$

де a – стала ґратки, y – мольна частка Zn .

Після проведення оптичних вимірювань зразків вирощених кристалів побудовано графіки залежностей величини ширини забороненої зони для даних кристалів від вмісту MnTe (рис. 12 а) та ZnTe (рис. 12 б), які ілюструють практично лінійні залежності з різними кутами нахилу ліній для обох випадків. З аналізу лінійних залежностей встановлено, що при зростанні мольної частки MnTe на 10 % значення ширини забороненої зони підвищується в середньому на 0,11–0,12 еВ, а за такого ж зростання частки ZnTe – ширина забороненої зони підвищується на 0,09 – 0,10 еВ.

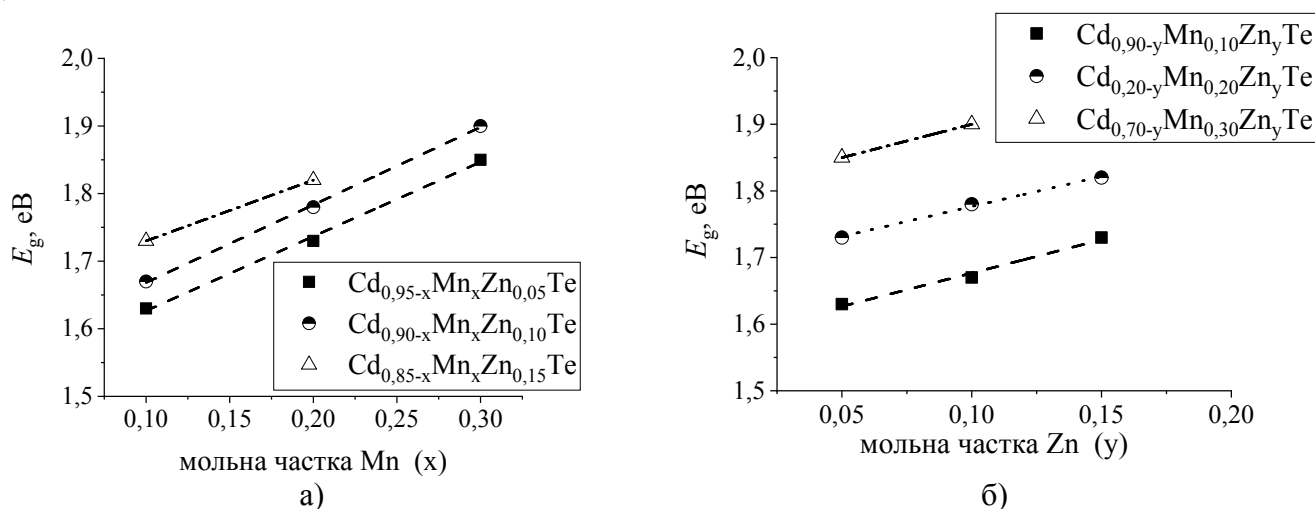


Рис. 12. Графіки залежності величини забороненої зони вирощених злитків $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ від вмісту MnTe (а) та ZnTe (б)

У п'ятому розділі описуються дослідження електричних властивостей кристалів твердих розчинів CdTe–MnTe–ZnTe. За допомогою вимірювань вольт-амперних характеристик зразків було встановлено, що зміна концентрації Mn та Zn практично не впливає на величину питомого опору кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$. Всі зразки були низькоомними із значенням питомого опору $\sim 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, що зумовлено, скоріш за все, наявністю вакансій металу (аналогічно ситуації в CdTe).

З метою дослідження впливу Mn на ансамбль точкових дефектів кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ були проведені високотемпературні вимірювання електропровідності та ефекту Холла для зразків з вмістом ZnTe рівним 5 та 10 мол. %, а MnTe – 10 та 20 мол. %.

Введення в кристал CdTe 5 мол. % ZnTe та 10 мол. % MnTe зумовлює значно вищу концентрацію вакансій в матеріалі (рис. 13 а). Очевидно, що, крім вакансій Кадмію, з'являється також і значна кількість вакансій Мангану і Цинку:



Введення в кристал CdTe 5 мол. % ZnTe та 20 мол. % MnTe лише посилює цю тенденцію. Спочатку рухливість носіїв заряду зростає (рис. 13 б, лінії 1 і 2), але після нагрівання до 1173 К сильно зменшується, залишаючись вже практично незмінною (рис. 13 б, лінія 3). Це може свідчити про діркову провідність кристалу.

