

УДК 621.315.546

© Копач О.В., Щербак Л.П., Фочук П.М., 2015

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ДИНАМІКА СТРУКТУРИ РОЗПЛАВІВ НА ОСНОВІ КАДМІЙ ТЕЛУРИДУ

Методом похідного термічного аналізу виявлено коливання температури розплавів на основі кадмій телуриду під час опускання в зону температурного градієнта. Розглядаються можливі причини виникнення нестабільностей стану розплавів і взаємопов'язаних автоколиваний утворених структур.

Ключові слова: CdTe, розплав, структура розплаву, осциляції, похідний диференційний аналіз

Вступ

Потреби практичного використання в оптоелектроніці, дозиметрії, перетворювачах сонячної енергії та ін. об'ємного (\varnothing до 100 мм) Кадмій телуриду стимулюють детальне вивчення закономірностей процесів вирощування цих монокристалів із рідкої фази [1, 2]. Проте, на відміну від елементарних напівпровідників та напівпровідників групи A^3B^5 , процеси зародкоутворення і зростання монокристалів групи A^2B^6 , зокрема CdTe, із розплаву залишаються досі не до кінця зрозумілими. Навіть довідникові значення температури плавлення CdTe ($T_{пл}$) характеризуються значним розкидом – від 1298 до 1373 К [2].

Нечисленність прямих експериментальних спостережень процесів формування кристалів CdTe зумовлена, перш за все, природою самої сполуки, до складу якої входять компоненти з високою пружністю пари за вищих, ніж $T_{пл}$, CdTe, температур. Необхідність капсулювання матеріалу у термостійкому, але ослаблюючому інтенсивність рентгенівських променів, кварці ускладнює можливість використання традиційних дифракційних методів дослідження. На сьогодні відомі результати лише кількох нейтронографічних досліджень розплавлених CdTe та ZnTe групою Гаспарда [3, 4]. Останні дійшли до висновку про збереження вище $T_{пл}$ CdTe основних параметрів твердої фази (валентний кут, міжатомна відстань, координаційне число, тип зв'язку між атомами).

На основі даних Гаспарда група Годлевського і Челіковського створила модель структурних перетворень CdTe методом *ab initio* (із перших принципів) [5-10], у якій спостерігається сітка розгалужених ланцюгів із атомів телуру за температур, дещо вищих від температури плавлення. У моделі знайшов відображення відомий експериментаторам

факт переохолодження (затримка процесу кристалізації розплаву), але власне сама кристалізація не проглядалась аж до дуже низьких (біля 800 К) температур. І хоча з тих пір було використана низка інших підходів теоретичного моделювання фазового переходу між конденсованими фазами Кадмій телуриду [11], повної відповідності експериментальним даним не досягнуто.

Методом прецизійного диференційно-термічного аналізу в [12] було виявлена низка додаткових ендотермічних ефектів при плавленні CdTe за температур 1372 ± 1 ; 1379 ± 1 ; 1393 ± 1 та 1413 ± 1 К, що свідчить про наявність певних структурних перетворень розплаву.

Метод спрямованої кристалізації CdTe та CdZnTe найбільш продуктивний для вирощування об'ємних монокристалів, тому останнім часом у літературі з'явилися результати моніторингу структурних перетворень розплавів CdTe та CdZnTe *in situ* акустичними [13], магнітної індукції (*eddy current* [14]) чи теплофізичними [15] методами.

Метою нашої роботи було спостереження за динамікою зміни структурно-чутливих параметрів CdTe у процесі вирощування об'ємного кристала методом спрямованої кристалізації за допомогою похідного термографічного аналізу (ПТА).

Методика експерименту

Контроль за тепловими ефектами під час ізотермічної витримки розплаву (*in situ*) та у процесі опускання ампули з матеріалом у температурному градієнті проводився за допомогою комп'ютера з використанням спеціально розробленої програми шляхом розрахунку похідної від температури по часу показів контролюючої Pt/PtRh термопари. Остання фіксувалася зовні в центрі плоского

дна тонкостінної графітізованої кварцової ампули внутрішнім діаметром 40 мм, що містила попередньо синтезований матеріал масою 70 г. Градієнт температури на фронті кристалізації складав 4,5 К/см. Швидкість опускання регулювалась у межах 1 – 10 мм/год.

