

УДК 535.3, 535.51

О.В. Копач, С.О. Баланецький, Л.П. Щербак, П.І. Фейчук  
**Термографічний контроль процесів газоутворення в системі CdTe-Ge**

*Чернівецький національний університет, м. Чернівці, Україна*

Встановлено, що процес розчинення кластерів з ростом температури відбувається в інтервалі не менше 20 К вище  $T_{\text{топл}}$ . Досліджено збереження в даних розплавах умов для безактиваційного зародкоутворення внаслідок структурованості розплаву, перегрітого на 5-10 К вище TE.

**Ключові слова:** телурид кадмію, диференційно-термічний аналіз, дефекти.

*Стаття постуила до редакції 27.06.2001; прийнята до друку 3.10.2001*

## I. Вступ

Модифікація властивостей CdTe домішкою Ge (підвищення опору до  $10^{10}$  Ом·см, стабілізація електричних параметрів при близьких до кімнатної температурах) дає можливість отримувати рефрактивний, фоточутливий та детекторної якості матеріал [1-3]. Через низьку розчинність Ge в ґратці CdTe такий матеріал одержують лише вирошуванням із розплаву. Враховуючи, що між структурою розплаву і вирошеного з нього кристала є взаємозв'язок, актуальною стала необхідність фундаментальних досліджень стану розплавів даної системи в залежності від термічної біографії розплаву та факторів, що визначають процеси кристалізації.

Вивчення взаємозв'язку між параметрами топлення твердої фази і кристалізації одержаного розплаву необхідне також при розробці програм для комп'ютерної технології вирошування з розплаву матеріалу із заданими властивостями. При керуванні процесом термічної обробки розплаву перед кристалізацією комп'ютер, як правило, враховує дані температурного контролю за тепловими процесами в ростовій системі з

допомогою термопари. У зв'язку з цим першочергове значення набуває термографічне дослідження стану системи та адекватна інтерпретація отриманих результатів.

## II. Технологія експерименту

В даній роботі методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) проведено дослідження впливу швидкості нагрівання та охолодження ( $V_{\text{н/о}}$ ) та часу ізотермічної витримки ( $t_{\text{в}}$ ) при певній температурі розплаву на параметри процесів топлення й кристалізації високотемпературної фази в системі CdTe-Ge при  $x_{\text{Ge}} = 0,01-0,04$ . Дослідження проведено на установці "Netsch 404 S" при  $V_{\text{н/о}} = 2; 5$  і  $10$  К/хв.

З метою мінімізації впливу тепло- і температуропроводності CdTe на точність реєстрації температури досліджуваної системи маса зразків складала лише 0,500 г. Наважки елементарних компонентів напівпровідникової чистоти запаювались в кварцовій ампулі для термічного аналізу, відкачаній до вакууму біля  $10^{-5}$  мм рт. ст. Після синтезу і розплавлення зразки

оохолоджувались до кімнатної температури, і вільний об'єм, що утворився над компактним зразком, доводився до мінімального значення. Розмір останнього не перевищував 10 % по відношенню до об'єму ампули. Така операція виконувалась з метою уніфікації умов сублімації CdTe та її мінімізації в серії зразків як з однаковим, так і різним вмістом домішки.

Програмне забезпечення обробки даних установки для ДТА, розроблене одним із авторів, давало можливість прецизійного аналізу температурно-часових координат процесу з точністю до 0,5 К та 0,1 хв. Калібровка Pt/PtRh термопар проведена шляхом термографіювання Au, Ge, Ag.