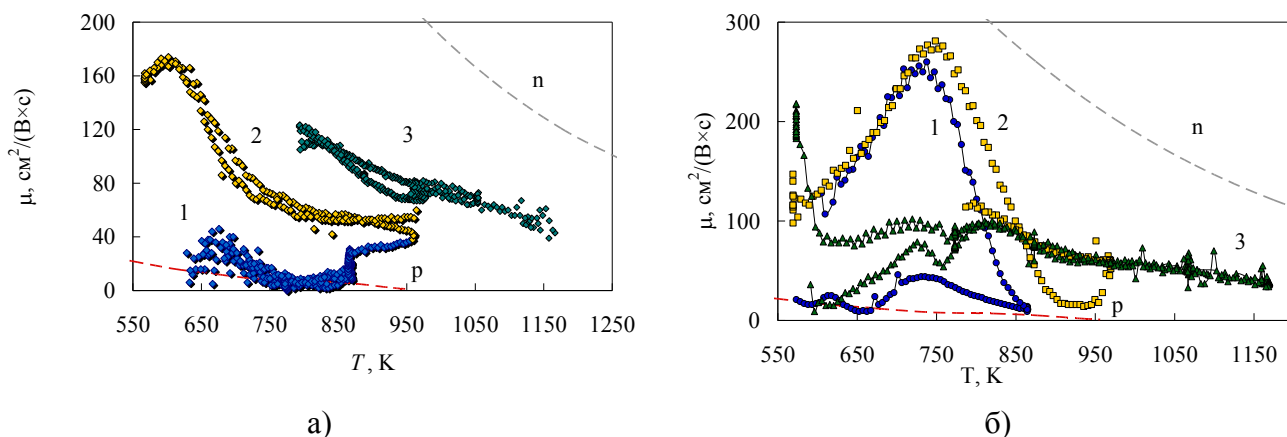


Рис. 13. Температурна залежність рухливості носіїв заряду в зразку $Cd_{0,85}Mn_{0,10}Zn_{0,05}Te$ (а) та $Cd_{0,75}Mn_{0,20}Zn_{0,05}Te$ (б) під тиском пари кадмію. Нижня пунктирна лінія – типова залежність рухливості дірок для CdTe, верхня пунктирна лінія – типові величини рухливості електронів для CdTe.

Аналогічна ситуація спостерігалася у кристалах твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0,45$). Початкове збільшення значень рухливості було зумовлено, скоріш за все, насиченням поверхні кристалу міжвузловим Кадмієм, який потім продифундував у об'єм зразка.

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 873К мають нахили, близькі до нуля в усіх зразках (рис. 14). 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. 14а, 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 замінили Cd) в вузлах кристалічної ґратки, нейтралізують донорний ефект впровадження кадмію із парової фази в матрицю кристалу.

