

© Боднарчук О.О., **Горбатюк І.М.**, Дремлюженко С.Г., Копач О.В.,
Раренко І.М., Юрійчук І.М., Галочкін О.В., 2015

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТА ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ

ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Mn_xHg_{1-x}Te$

Модифікованим методом зонної плавки одержані великоблочні монокристали твердого розчину $Mn_xHg_{1-x}Te$ ($0,07 \leq x \leq 0,15$). Аналіз розподілу елементів свідчить про те, що ефективний коефіцієнт сегрегації в даних умовах росту в системі $Mn - Hg - Te$ в $1,5 \div 2$ рази менший, ніж у системі $Cd - Hg - Te$, і складає величину $k_s = 1,2 \div 1,47$ для $0,07 \leq x \leq 0,15$. За даними рентгенотопографічних досліджень, кристали $Mn_xHg_{1-x}Te$ володіють більш досконалою структурою, ніж кристали $Cd_xHg_{1-x}Te$ і $HgTe$.

Ключові слова: телурид мангану-ртуті, твердий розчин, диференційно-термічний аналіз, зонна плавка.

Напівпровідники з малою шириною забороненої зони займають важливе місце серед нових матеріалів, на основі яких створюються прилади, що широко використовуються в інфрачервоній техніці. Як раніше, так і сьогодні, для цієї мети використовують в основному сплави $Cd_xHg_{1-x}Te$, однак їх використання все ще пов'язане з рядом технологічних труднощів, старінням, погіршенням робочих параметрів та характеристик внаслідок інтенсивної експлуатації чи тривалого зберігання. Тому донедавна гостро стояло питання отримання альтернативного матеріалу, який володіє залежними від складу аналогічними властивостями та більш високою стабільністю й надійністю. Таким матеріалом, у першу чергу, є твердий розчин $Mn_xHg_{1-x}Te$, який належить до класу напівпровідникових кристалів - напівмагнітних напівпровідників [1]. До того ж, наявність магнітної компоненти (мангану) у кристалах приводить до різних типів обмінної взаємодії, вплив якої на енергетичний спектр носіїв змінюється під дією магнітного поля і температури, що, в поєднанні з вищеперерахованими властивостями, обіцяє ширше та різноманітне застосування, ніж $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Тверді розчини $Mn_xHg_{1-x}Te$ за своїми властивостями подібні до твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Te$. Кристали $Mn_xHg_{1-x}Te$ до складу $x \leq 0,35$ мають структуру цинкової обманки (сплави з $x > 0,35$, як і $MnTe$, мають гексагональну ґратку). Атоми Te утворюють одну гранецентровану кубічну підґратку, а атоми Hg та Mn більш або менш хаотично розміщені по іншій підґратці [2]. В огляді [3] наведені дані про те, що $Mn_xHg_{1-x}Te$ створює стабільну фазу цинкової обманки навіть до складу $x=0,7$. Вирощування кристалів і

практично всі дослідження досі обмежувалися складами до $x=0,35$. Зростання вмісту мангану в кристалах $Mn_xHg_{1-x}Te$ понад склад $x=0,35$ призводить до погіршення якості кристалів і спостерігається виділення у злитках інших фаз (наприклад $MnTe_2$) [3]. За сукупністю даних ДТА, РФА і МСА авторами [4] побудована діаграма стану розрізу $MnTe - HgTe$. Область твердих розчинів на основі $HgTe$ при кімнатній температурі розташована дещо нижче за величини, які вказані в [1 - 3], і складає 10 мол. % $MnTe$. Проте при підвищених температурах ця область розширюється і може досягати 35 мол. % $MnTe$, що узгоджується з більш ранніми дослідженнями [1 - 3]. Такі тверді розчини можна одержати гартуванням зразків від температури, перевищуючої $650^\circ C$.