### III. Обговорення результатів експерименту

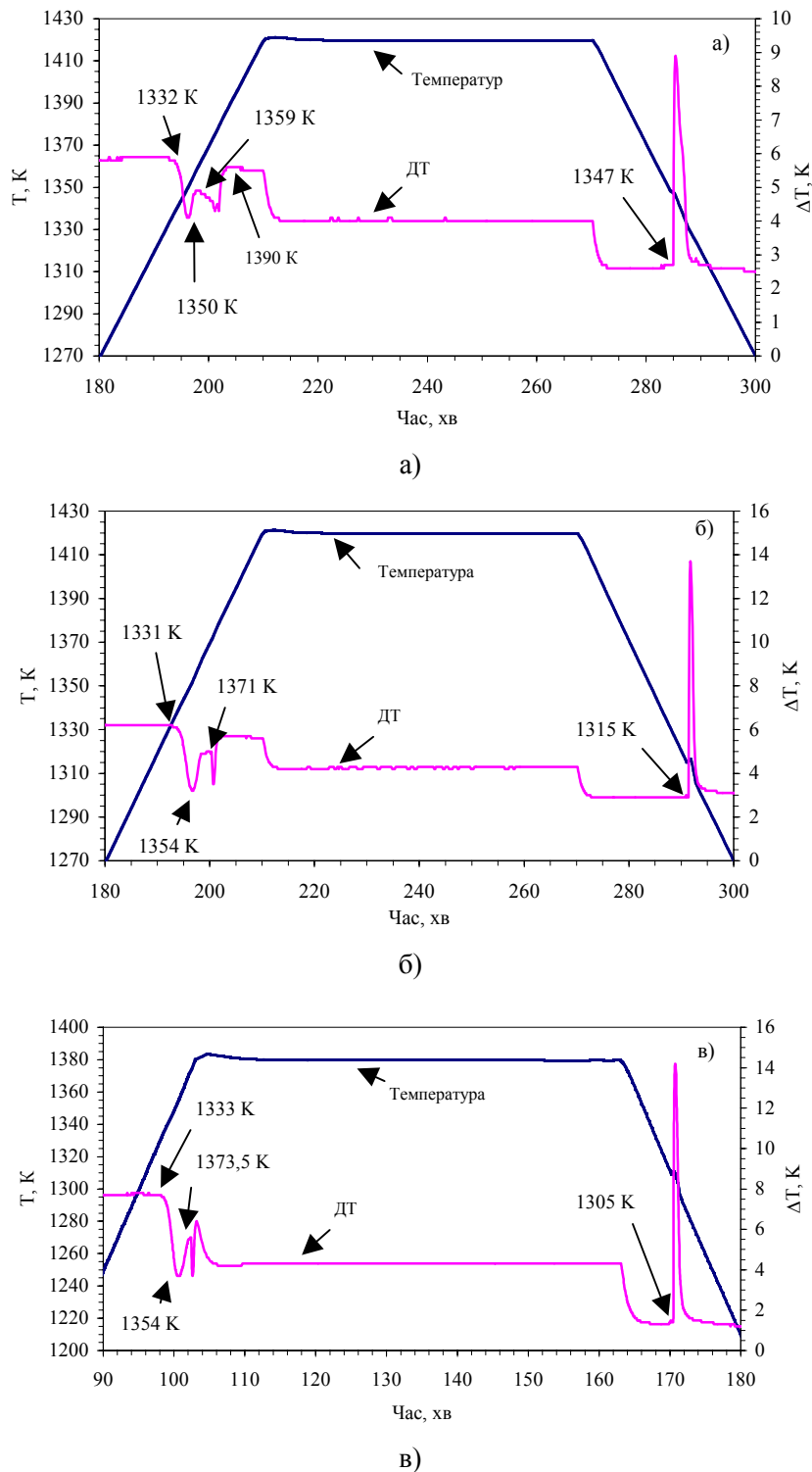
Типові термограми процесів нагрівання зразка, ізотермічної витримки розплаву та його охолодження і кристалізації наведено на рис. 1. При нагріванні в динамічному режимі ( $V_n \geq 2$  К/хв.) усіх досліджуваних зразків на термограмах зафіксовано додатково до основного ендотермічного ефекту топлення один чи кілька ендотермічних ефектів біля температури екстремуму на термограмі нагрівання. Згідно сучасних уявлень про природу фазових перетворень, початок відхилення запису показів диференційної термопарі від нульової лінії характеризує процес передтоплення твердої фази, пов'язаний з інтенсивним дефектоутворенням та переходом атомів в збуджений стан [4], а момент завершення процесу топлення проявляється точкою екстремуму (ТЕ) (мінімуму) на цій кривій [5]. Відносно широкий інтервал передтоплення в досліджених зразках при даних термодинамічних умовах дає підстави класифікувати його як фазовий перехід другого роду (за класифікацією Еренфеста), тобто зробити висновок про неізотермічність процесу топлення. Поява ж додаткових ендотермічних ефектів в розплаві (ДЕЕ) свідчить про певну реорганізацію структури рідини, що є ознакою ефекту післятоплення. Як показали

проведені в даній роботі дослідження, температура і кількість ДЕЕ визначається не лише вмістом домішки, а й швидкістю нагрівання, що вказує на нерівноважний характер досліджуваних процесів.