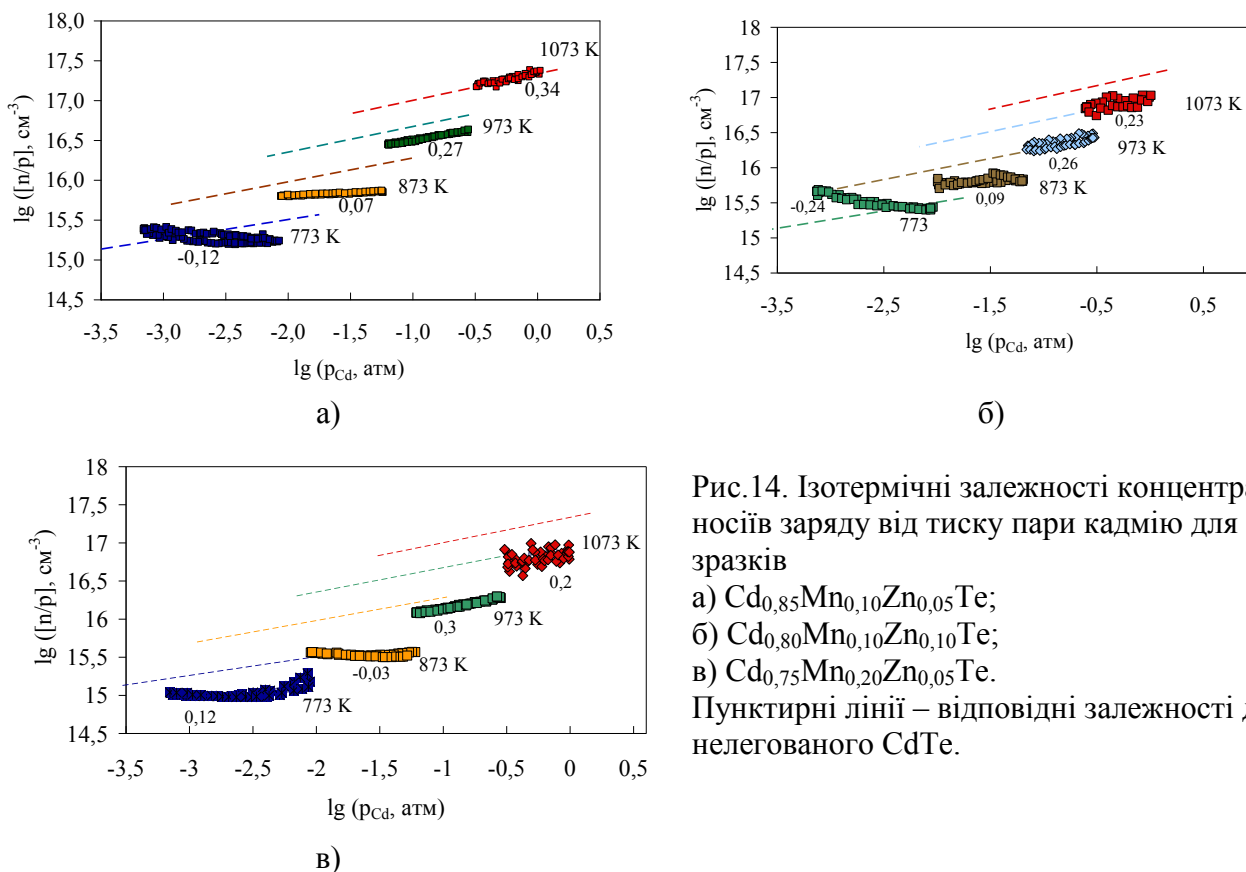


Рис.14. Ізотермічні залежності концентрації носіїв заряду від тиску пари кадмію для зразків
 а) $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$;
 б) $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$;
 в) $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$.
 Пунктирні лінії – відповідні залежності для нелегованого CdTe.

Рис. 14 також ілюструє, що концентраційні лінії для усіх зразків знаходяться нижче ліній для нелегованого CdTe, що підтверджує наше припущення про значну кількість вакансій металу в матеріалі.

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.