У цьому полягає відмінність телуриду марганцю-ртуті від телуриду кадмію-ртуті, який можна вирощувати у всьому діапазоні складів $0 \leq x \leq 1$. Але ця відмінність не є обмеженням у плані практичного використання, тому що для виготовлення приладів ІЧ-діапазону використовується матеріал складів $x=0,11$ та $x=0,15$, у яких ширина забороненої зони співрозмірна із $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ та $Cd_{0,3}Hg_{0,7}Te$ [1]. Отримання якісних кристалів $Mn_xHg_{1-x}Te$ пов'язане з труднощами, які включають відомі складності вирощування твердих розчинів на основі халькогенідів ртуті та особливості, пов'язані з наявністю в системі хімічно активного елемента – Mn .

Експеримент

Як вихідні компоненти для синтезу сплавів твердих розчинів $Mn_xHg_{1-x}Te$ використовувався дистильований електролітичний манган, ртуть марки

P6, та телур марки ТВ4, додатково зонноочищений.

Синтез і вирощування проводили в ампулах із товстостінного кварцу подвійного плавлення, внутрішня поверхня яких покривалася піролітичним вуглецем (для запобігання взаємодії матеріалу контейнеру зі складовими твердого розчину). Синтез здійснювався з проміжними витримками при різних температурах. Процес тривав до 80 годин, залежно від складу синтезованого матеріалу. Температурний режим визначався згідно з діаграмою стану системи HgTe - MnTe та характерних властивостей вихідних компонентів та сполук, які можуть утворюватись у процесі синтезу.

Структуру напівпровідникових кристалів $Mn_xHg_{1-x}Te$ досліджували методами дифракційної рентгенівської топографії на відбиття (метод Берга - Баррета) і методом двохкристального спектрометра на неорієнтованих і орієнтованих по площинах (111) зразках, вирізаних перпендикулярно напрямку осі росту з різних ділянок злитків. Визначення хімічного складу поверхонь зразків у даній роботі проводилось із використанням методу рентгеноспектрального мікроаналізу за допомогою дисперсійного спектрометра LZ-5 з обробкою отриманих даних на LINK-860.

Дослідження параметрів термічних ефектів у зразках досліджуваної системи проводилося на нестандартній автоматизованій установці диференційно-термічного аналізу (ДТА). Вимірювання проводились в евакуйованих ампулах, маса зразків складала ~ 500 мг, швидкості нагріву та охолодження – 5 та 10 К/хв. Середовище в печі забезпечувалося інертним газом аргоном. Температура в печі регулювалася за допомогою програмного терморегулятора РИФ-101 з точністю ± 1 К. Для запобігання похибок установки термопар попередньо калібрувалися по високочистих Au, Ag і Zn. Точність визначення температури оцінювалася ± 0.5 К. Сигнали термопар (простої, диференційної та датчика холодних спаїв) комутувались комутатором на цифровий універсальний вольтметр Keithley 195A. Усі значення сигналів термопар і розрахованих температур заносилися програмним забезпеченням установки у файл для подальшої їх обробки.

Результати й обговорення

Синтез і вирощування проводили без перезавантаження у кварцових ампулах покритих піролітичним графітом. Такий метод дозволяє змінізувати попадання сторонніх домішок, а також виключити взаємодію хімічно активних компонентів зі стінками контейнера.