Результати й обговорення

Рис.1 відображає кінетику зміни температури розплаву CdTe (верхня крива) та наявність осциляцій похідної dT/dt (нижня крива) при охолодженні розплаву CdTe із швидкістю опускання в зону температурного градієнта, рівну 1,3 (а) та 10,6 мм/год (б). При

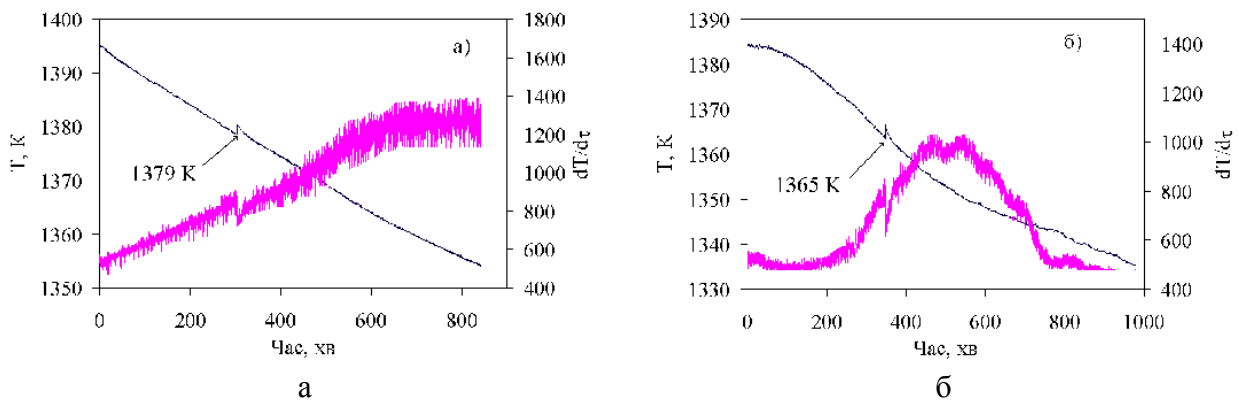


Рис. 1. Екзотермічні ефекти (верхня крива) й осциляції похідної dT/dt (нижня крива) при охолодженні розплаву CdTe зі швидкістю опускання 1,3 (а) та 10,6 мм/год (б), виявлені методом похідного термічного аналізу (ПТА)

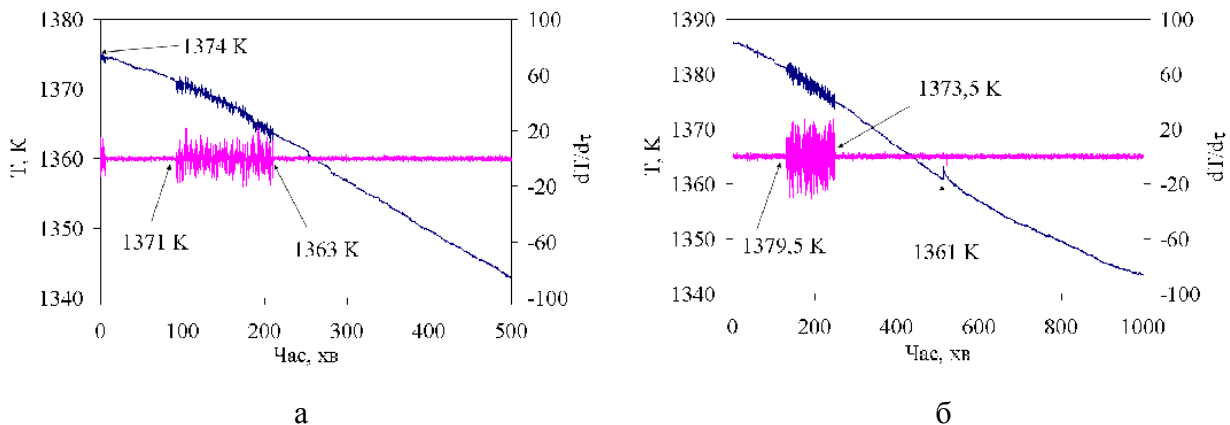


Рис. 2. Осциляції температури розплаву CdTe + 2 мол. % In у процесі спрямованої кристалізації із швидкістю охолодження 4,3 К/год. (а) та 9 К/год. (б)

Під час охолодження більш перегрітого (до 1387 К) розплаву CdTe + 2 мол. % In осциляції починаються при вже характерній (див. Рис.1, а) температурі 1379 К і нівелюються біля 1374 К. Основний екзотермічний ефект, зумовлений, очевидно, кристалізацією CdTe, спостерігається при 1361 К. Якщо ж цей розплав перегріто незначно (до 1374 К), то

повільному охолодженні розплаву контрольною термопарою зафіксовано помітний екзотермічний ефект за температури 1379 К (Рис.1, а), нижче якої посилюються осциляції температури розплаву. Пришвидшення процесу охолодження понижує температуру ефекту до 1365 К, відомої в літературі як температура плавлення CdTe (Рис.1, б).