При нагріванні сплаву CdTe + 1 ат % Ge вище 1273 К із  $V_n = 2$  К/хв. топлення відбувається у вузькому інтервалі температур 1363,5-1368 К, а ДЕЕ спостерігається при  $1374 \pm 1$  К. При збільшенні  $V_n$  до 10 К/хв. температура ДЕЕ підвищувалась до  $1386 \pm 2$  К. Такий характер топлення майже повністю аналогічний до випадку нелегованого CdTe, за винятком незначного пониження температури передтоплення. Присутність домішки проявляється у відсутності характерного для нелегованого CdTe переохолодження розплаву після ізотермічної витримки при 1422 К протягом 60 хв. Кристалізація відбувається при температурі, близькій до температури, при якій завершився попередній процес топлення. Це вказує, що присутність 1 ат.% Ge сприяла збереженню умов для швидкого зародкоутворення фази CdTe.

Збільшення швидкості нагрівання і охолодження цього ж зразка до 10 К/хв змінює параметри процесів топлення і кристалізації. Передтоплення (згин базової лінії) починається при нижчій, ніж у попередньому випадку, температурі (1351 К), а завершення процесу топлення (точка екстремуму) і ДЕЕ – при вищій температурі (1378 і 1388 К, відповідно). Проте, як і в попередньому випадку, навіть після 30-хвилинної витримки при 1423 К в розплаві збереглись структурні одиниці, необхідні для швидкого зародкоутворення і кристалізації при 1378 К, тобто відсутності переохолодження розплаву.

Більш помітний вплив на параметри процесу топлення CdTe чинить більший вміст домішки в системі – 2 ат. % Ge. Як впливає з термограми процесу топлення при  $V_n = 5$  К/хв. (рис. 1а), ДЕЕ, що починається при 1359 К, завершується при 1390 К. Цей процес триває довше та в більшому інтервалі температур, ніж процес переходу з твердого в рідкий стан, який на термограмі починається в момент згину



**Рис. 1.** Типові термограми зразків системи CdTe – Ge: а) – 2 %Ge,  $V_n = 5$  К/хв; б) – 4 %Ge,  $V_n = 5$  К/хв; в) – 4 %Ge,  $V_n = 10$  К/хв.

базової лінії і закінчується в точці екстремуму на записі диференційної термопарі. Отже, ДЕЕ теж має не нонваріантний характер, що свідчить про ступінчатий характер перетворень структури розплаву в ході цього процесу.

В розплаві з 4 ат. % Ge при нагріванні з  $V_n = 10$  та 5 К/хв. ДЕЕ відбувається при  $1372 \pm 1$  К, (рис. 1б,в). Разом з тим, в порівнянні із зразком, що містить 2 ат % Ge, інтервал передтоплення розширюється. Вплив цієї кількості домішки найпомітніше

проявляється при кристалізації після ізотермічної витримки, аналогічної попереднім експериментам. Як і нелегований, розплав CdTe + 4 ат. % Ge кристалізується з переохолодженням по відношенню до TE, проявляючи гістерезис процесів топлення і кристалізації. Таким чином, при вказаних режимах дослідження відтворювано відбувається ендотермічний процес при близьких до 1373 К температурах, тобто температури типового ДЕЕ в нелегованому CdTe.