У цьому випадку слід враховувати, що при

виготовленні матеріалів, які містять леткий компонент (ртуть), умови синтезу визначаються такими основними фізико-хімічними процесами, як збільшення тиску парів леткої компоненти з ростом температури та швидкістю хімічної реакції, у результаті якої кількість цього компонента неперервно зменшується. Тому, підбирався такий режим синтезу, при якому реакція протікає з максимальною швидкістю, а тиск не перевищує міцності ампули. З метою прискорення реакції та одержання у процесі синтезу однорідних злитків сплаву технологічна установка була оснащена пристосуванням для коливального руху. Температура печі підтримувалася з точністю $\pm 2^\circ\text{C}$. Особлива увага приділялася початковій стадії процесу – підвищенню температури до точки плавлення. Тут ураховувалося те, що реагуючі компоненти мають високу пружність парів. На цій стадії синтезу підвищення температури печі відбувалося дуже повільно. Критичними були температури плавлення кадмію, телуру та температура кипіння ртуті. Повільне проходження даних критичних точок при проведенні синтезу сплавів твердих розчинів $Mn_xHg_{1-x}Te$ гарантувало від вибуху ампули (контейнера). Витримку шихти в розплаві проводили з одночасним механічним перемішуванням протягом 12÷24 годин. Механічне перемішування проводили за допомогою коливних рухів печі, у якій синтезувався матеріал. Часовий проміжок урахував також хімічні особливості сплавів з вмістом мангану і не дозволяв активним компонентам розплавленої шихти взаємодіяти зі стінками контейнера. Максимальну температуру при синтезі вибирали з тим розрахунком, щоб мінімально перегріти розплав. Оскільки всі напівпровідникові сплави, а особливо марганцеві, володіють ефектом переохолодження, то значний перегрів розплаву призвів би до його сильного відтворення при кристалізації розплаву. Швидкий процес кристалізації переохолоджених розплавів призводить до нерівномірного розподілу компонентів по об'єму злитка. Як показали подальші наші дослідження (ДТА сплавів), нагрів розплаву шихти, складів 0,07÷0,15 мольних часток мангану необхідно проводити в інтервалі температур 720÷740 $^\circ\text{C}$. Для мінімізування процесів сегрегації при кристалізації розплаву його гартували в мінеральній олії.

Процес отримання та вирощування всіх сполук, що містять ртуть, технологічно ускладнений помітною відмінністю парціальних тисків пари над розплавом. Також відомо, що при наявності градієнта температури проходить

масопереніс більш легкого компонента в холодні частини контейнера [5]. Це накладає додаткові умови на процес вирощування досконалих монокристалів цієї сполуки.

Поширений метод Бріджмена не підходить в силу фізико-хімічних процесів, які приводять до значної неоднорідності матеріалу як за складом, так і за концентрацією в радіальному й аксіальному напрямках. Причинами, які не забезпечують стабільність параметрів, є значний коефіцієнт сегрегації та нестабільність фронту кристалізації за рахунок різних умов масо- та теплопереносу у процесі росту.

Широко використовуваний метод вертикальної зонної плавки має перевагу перед методом Бріджмена, в основному за рахунок збільшення виходу матеріалу з заданим складом та покращення радіальної однорідності. У процесі вертикальної зонної плавки перенос матеріалу до поверхні росту проходить випаровуванням або у вигляді мілких крапель. При переносі у вигляді великих крапель відбуваються локальні зміни у складі рідкої фази та, відповідно, виникають неоднорідності вирощуваного кристала. Причиною радіальної неоднорідності є також неплоский фронт кристалізації злитку [6].

Використання модифікованого методу зонної плавки під кутом з одночасним обертанням навколо осі дозволило отримати рівномірний розподіл компонентів по об'єму злитку, а також отримати рівний фронт кристалізації. Особливості даного методу наведені на рис.1. Даний спосіб дозволяв забезпечити неперервне

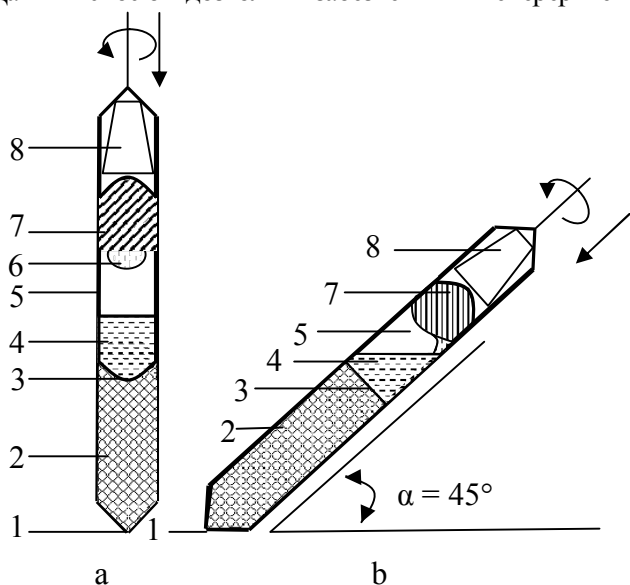


Рис. 1. Схема вирощування монокристалів $Mn_xHg_{1-x}Te$ зонною плавкою: а) вертикальний варіант; б) варіант вирощування під кутом. 1 – ампула; 2 – монокристал після зонної плавки; 3 – фронт кристалізації; 4 – розплавлена зона; 5 – парогазовий проміжок; 6 – крапля розплаву; 7 –