Присутність у розплаві CdTe 2 ат % домішки Індію не усунуло осциляцій температури розплаву (Рис. 2), а, навпаки, інтенсифікувало їх, що проявилось осциляціями запису показів контрольною термопарою в інтервалі температур 1371-1363 К.

осциляції температури розплаву починаються при 1371 К і завершуються при появі твердої фази (1363 К).

Осциляції температури виникають і в розплаві $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ (Рис. 3), де початком є досягнення 1394 К, а завершенням вже характерна температура 1379 К.

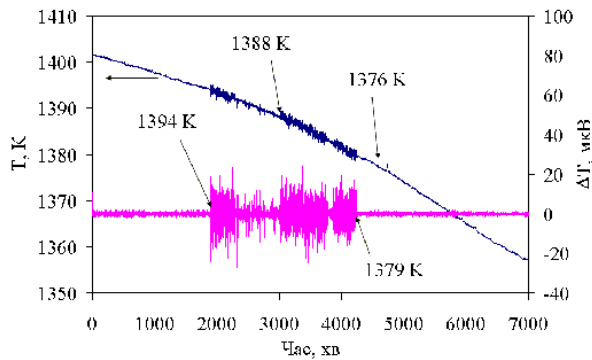


Рис. 3. Осциляції температури розплаву $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ при опусканні в градієнті температур 4 К/ хв. із швидкістю 1 мм /год.

Раніше методом вимірювань динамічної в'язкості розплавів $CdTe$ [16] та $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ було виявлено його нетривіальну поведінку: під час ізотермічної витримки за температури 1403,0 К відбувалися періодичні синусоподібні коливання в'язкості (рис.4), природа яких залишилася невідомою.

Явище синусоїдних осциляцій температури розплаву під час росту кристалів багатьох матеріалів відоме віддавна [17-18]. Теплофізичною основою для розуміння таких процесів у більшості випадків вважається конвекція, зумовлена значною неомогенністю розплаву або взаємозв'язком між транспортними процесами і зовнішніми чинниками. Стійка вільна конвекція у гравітаційному полі характеризується п'ятьма параметрами: термічною дифузією, кінематичною в'язкістю, різницею температур, характеристичною довжиною і добутком гравітаційного прискорення на коефіцієнт об'ємного розширення рідини. Ці параметри

входять у дві безрозмірні величини – числа Релея і Прандтля.

Якщо число Релея (один із критеріїв подібності, що визначає поведінку рідини під впливом градієнта температури) перевищить деяке критичне значення, рівновага рідини стає нестійкою і виникають конвективні потоки. Виникає біфуркація у динаміці рідини. Критичне значення числа Релея є точкою біфуркації для динаміки рідини.

Число Прандтля характеризує подібність полів швидкості та температури в потоці і є мірою співвідношення інтенсивності перенесення імпульсу внутрішнім тертям та інтенсивності перенесення енергії теплопровідністю в потоці рідини.

Явище конвекції в розплавах $CdTe$ і $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$, на перший погляд, може бути основною причиною виникнення розглянутих осциляцій температури розплаву під час опускання в змінному температурному полі. Але звертають на себе увагу температури початку осциляцій: 1379 К (рис. 1, а; рис. 2, б; рис. 3), 1371 К (рис. 2, а), 1365 К (рис. 1, б), які на термограмах нагрівання при дослідженнях методом ДТА проявлялися додатковими (вище «точки плавлення» $CdTe$ 1365 К) ендотермічними ефектами [12].

Якщо поява додаткових ендотермічних ефектів може бути пояснена поетапною деструкцією певних успадкованих від кристала фрагментів (кластерів, ланцюгів, асоціатів тощо), то логічно припустити, що при зменшенні температури в гомогенному розплаві відбувається зворотний процес.