Очевидно, як і у випадку нелегованого CdTe [6], фаза CdTe(Ge), переходить з твердого в рідкий стан за багатостадійним механізмом, включаючи стадію співіснування з рідиною дефектних фрагментів кристалічної ґратки (кластерів). В [6] було показано, що розчинення кластерів в розплаві CdTe відбувається за двома механізмами. Біля точки топлення CdTe ( $T_{\text{топл.}} = 1365 \text{ K}$ ) домінує механізм фрагментації, дроблення кластерів на дрібніші частинки. Вище  $T_{\text{топл.}} + 5 \text{ K}$  і до  $T_{\text{топл.}} + 10 \text{ K}$  переважаючим стає механізм виснаження кластерів дефектами поверхні. Типовий для розплаву CdTe ДЕЕ при 1373 К пов'язувався з дисоціацією найдрібніших кластерів, а ДЕЕ при вищих температурах (1379 К, 1393 К) – із структурною реорганізацією продуктів такої дисоціації.

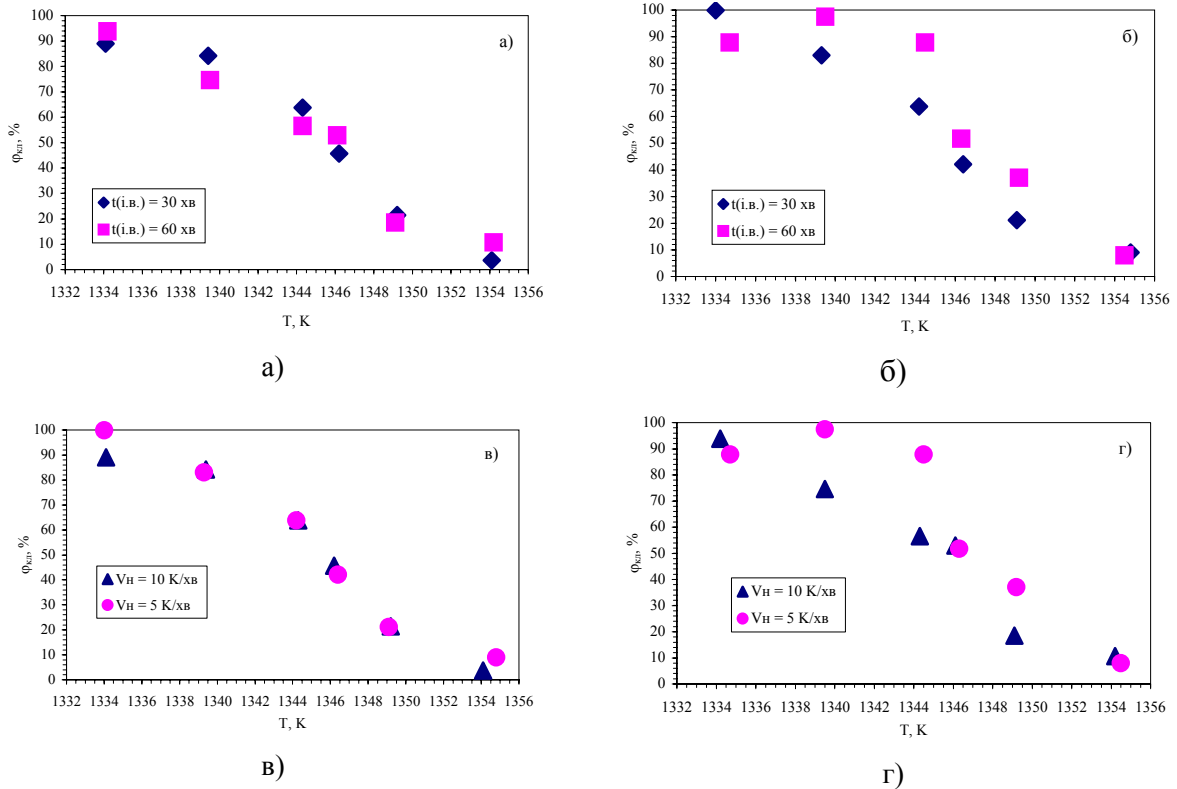
Розширення температурного інтервалу передтоплення, помітні енергоємні процеси в розплаві CdTe-Ge, тенденція до появи переохолодження розплаву (гістерезису структурних і фізико-хімічних властивостей системи) є ознаками дисипативних процесів, що відбуваються в динамічному режимі зміни температури. В результаті останніх при переході із твердого в рідкий стан в системі формується проміжна, полігенна фаза (мезофаза).

