

© 1999р. З.І. Захарук, В.В. Горбунов, С.Г. Дремлюженко,
Ю.П. Стецко, І.М. Раренко

Чернівецький державний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці

РОЗПОДІЛ Mn У КРИСТАЛАХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Досліджено було вивчення розподіл Mn у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при різних концентраціях рентгенівським і радіоізотопним методами.

Investigation of Mn distribution in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals at different Mn concentration by X-ray and radioisotope methods were carried out.

Останнім часом зріс інтерес до вивчення властивостей кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$, оскільки вони мають широку перспективу практичного використання у мікро- і оптоелектроніці.

У системі Cd-Mn-Te найкраще досліджені діаграми, що є основою даного концентраційного трикутника [1-3]. На боковій діаграмі Mn-Te існують дві сполуки: MnTe ($T_{пл}=1438$ К), що має чотири високотемпературні поліморфні перетворення, а також $MnTe_2$ ($T_{розкл}=1088$ К) [2]. За даними робіт [4,5] у потрійній системі Cd-Mn-Te існує два квазібінарні розрізи CdTe-Mn і $CdTe-MnTe$, які розбивають цю систему на три частини.

У частковій системі CdTe-MnTe-Te існує три види твердих розчинів з обмеженою розчинністю [6]. На основі проведених досліджень автор робить висновок про ширину області гомогенності твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Мета даного дослідження – вивчення розподілу Mn у кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при різних концентраціях Mn рентгенівським і радіоізотопним методами.

Для виготовлення сплавів використовували матеріали Mn 99,999%, а також Cd і Te з чистотою 99,9999%. Сплавлення і вирощування кристалів проводили у вакуумованих кварцових ампулах, покритих піролітичним графітом [7]. Вирощування кристалів проводили методом Бріджмена з градієнтом температури на фронті кристалізації 10-15 град/см і швидкістю 2 мм/год.

Для рентгенівських досліджень монокристалічні блоки орієнтували за кристалографічними площинами (111) або (110), паралельно до яких струнною різкою нарізали шайби. Поверхню шайб шліфували абразивними порошками і полірували алмазними пастами. Для зменшення спо-

творення кристалічної ґратки на поверхні проводили хімічне травлення шайб у поліруючому травнику [8].

Дослідження мікроструктури сплавів на мікротвердомірі ПМТ-3 не виявило включень другої фази, а мікротвердість сплавів при навантаженні на алмазну пірамідку 20 г становила 68-74 кг/мм².

Прецизійні вимірювання параметру ґратки a вирощених кристалів проводились методом однокристалного спектрометра – методом Бонда [9]. Точність вимірів становила 0,001Å.

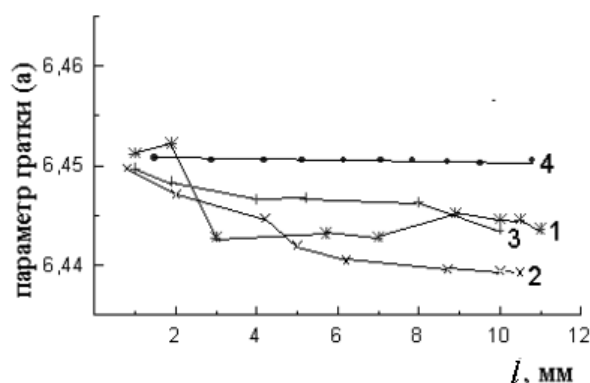
Дослідження показали, що при $x>0,25$ спостерігається порушення структурної досконалості кристалів. При $x>0,3$ атомні площини викривляються настільки, що точне визначення a стає неможливим. Тому виміри a проводились тільки для $x<0,2$.

У результаті проведених експериментів встановлено, що характер розподілу Mn по довжині злитка помітно залежить від часу гомогенізації (рис.1).

Нерівномірний розподіл марганцю обумовлений тим, що у системі на початку синтезу проходять реакції утворення CdTe, MnTe і $MnTe_2$, характеристикою яких може слугувати енергія Гіббса ΔG : $\Delta G(MnTe_2)<\Delta G(MnTe)<\Delta G(CdTe)$ [1,6]. При 1008 К проходить розклад $MnTe_2 = MnTe + \text{рідина}$ [2]). Температура плавлення MnTe найвища, і з ростом концентрації Mn у сплаві час розчинення MnTe у розплаві буде впливати на розподіл Mn по об'єму розплаву. Отже, для одержання рівномірного розподілу компонентів необхідно проведення довготривалого синтезу і примусове перемішування розплаву. Лінійність зміни a по злитку досягається часом синтезу $Cd_{1-x}Mn_xTe$ не менше 70 год.

Таблиця 1 Залежність параметра ґратки у $Cd_{1-x}Mn_xTe$ від x .

x	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
$a \pm \Delta a$ (Å)	$6,4793 \pm 0,001$	$6,4725 \pm 0,001$	$6,4712 \pm 0,001$	$6,4680 \pm 0,001$	$6,4668 \pm 0,001$

Рис.1. Значення величини параметра ґратки a по довжині злитків $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при різній тривалості синтезу: $t=18$ год (1), 24 год (2), 30 год (3), 70 год (4).