**НАУКОВІ ПРАЦІ, В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ
ОСНОВНІ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Korach, V., Korach, O., Fochuk, P., Shcherbak, L., Bolotnikov, A. and James, R. B., “Differential thermal analyses of $Cd_{0.95-x}Mn_xZn_{0.05}Te$ alloys,” Proc. SPIE 8852, 88521D-1-5 (2013). **(Scopus)**
Здобувачем проведено ДТА досліджуваних стопів, опрацьовано отримані термограми та прийнято участь у формулюванні висновків на основі одержаних результатів.
2. Korach, V., Korach, O., Fochuk, P., Shcherbak, L., Bolotnikov, A. and James, R. B., “Kinetic parameters of $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ alloys melting and crystallization processes,” Phys Status Solidi (C) 11, 1533–1537 (2014). **(Scopus)**
Здобувачем підготовлено зразки для термічних вимірювань, здійснено дослідження та проведено аналіз отриманих результатів.
3. Korach, V., Korach, O., Fochuk, P., Filonenko, S., Shcherbak, L., Bolotnikov, A. E. and James, R. B., “Vertical Bridgman growth and characterization of $Cd_{0.95-x}Mn_xZn_{0.05}Te$ ($x=0.20, 0.30$) single-crystal ingots,” Proc. SPIE 10392, 1039214-1–8 (2017). **(Scopus)**
Здобувачем підготовлено вихідні матеріали для синтезу і росту кристалів, здійснено дослідження структурних та оптичних властивостей одержаних кристалів, проведено аналіз отриманих результатів.
4. Korach, V., Korach, O., Kanak, A., Shcherbak, L., Fochuk, P., Bolotnikov, A. E. and James, R. B., “Properties of $Cd_{0.90-x}Mn_xZn_{0.10}Te$ ($x = 0.10, 0.20$) crystals grown by Vertical Bridgman method,” Proc. SPIE 10762, 1076212- 1–8 (2018). **(Scopus)**
Здобувачем досліджено термодинамічні параметри росту кристалів твердих розчинів, вивчено морфологічну структуру отриманих злитків.
5. Korach, V., Korach, O., Kanak, A., Shcherbak, L., Fochuk, P., Bolotnikov, A. E. and James, R. B., “High Temperature Hall-effect Investigations of $Cd_{0.85}Mn_{0.10}Zn_{0.05}Te$ Crystals,” Proc. SPIE 11114, 111141- 1–8 (2019). **(Scopus)**
Здобувачем підготовлено зразки для проведення високотемпературних вимірювань, прийнято участь в інтерпретації результатів.
6. Руснак С. М., Матвій А. В., Копач В. В., Копач О. В., Щербак Л. П., Фочук П. М., “Кінетичні параметри топлення та кристалізації стопів складу $Cd_{0.85-x}Mn_xZn_{0.15}Te$ ($x=0.05–0.20$)”, Науковий вісник Чернівецького університету, – Випуск 819.: Хімія, – Чернівці, с. 83 – 88, 2019. **(Категорія В до 03.2020)**
Здобувачем узагальнено дані ДТА для досліджуваних стопів, а також сформульовано висновки.
7. Korach, V., Korach, O., Shcherbak, L., Fochuk, P., Bolotnikov, A. E. and James, R. B., “Thermodynamics and crystal growth of $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.10, 0.20, y=0.15$),” Proc. SPIE 11838, 1183819– 1–7 (2021). **(Scopus)**
Здобувачем досліджено кінетичні та термодинамічні закономірності процесів топлення стопів, а також розшифровано рентгенограми вироцених злитків.

8. Матвій А. В., Копач В. В., Руснак С. М., Копач О. В., Щербак Л. П., Фочук П. М., “Фазові рівноваги в стопах твердих розчинів $Cd_{0,80}Mn_{0,20}Te$ ”, Науковий вісник Чернівецького університету, – Випуск 828.: Хімія, – Чернівці, с. 27 – 32, 2021. (Категорія В до 03.2020)

Здобувачем проведено аналіз отриманих даних ДТА для досліджуваних стопів, а також прийнято участь у формулюванні висновків.

ОСНОВНІ НАУКОВІ ПРАЦІ, ЯКІ ЗАСВІДЧУЮТЬ АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Автоматизована установка диференційно-термічного аналізу /О. В. Копач, В. В. Копач, А. І. Канак // Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми інформатики та комп'ютерної техніки». – м. Чернівці. – 3–5 травня 2012 р. – С. 68–69.
2. Синтез і диференційно-термічний аналіз сплавів $Cd_{0,95-x}Mn_xZn_{0,05}Te$ / О. В. Копач, В. В. Копач, П. М. Фочук, Л. П. Щербак // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2013». – Київ. – квітень 2013 р. – С. 134–135.
3. Особливості кристалізації сплавів твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xZn_yTe$ ($x=0,05-0,25$; $y=0,10-0,15$) / О. В. Копач, В. В. Копач, А. І. Канак, П. М. Фочук, Л. П. Щербак // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2016» – Київ. – 6–8 квітня 2016 р. – С. 74–75.
4. Поведінка сплавів $Cd_{1-x}Mn_xZn_yTe$ ($x=0,05-0,25$; $y=0,10-0,15$) в околі інтервалу температур топлення / О. В. Копач, В. В. Копач, П. М. Фочук, Л. П. Щербак // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка» – Суми. – 18 – 22 квітня 2016 р. – С. 138.
5. Structural properties of $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.05-0.30$, $y=0.05-0.15$) crystals / Vasylyna Kopach, Oleh Kopach, Larysa Shcherbak, Petro Fochuk // 10th International Conference of the Hellenic Crystallographic Association. – NCSR “Demokritos”. – Athens, Greece. – 15–17 October 2021. – P. 91–92.