Для вивчення кінетичних закономірностей розчинення кластерів в розплаві CdTe-Ge в окремих експериментах в ході нагрівання зразка в динамічному режимі було зроблено ізотермічні зупинки на стадії передтоплення та вище температури екстремуму на термограмі нагрівання (квазістатичні умови). Час ізотермічної витримки ( $t_{i.v.}$ ) складав 30 і 60 хв. Після

витримки нагрівання продовжувалось з тією ж заданою швидкістю, а площа ендотермічного ефекту, що при цьому реєструвався, розглядалась як площа ефекту топлення кластерів, що залишились в розплаві після вказаної термообробки. Відношення цієї площі до площі запису безперервного процесу нагрівання при даній швидкості характеризує об'ємну долю кластерів ( $\phi$ ), що залишились в розплаві після витримки при даній температурі за даний час.

Температурна залежність об'ємної долі кластерів в розплаві CdTe + 4 ат.% Ge при різних швидкостях нагрівання і часах ізотермічної витримки показана на рис. 2. Як видно з наведених даних, відхилення запису диференційної термопарі від нульової лінії сигналізує про появу рідини в системі, але навіть 60-хвилинна витримка при невеликих перегрівках не приводить до повного розтоплення твердої фази. Інтенсифікація процесу топлення досягається лише через 10-12 К вище температури згину базової лінії, що проявляється зміною нахилу кривої  $\phi(T)$ . При наближенні температури ізотермічної витримки до TE на термограмі процесу топлення зміна її тривалості мало впливає на повноту розтоплення, але в усіх експериментах крива  $\phi(T)$  наближається до осі x (нульового значення) асимптотично.

Зміна  $V_n$  від 5 К/хв. до 10 К/хв. при 30-хвилинній ізотермічній витримці розплаву майже не впливає на фазовий склад системи – криві  $\phi(T)$  практично ідентичні. Отже, в цьому випадку основним фактором фазоутворення виступали не квазістатичні, а динамічні умови нагрівання, і створенні останніми напруги (дефекти) в обох випадках виявились близькими. Прояв впливу квазістатичних умов термообробки розплаву стає помітним при довшому часі ізотермічної витримки ( $t_{i.v.} = 60 \text{ хв.}$ ). При малих перегрівках тверда фаза виявилася стійкішою до втрати дальнього порядку при меншій швидкості нагріву. Очевидно, при 60-хвилинній ізотермічній витримці відбувається не лише процес розчинення кластерів (дисоціація), а і їх утворення (асоціація) внаслідок дифузійного обміну



**Рис. 2.** Температурна залежність об'ємної частки кластерів в розплаві CdTe + 4 ат.% Ge: а)  $V_H = 10$  K/хв, б)  $V_H = 5$  K/хв, в) час ізотермічної витримки 30хв., в) час ізотермічної витримки 60хв.

атомами між твердою і рідкою фазою. Ця версія підтверджується також результатами дослідження впливу тривалості ізотермічної витримки на кінетику розчинення при швидкості 5 K/хв. Збільшення часу витримки при малих перегрівках розплав створює умови для встановлення рівноваги між кластерами і рідкою фазою, що гальмує процес розчинення кристала.

Об'єднані на рис. 2 дані свідчать, що процес топлення даного зразка відбувається в ширшому, ніж у випадку нелегованого CdTe, температурному інтервалі, (більше 20 K). Приймаючи, що наведені на рис. 2 дані описуються рівнянням Ареніуса