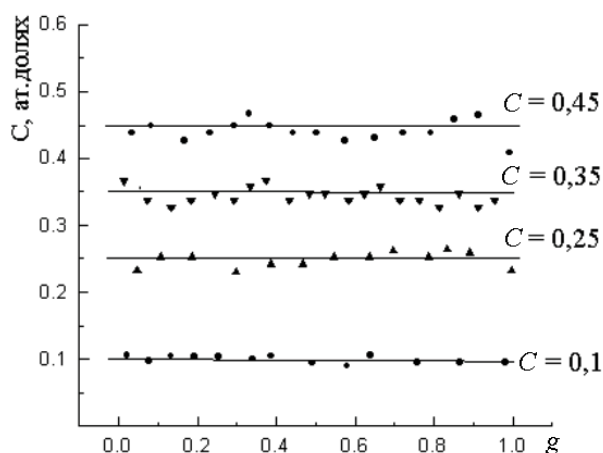
Негативним фактором при одержанні сплавів, що містять марганець, є їх взаємодія з матеріалом контейнеру [3]. Тому проведення довготривалого синтезу, особливо при $x > 0,25$ часто спричинює до пошкодження і розриву ампули, в якій проходить синтез.

Взаємодія шихти і контейнера відбувається також через наявність невеликої кількості оксидів, якими покриті вихідні матеріали. Зменшення вмісту оксидів сприяє послабленню взаємодії сплаву і ампули. Але при синтезі сплавів в атмосфері водню для відновлення оксидів, відбувається адсорбція водню елементами сплаву, оскільки водень з більшістю металів утворює тверді розчини [10]. Це, в свою чергу, викликає до утворення раковин і погіршення структури матеріалу.

Тому, при значному вмісті Mn у твердому розчині ($x > 0,25$) тривалість гомогенізації була менша оптимальної.

Дослідження показали, що параметр ґратки $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при $x < 0,2$ лінійно залежить від вмісту Mn у відповідності з правилом Вегарда (таблиця 1).

З метою точного встановлення концентраційного розподілу використовували радіоізотопний аналіз. У графітовані кварцові ампули вносили ~50 мг розчину $MnCl_2$, міченого радіоактивним ізотопом ^{54}Mn , і проводили висушування при температурі 320-330K. Потім туди завантажували розраховану масу сплаву Mn+Te+Cd. Введення такої кількості активного марганцю забезпечувало питому активність шайб 10^3 імп/хв. Після цього проводили вакуумування, відпаювання ампул і синтез твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Рис.2. Розподіл Mn вздовж злитків $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Прямі відповідають загрузочному вмісту марганцю.

Кристали вирощували методом Бріджмена. Одержані злитки різали на шайби товщиною 2-3 мм перпендикулярно до осі росту. Активність шайб вимірювали на установці УМР-1500. Порівнянням активності зразків і еталонів визначали концентрацію Mn у кожній шайбі. Результати вимірів представлені на рис.2. Виявлено, що Mn розподіляється в об'ємі кристала без локальних мікронеоднорідностей, в тому числі і на границях блоків і двійників для $x < 0,25$.

Коефіцієнт розподілу Mn знаходили використовуючи формулу Пфанна [11], по графічній залежності $\lg(C/C_0) = f(\lg(1-g))$, де g – частина закристалізованого злитку; C – концентрація марганцю у твердій фазі; C_0 – початкова концентрація марганцю у розплаві. Значення k визначали по відрізку, який відтинається прямою по осі ординат – k_1 , а також розраховували по куту нахилу даної прямої – k_2 до осі абсцис. Визначені в такий спосіб значення k_1 і k_2 були близькі до одиниці. Незначні відхилення, що спостерігали у випадку з високим вмістом марганцю, могли бути обумовлені неоднорідністю розподілу по злитку, яке пояснюється недостатньою гомогенізацією розплаву.

Отже визначені величини коефіцієнтів $k_1 \cong k_2$, отже, розчинність MnTe у CdTe у рідкій і у твердій фазах суттєво не відрізняється.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Sanio K. Cadmium tellurid. - New-York: Akad.Press, 1978.
2. Абрикосов Н.Х., Дюльдина К.А., Жданова В.В. Исследование системы Mn-Te // Изв. АН СССР Неорган. материалы. - 1968. - 4, №11. - С.1878-1884.
3. Салли А. Марганец. - М.: Металлургиздат, 1959.
4. Феи Р.Н., Панчук О.Э., Савицкий А.В., Белоцкий Д.П. Исследование взаимодействия в системах CdTe-Co и CdTe-Mn // Изв. АН СССР Неорган. материалы. - 1968. - 14, №1. - С.170-171.
5. Triboulet R., Heurrtel A., Rioux J. Obtaining and investigation of Cd_{1-n}Mn_nTe and MnTe crystals: determination of phase composition of pseudoibinary CdTe-MnTe diagram // J. Crystal Growht. - 1990. - 101. - P.131.
6. Мамонтов М.Н. Термодинамические свойства твердых растворов Cd_{1-n}Mn_nTe // ЖФХ. - 1997. - 71, № 1. - С.9-14.
7. Кроль Л.Я., Нашельский А.Я., Хлыстовская М.Д. Методика покрытия кварцевых изделий графитом // Заводская лаборатория. - 1971. - 27. - С.177-178.
8. Томашик В.Н., Томашик З.Ф. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа A^{II}B^{VI} // Неорганические материалы. - 1997. - 33, №12. - С.1450-1455.
9. Кшевецкий С.А., Михайлюк И.П., Остапович М.В. и др. Применение многоволновой дифракции к определению параметров решетки // УФЖ. - 1979. - 24, №10. - С.1480-1485.
10. Зломанов В.П. Р-Т-Х диаграммы двухкомпонентных систем. - М.: Изд-во МГУ, 1980.
11. Пфанн В. Зонная плавка. - М.: Металлургиздат, 1960.