Анотація

Копач В. В. Фізико-хімічні закономірності фазових перетворень та властивості стопів потрійної системи $CdTe-ZnTe-MnTe$. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.21 – хімія твердого тіла (хімічні науки). – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, 2022.

Дисертація присвячена вивченню фазових перетворень в системі $CdTe-MnTe-ZnTe$ зі сторони $CdTe$ та дослідженню властивостей монокристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.05 - 0.30$, $y = 0.05-0.15$).

Методом диференціального термічного аналізу досліджено параметри топлення та кристалізації стопів складу $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.10 - 0.30$, $y = 0.05-0.15$).

Встановлено, що з підвищенням концентрації MnTe у вихідних стопах від 10 до 30 %, температура початку ефекту топлення стопів (солідус системи) має тенденцію до зниження, у той час збільшення вмісту ZnTe у стопах призводить до підвищення температури початку ефекту топлення досліджуваних зразків.

Вирощено серію монокристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.05 - 0.30$, $y = 0.05 - 0.15$). Досліджено кількісний розподіл вкраплень другої фази у вирощених злитках. На основі результатів рентгеноструктурних досліджень визначено, що значення сталої ґратки досліджуваних злитків $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.05 - 0.30$, $y = 0.05-0.15$) лінійно зменшується від 6,43(1) Å до 6,37(5) Å зі збільшенням концентрації Mn та Zn. У результаті проведених оптичних вимірювань встановлено, що величина ширини забороненої зони кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.05 - 0.30$, $y = 0.05 - 0.15$) лінійно зростає із збільшенням вмісту MnTe та ZnTe. Вивчення природи домінуючих носіїв заряду у кристалах $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ за різних температур показали, що спостерігається підвищений вміст в кристалах вакансій металу.

Ключові слова: система CdTe–MnTe–ZnTe, ДТА, температура топлення, температура кристалізації, об'ємна частка твердої фази, фазові перетворення, монокристали $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$, XRD - аналіз, високотемпературні електричні вимірювання, точкові дефекти.

Аннотація

Копач В. В. Физико-химические закономерности фазовых превращений и свойства стопов тройной системы CdTe–ZnTe–MnTe. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела. – Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, Черновцы, 2022.

Диссертация посвящена изучению фазовых преобразований в системе CdTe–MnTe–ZnTe со стороны CdTe и исследованию свойств монокристаллов $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.05 - 0.30$, $y = 0.05 - 0.15$).

Методом дифференциально-термического анализа исследованы параметры топки и кристаллизации стопов состава $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.10 - 0.30$, $y=0.05-0.15$). Установлено, что с повышением концентрации MnTe в исходных стопах от 10 до 30 %, температура начала эффекта топки стопов (солідус системы) имеет тенденцию к снижению, в то время как увеличение содержания ZnTe в стопах приводит к повышению начала температуры топки исследуемых образцов.

Выращена серия монокристаллов $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.05 - 0.30$, $y = 0.05 - 0.15$). Исследовано количественное распределение вкраплений второй фазы в выращенных слитках. На основе результатов рентгеноструктурных исследований определено, что значение постоянной решетки исследуемых слитков $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.05 - 0.30$, $y = 0.05-0.15$) линейно уменьшается от 6,43(1) Å до 6,37(5) Å с увеличением концентрации Mn и Zn. В результате проведенных оптических измерений установлено, что значения ширины запрещенной зоны

кристаллов $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.05 - 0.30$, $y = 0.05 - 0.15$) линейно увеличивается с увеличением содержания MnTe и ZnTe . Изучение природы доминирующих носителей заряда в кристаллах $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ при разных температурах показали, что в исследуемом материале наблюдается повышена концентрация вакансий металла.

Ключевые слова: система CdTe-MnTe-ZnTe , дифференциальный термический анализ, температура топки, температура кристаллизации, объемная часть твердой фазы, монокристаллы $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$, XRD-анализ, высокотемпературные электрические измерения, точечные дефекты.