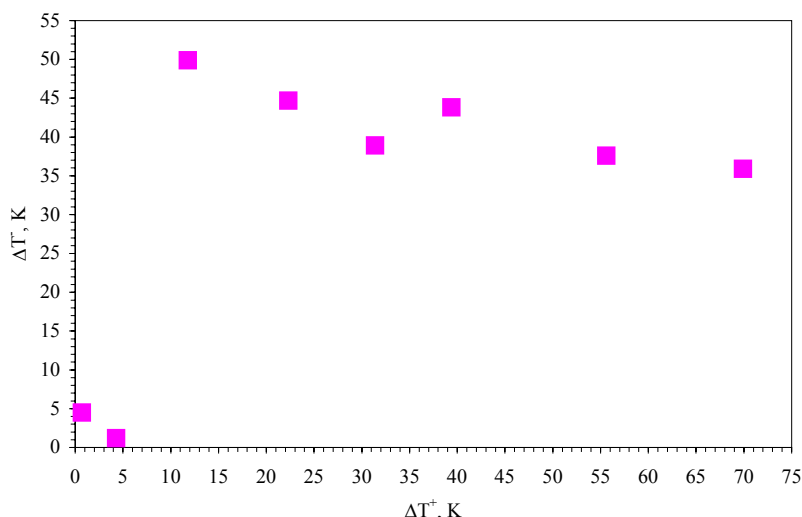
$$\varphi = \varphi_0 \exp(-E_{\text{акт.}} / R T), \quad (1)$$

із залежності  $\ln \varphi$  від  $1/T$  можна визначити температуру, при якій починається зміна нахилу кривої  $\varphi(T)$ . Дійсно, така обробка експериментальних даних показала, що процес зменшення вмісту структурних одиниць, споріднених із кристалом, з ростом температури може бути описаний не однією, а двома різними експоненційними залежностями. Зміна функцій (їх перетин) відбувається при певній  $T_{\text{крит.}}$  посередині

інтервалу післятоплення при усіх досліджених  $V_H$  та часах витримки.

Порівняння значень енергії активації процесу розчинення кластерів, оцінених із залежності  $\ln \varphi$  від  $1/T$ , показує, що на кінцевій стадії топлення (поблизу температури екстремуму) її значення зростає в порівнянні з початковою стадією в 6 разів при  $V_H = 10$  K/хв. та в 4 рази при  $V_H = 5$  K/хв. Приймаючи до уваги, що згідно рис. 2 підвищення температури стимулює збільшення вмісту рідини за рахунок переходу в неї кластерів, збільшення енергетичних затрат на розчинення частинок менших розмірів виглядає неочікуваним. Здавалось би, в дрібніших частинках більше атомів перебуває біля поверхні розділу, а отже, вони взаємодіють з меншою кількістю сусідів по ґратці, і енергія зв'язку на одиницю маси дрібніших частинок менша.

Це уявне протиріччя можна пояснити, враховуючи дані про підвищену в порівнянні з теоретичним прогнозом термічну стійкість дуже дрібних кластерів германію (розміром 15-30 атомів), нешо-



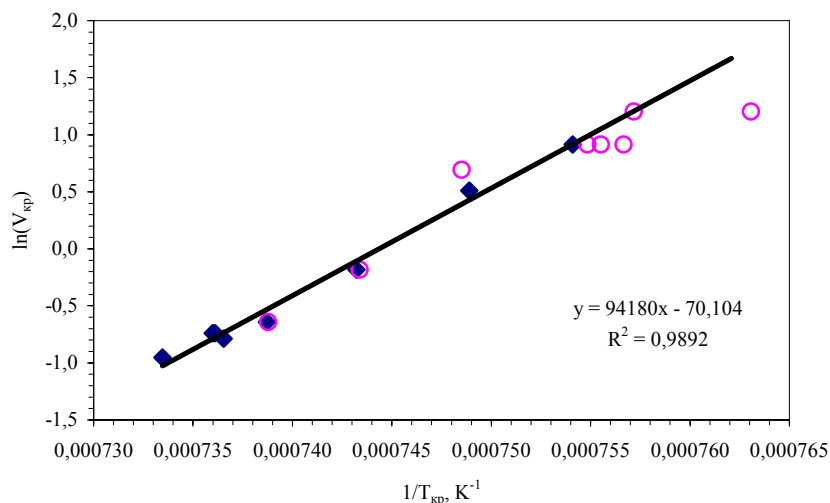
**Рис. 3.** Взаємозв'язок перегрів – переохолодження (по відношенню до точки екстремуму на термограмі топлення) розплаву CdTe + 4 ат.% Ge при 60 хв. витримці в розплаві та швидкості нагріву/охолодження 5 К/хв.