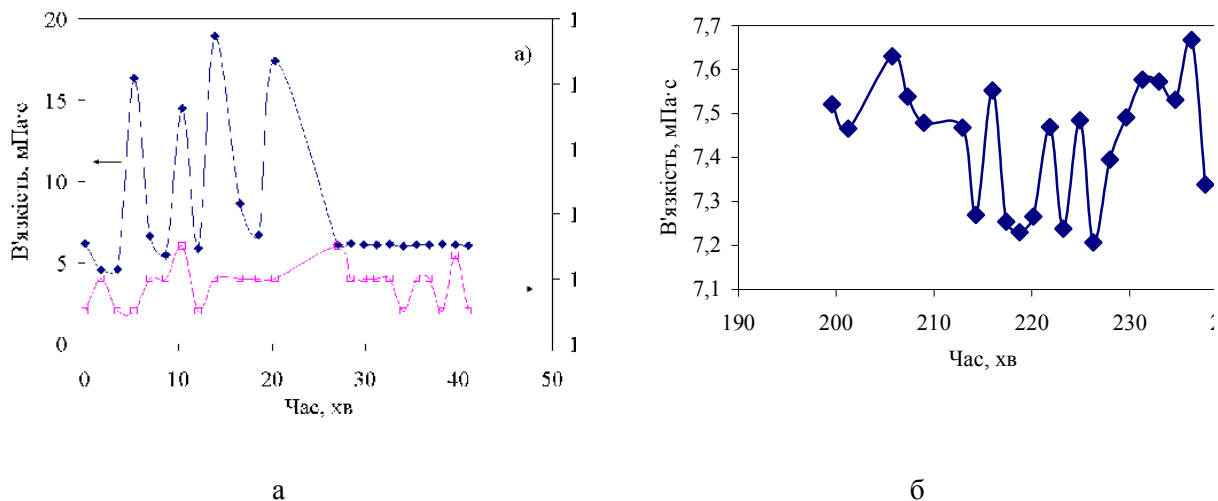


Рис. 4. Осциляції динамічної в'язкості розплавів $CdTe$ [15] і $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ під час ізотермічної витримки за температури 1403 К.

За певних критичних температур, очевидно, можуть виникати лабільні або стійкі

зв'язки між атомами певного типу як необхідна умова для формування передзародків із певним типом кристалографічної орієнтації чи структури. Справді, саме такий підхід при моделюванні процесу фазового переходу рідкий-твердий CdTe використовується у теоретичних моделях [20, 21], що базуються на квантово-механічному потенціалі порядку зв'язку (quantum-mechanics-based bond-order potential).

Заслуговує уваги також нещодавно запропонована в [22] аналітична модель кристалізації речовин із урахуванням утворення в пересиченій фазі нанокластерів як передумови виникнення і росту зародків кристала шляхом приєднання нанокластерів. Показано, що в таких системах при певних умовах стаціонарний режим кристалізації втрачає стійкість і переходить в осциляторний режим. У розплаві виникають взаємопов'язані часові коливання концентрації речовини, що кристалізується, густини нанокластерів і функції розподілу нанокластерів за розмірами.

Причиною осциляцій розплавів CdTe і $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$, відображених на рис.1-4, уявляється обмін найбільш легким компонентом системи – кадмієм – між рідкою і паровою фазами. Пересичення розплаву телуром унаслідок виходу кадмію у вільний об'єм над розплавом може інтенсифікувати процес формування й об'єднання нанокластерів на основі телуру доки атоми кадмію не повернуться в розплав і тимчасово зменшать пересичення.

Висновки

Методом похідного термічного аналізу зафіксовано осцилюючі коливання температури розплавів CdTe, CdTe + 2 мол. % In та $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ під час ізотермічної витримки розплаву та під час опускання в зону із градієнтом температур при вирощуванні кристалів методом спрямованої кристалізації. Виявлено збіг температур початку осциляцій із температурами додаткових ендотермічних ефектів, виявлених при нагріванні розплавів на основі CdTe методом диференційно-термічного аналізу. За основу пояснення причини осциляцій взято факт обміну найбільш легким компонентом системи – кадмієм – між рідкою і паровою фазами. Пересичення розплаву телуром може спричинити формування зв'язків між атомами телуру з наступним поглинанням атомів кадмію, які тимчасово повернулись у розплав. Характеристичні температури виникнення та існування таких автоколивних структур, очевидно, визначаються не лише дифузійними

параметрами, густиною і розкидом нанокластерів за розмірами, а й енергією міжатомних зв'язків.