Summary

Kopach V. V. Physical and chemical regularities of phase transitions and properties of CdTe-ZnTe-MnTe ternary system. – Manuscript.

Thesis for obtaining the scientific degree of candidate of chemical sciences in the specialty 02.00.21 – Solid State Chemistry (chemical sciences). – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, 2022.

The thesis is devoted to the study of phase transitions in the CdTe-MnTe-ZnTe system from the CdTe side and experimental investigation of the properties of $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ single crystals ($x = 0.05 - 0.30$, $y = 0.05-0.15$).

The differential thermal analysis (DTA) method was used for investigation of the melting and crystallization kinetic parameters of $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ alloys ($x = 0.10 - 0.30$, $y = 0.05-0.15$). It was found that the changing of the MnTe content from 10 to 30 mol. % decreases a melting temperature from 1367 ± 1 K to 1358 ± 1 K (for $\text{Cd}_{0.95-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$, $x=0.10 - 0.30$), from 1363 ± 1 K to 1360 ± 1 K (for $\text{Cd}_{0.90-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ alloys, $x=0.10 - 0.30$), from 1378 ± 1 K to 1370 ± 1 K for $\text{Cd}_{0.85-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ alloys ($x=0.10 - 0.20$). The ZnTe content increasing led to an increase in the melting temperature of the samples from 1358 ± 1 K to 1375 ± 1 K.

The activation energies of melting and crystallization processes for $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ alloys under different conditions are established. The dependence of the logarithm of the preexponential factor on the activation energy of melting process for $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.10 - 0.30$, $y = 0.10 - 0.15$) melts has a linear behavior and corresponds to the compensation effect. The values of the activation energy E_a for crystallization process of $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ melts ($x = 0.20 - 0.30$, $y = 0.05 - 0.15$) are 380 – 820 kJ/mol and are commensurate with the activation energies of the crystallization process of pure CdTe and alloys of CdTe-In systems. This means that the dominant role in crystallization processes of these alloys belongs to the structure centered on the role of CdTe bonds. These results are in good agreement with previously published results concerning melting and crystallization processes for CdTe -based melts.

Based on the obtained differential thermal analysis data, $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ single crystals ($x = 0.05 - 0.30$, $y = 0.05 - 0.15$) were grown by the vertical Bridgman method. The structural perfection of the crystals decreases with increasing ZnTe content. This is

due to the fact that the process of growing ingots with 15% ZnTe requires higher growth temperatures ($T_{\text{melt}}(\text{ZnTe}) = 1568 \text{ K}$). It is also interesting that the presence of twins is not observed in all grown ingots. Only $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x = 0.20, 0.30$ and $y = 0.05, 0.10$) crystals are single-grain with large number of twins. Our data is in agreement with the analyses the morphology and crystallography of twins in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.2$ and $x = 0.35$) crystal. Thus, 0.05 and 0.10 mol. % of Zn has no influence at twins formation in process of $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x = 0.20, 0.30$ and $y = 0.05, 0.10$) crystals growth. The typical IR microscope images of all as-grown crystals show that the size of Te inclusions was about 5-20 μm in all samples. But the Te inclusions in some ingots were distributed across the entire plane of the crystals uniformly, while in the other ingots Te precipitates show evidently tendency to ordering in quasi parallel lines and stacking faults formation that can be caused by lateral mechanism of the crystal growth. According to XRD-analyses the value of the lattice constant of the $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ingots ($x = 0.05 - 0.30, y = 0.05-0.15$) linearly decreases from 6.43(1) \AA to 6.37(5) \AA with increasing MnTe and ZnTe concentration. By measuring the transmission spectra, it was determined that the band-gap of the grown semiconductor crystals linearly increases with an increasing amount of MnTe and ZnTe.

According to the results of the high temperature Hall-effect investigations, it was found that the lattice of grown $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ crystals is unstable and its stabilization is achieved by holding the samples for several hours at 873 K–973 K. The study of the nature of the dominant charge carriers in the investigated ingots at different temperatures showed that there is an increased content of metal vacancies in these crystals.

Keywords: CdTe–MnTe–ZnTe system, differential thermal analysis (DTA), melting temperature, crystallization temperature, solid phase (clusters), phase transitions, $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ single crystals, XRD-analyses, high-temperature electrical measurements, point defects.