давно виявлену прямими дифракційними методами спостереження в [7]. Можливо, “консервація” дрібних кластерів в розплавах цих речовин (Ge та CdTe-Ge) є наслідком високої стійкості тетраедрично направлених хімічних зв'язків з  $sp^3$ -гібридизацією. Крім того, застосовуючи для аналізу процесів передтоплення і післятоплення уявлення теорії катастроф, зміцнення енергії зв'язку в дрібніших кластерах може розглядатись як прояв принципу максимального запізнення.

З точки зору прояву принципу максимального запізнення може розглядатись і поява в розплавах системи CdTe-Ge одного або серії ДЕЕ (наприклад, рис. 1а) при температурах вище  $T_E$  на

термограмі. Враховуючи відтворюваність одного з них біля 1373 К, можна зробити висновок, що він пов'язаний із дисоціацією кластерів малих розмірів, точніше, розривом зв'язків між Cd і Te в наявних до ДЕЕ структурних одиницях. Натомість виникають нові структурні складові розплаву із зв'язками асоціативного типу між атомами телуру. В залежності від кінетичних режимів нагрівання такі частинки характеризуються певним складом, формою і енергією зв'язку, що проявляється у відтворюваності температур ДЕЕ в розплаві.

Подібні залежності (накладання кривих  $\phi(T)$  після 30-хвилинної витримки розплаву,



**Рис. 4.** Залежність швидкості кристалізації розплаву CdTe + 4 ат.% Ge від температури кристалізації.

що нагрівався із  $V_n = 5$  і  $10$  К/хв., слабкий вплив зміни часу витримки при  $V_n = 10$  К/хв., інтенсивніше топлення за час 60-хвилинної витримки в порівнянні з 30-хвилинною зразка, що нагрівався з більшою швидкістю, вищі значення  $\phi$  після 60-хвилинної витримки в порівнянні з 30-хвилинною при  $V_n = 5$  К/хв.) отримано і для зразка з 2 % Ge. Останній результат показує, що в квазістатичних умовах протягом 60-хвилинної витримки відбувається не лише процес топлення, а й рекристалізації, тобто повернення компонентів розплаву в тверду фазу або в кластер. Цей процес інтенсивніший на початку інтервалу передтоплення, але збільшення енергії активації процесу розчинення кластерів в розплаві з підвищенням температури вище  $T_{\text{крит.}}$  вказує на можливість таких обмінних процесів в більш широкому інтервалі температур.

Таким чином, отримані результати показали, що при нагріванні в динамічному режимі в інтервалі температур передтоплення фази CdTe(Ge) виникає мезофаза, стійка і в квазістатичних умовах ізотермічної витримки в інтервалі температур передтоплення чи, при малому вмісті домішки, при перегріві навіть на 50 К вище точки екстремуму. Перехід із метастабільного стану розплаву (мезофази) до більш рівноважного, гомогенного, відбувається при відповідних кінетичних умовах росту температури лише при температурах, вищих за  $T_E$  на термограмі нагрівання. Наведені на рис. 3 типові залежності між величиною пониження температури кристалізації розплаву по відношенню до  $T_E$  ( $\Delta T^-$ ) та перегрівом розплаву вище її температури ( $\Delta T^+$ ) показують наявність вузької області температур поблизу  $T_E$ , перегрів розплаву до якої викликає максимальне зростання переохолодження. Очевидно, розплав залишається структурованим при цих умовах, але при наступному пониженні температури зародкоутворення затрудняється. Причиною затруднення уявляється несприятлива для зародкоутворення просторова конформація кластерів в розплаві. При охолодженні такого розплаву

процес росту кристала пов'язаний з переборюванням певного потенційного бар'єру процесу встановлення (відновлення) властивого кристала дальнього порядку.