Список літератури

1. Narrow Gap II-VI Compounds for Optoelectronic and Electromagnetic Applications. Ed. Peter Capper. Chapman and Hall, Electronic Materials Series, Vol. 3, 1997.
2. CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications. Eds. R. Triboulet, Paul Siffert. 561 Pages.
3. J.-P. Gaspard, C. Bergman, R. Bellissent, C. Bichara, P. Chieux, J. Colart. Structure of liquid II-IV compounds: CdTe// J. Non-Crystalline Solids.-1987. - Vol. 97. – P.1283-1286.
4. J.-P. Gaspard, J.-Y. Raty, R. Ceolin, R. Bellissent, J.C. Bergman //J. Non-Crystalline Solids.- 1996.- Vol. 205-207.-P. 75-78.
5. V.V. Godlevsky, J.J. Derby and J.R. Chelikowsky, Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of Liquid CdTe and GaAs: Semiconducting versus Metallic Behavior// Phys. Rev. Lett. - 1998.- Vol. 81.- P. 4959^1962
6. V.V. Godlevsky, M. Jain, J.J. Derby, and J.R. Chelikowsky, First principles calculations of liquid CdTe at temperatures above and below the melting point// Phys. Rev. Vol. B 60, 8640-8649 (1999).
7. J.R. Chelikowsky, J.J. Derby, V.V. Godlevsky, M. Jain, and J.Y. Raty, Ab Initio Simulations of Liquid Semiconductors using the Pseudopotential-Density Functional Method // Phys.: Condens. Matter Vol. 13 , No 41, R817-R854, (15 October 2001).
8. M. Jain, V.V. Godlevsky, J.J. Derby, and J.R. Chelikowsky, First principles simulations of liquid ZnTe// Phys. Rev. Vol. B 65, 035212 (2002).
9. J.R. Chelikowsky, M. Jain and J.J. Derby: Simulating Semiconductor Liquids with Ab Initio Pseudopotentials and Quantum Forces in: Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics XV, D.P Landau, S.P Lewis and H.B. Schuttler (Eds.), Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin (2002).
10. J.R. Chelikowsky, M. Jain, and J.J. Derby: Optical Conductivity of Liquid Semiconductors. in: Computational Modeling and Simulation of Materials (Proceedings of the 10th CIMTEC World Ceramics Congress and Forum on New Materials), P. Vincenzini and A.D. Esposito (Eds.), Techna Sri. (2002).
11. X. W. Zhou, D. K. Ward, B. M. Wong, F. P.

- Doty. Melt-growth dynamics in CdTe crystals// Phys. Rev. Letts. - 2012.- Vol. 108.- P. 245503
12. Shcherbak L., Kopach O., Turyanska L., Feychuk P. Thermographical study of polymorphic transition in CdTe lattice // Вісник Львів ун-ту. Сер. хім. - 2000. Вип. 39. - С.157-161.
 13. Douglas T. Queheillalt, Haydn N.G. Wadley. Laser ultrasonic sensing of the melting and solidification of cadmium telluride// J. Cryst. Growth 225 (2001) 34–44
 14. B.W Choi, H.N.G Wadley In situ studies of Cd_{1-x}Zn_xTe nucleation and crystal growth // J. Cryst.Growth 01/2000; Vol. 208(s 1–4):219–230
 15. P. I. Feychuk, L. P. Shcherbak, O. V. Kopach. Thermographical monitoring of structure transformations in Cd_{1-x}Zn_xTe melts // Functional Materials. - 2005. - Vol. 12, № 4. - С. 793-796.
 16. L. Shcherbak, O. Kopach, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, Ch. Dong, P. Sifert The viscosity of liquid cadmium telluride// J. Crystal Growth Vol. 212 (2000) 385-390.
 17. J.R. Carruthers, Origins of convective temperature oscillations in crystal growth melts. // J. Cryst. Growth. - 1976. - Vol. 32, N1. - P. 13–26.
 18. J.A. Milsom, B.R. Pamplin. Thermal oscillations in melts. // Progress in Crystal Growth and Characterization .- 1981.- Vol. 4, N3.- P. - 195-219.
 19. Dennis Elwell, Erik Andersen, R.R. Dils. Temperature oscillations in silicon melts. J. Cryst. Growth Vol. 98, №4. - 1989.- P. 667–678
 20. X.W. Zhou, D.K. Ward, B.M. Wong, and F.P. Doty. Melt-Growth Dynamics in CdTe Crystals // Phys. Rev. Letts. 2012. - Vol. 108. - 245503
 21. D. K. Ward, X. W. Zhou, B. M. Wong, F. P. Doty, and J. A. Zimmerman. Analytical bond-order potential for the cadmium telluride binary system. // Phys. Rev. B. - 2012. - Vol. 85, P.115206
 22. Ф. Мирзоев, Л.А. Шелепин. Роль нанокластерів кристалізуючого компонента в процесах об'ємної кристалізації. // Письма в ЖТФ.- 2002.- Т. 28, вып. 1.- С. 15 – 21.

Kopach O.V., Shcherbak L.P., Fochuk P.M.

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University

DYNAMIC OF CADMIUM TELLURIDE BASED MELTS STRUCTURE

Sinusoidal temperature oscillations of large amplitude and with periods ranging from a few seconds to a few minutes have been reported for many different crystal growth melt materials and configurations. In this paper, such oscillations were obtained during cooling of molten Cadmium telluride in growth process by directional solidification method (the Bridgman method). Several models of the origins of these temperature oscillations are described which can explain the reported results.