Вплив стану розплаву в результаті термообробки на параметри його кристалізації оцінювався також шляхом аналізу температурної залежності швидкості кристалізації ( $v_{\text{кр.}}$ ) в координатах  $\ln v_{\text{кр.}} - 1/T_{\text{кр.}}$ . Швидкість кристалізації приймалась пропорційною оберненій величині до тривалості процесу кристалізації. На рис. 4 об'єднано ці параметри для системи CdTe + 4 ат.% Ge, де при швидкості нагрівання та охолодження 10 К/хв. порівнюється лише вплив тривалості ізотермічної витримки розплаву незалежно від його максимальної температури. Як видно з графіка, між швидкістю екзотермічного ефекту кристалізації та його температурою є залежність, яка може бути описана виразом

$$v_{\text{кр.}} = A \exp(-E_{\text{акт}}/RT_{\text{кр.}}). \quad (2)$$

Хоча результати, отримані після ізотермічної витримки різної тривалості, близькі, відхилення від лінійної залежності при збільшенні часу витримки може вказувати на зміну механізмів зародкоутворення (гомогенного чи гетерогенного) в залежності від вихідного перед кристалізацією стану розплаву. Порівняння значень енергії активації процесів розчинення і кристалізації CdTe(Ge) показує, що останні в 3-4 рази менші. Отже, це підтверджує, що при використанні в проведених експериментах термічній обробці досліджених зразків розплав залишається структурованим, що полегшує процеси зародження та росту центрів кристалізації.

#### IV. Висновки

Аналіз отриманих даних привів до висновку про багатостадійний характер процесу переходу фази CdTe(Ge) з твердого в рідкий стан: передтоплення, утворення мезофази, післятоплення. Інтенсивне дефектоутворення на стадії передтоплення визначає характер процесу топлення по типу фазових переходів II роду, тобто в інтервалі температур. Детальнішу інформацію про

кінетику появи рідкої фази надали дослідження температурної залежності об'ємної долі кластерів (дефектних фрагментів кристалічної ґратки, що співіснують з рідиною) при різних швидкостях нагріву та тривалості ізотермічної витримки. Встановлено, що процес розчинення кластерів з ростом температури відбувається в інтервалі не

менше 20 К вище  $T_{\text{топл}}$ , тобто більшому, ніж у випадку нелегованого CdTe.

Обробка даних по залежності переохолодження розплаву по відношенню до  $T_E$  від перегріву привела до висновку про збереження в даних розплавах умов для безактиваційного зародкоутворення внаслідок структурованості розплаву, перегрітого на 5-10 К вище  $T_E$ .

- [1] Л.П. Щербак, Е.С. Никонюк, П.И. Фейчук, О.Э. Панчук. Исследование поведения Ge в CdTe // *Известия АН СССР, Неорган. матер.*, **13**(3), сс. 415-418 (1977).
- [2] B. Briat, F. Ramaz, B. Farid et al. Spectroscopic characterization of photorefractive CdTe:Ge // *J. Cryst. Growth*, **197**, pp. 724 – 472 (1999).
- [3] P. Feichuk, L. Shcherbak, D. Pluta, P. Moravec et al. Study of the correlation between crystal defects and properties of CdTe: Ge radiation detectors // *Proceed. SPIE*, **3182**, pp.100-106 (1997).
- [4] Л.А. Битюцкая, Е.С. Машкина. Переходные процессы при плавлении германия // *ЖТФ*, **69**(12), сс.57-61 (1999).
- [5] П.П. Федоров, Л.В. Медведева. О термографическом определении температур ликвидуса // *Ж. неорган. химии*. **34**(10) сс. 2674-2677 (1989).
- [6] L. Shcherbak. Pre-transition phenomena in CdTe near the melting point // *J. Cryst. Growth*, **197**, pp. 397-405 (1999).
- [7] A.A. Shvartsburg, M.F. Jarrold. Solid clusters above the bulk melting point // *Phys. Rev. Lett.* **85**, pp. 2530-2532 (2000).

О.В. Копач, С.О. Баланецкий, Л.П. Щербак, П.И. Фейчук

## Thermographics Control gas Formation Processes on CdTe-Ge Systems

*Chernivtsy National University, Chernivtsy, Ukraine*

Is shown, that the process of dissolution of clusters with increase of temperature in an interval not smaller 20 К above  $T_{\text{melt}}$  The requirements of conservation in the given melts for безактивационного зародкоутворення owing to structuredness of a melt, superheated on 5-10 К above  $T_E$  are explored.