перемішування розчину та підживлення його безпосередньо з твердої фази. Оптимальним умовам росту відповідають кути нахилу $30\div 45^\circ$. Можливість розміщувати піч під довільним кутом до горизонту дозволяє здійснювати живлення розплаву не лише з газової фази, але й за рахунок безпосереднього контакту розплаву з синтезованою частиною кристалу.

Осьове обертання контейнера в системі здійснювалось зі швидкістю 3 об./хв., що забезпечувало більш рівномірний нагрів злитку по діаметру та додаткове перемішування розплаву, зменшуючи ефективний коефіцієнт сегрегації в радіальному напрямку.

Торці контейнера для запобігання спотворення температурних умов росту (за рахунок додаткового тепловідводу на вузли механізму обертання, які розміщені за межами системи нагрівачів) фіксувалися спеціальними штоками з підвищеним тепловим опором.

Швидкість руху зони та градієнт температури підбирали так, щоб уникнути концентраційного переохолодження та забезпечити ріст якісного, без порожнин злитка. Для визначення можливих градієнтів складу залежно від швидкості росту, використовувалися декілька швидкостей вирощування: $3\div 5$ мм/доб. При градієнті температур на фронті кристалізації $100\div 120$ $^\circ C/cm$ та ширини зони розплаву $2.5\div 3$ см. Температура в зоні на $20\div 50$ $^\circ C$ перевищувала $T_{пл.}$ злитка відповідного складу.

Основною вимогою до зонного нагрівача було забезпечення високого градієнта температури на фронті кристалізації. Додаткове поліпшення умов на фронті кристалізації здійснювалось експериментальним підбором величини щілини між фоновими та зонними нагрівачами з урахуванням взаємозв'язку між

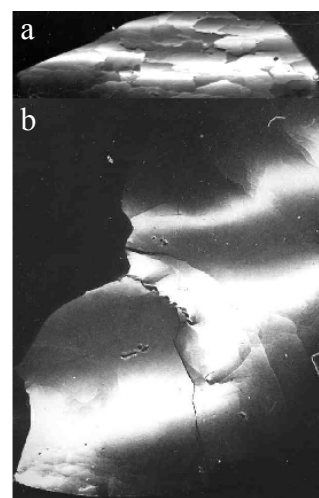


Рис. 2. Рентгенівська топограма кристала $Mn_{0,1}Hg_{0,9}Te$ (а) (відбиття 311); рентгенівська топограма крупного моноблоку (~ 8 мм) кристала $Mn_{0,1}Hg_{0,9}Te$ (б) (відбиття 331; $\times 12$),

величиною вибраних зазорів та кутом нахилу системи до горизонту.

Апаратура підтримання температур забезпечувала стабілізацію не гірше 0.5°C протягом

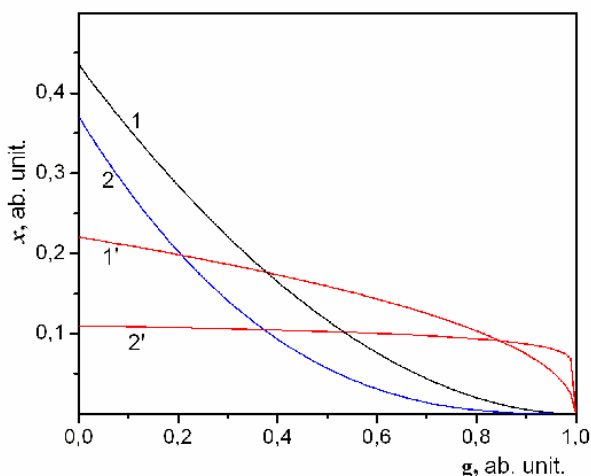


Рис. 3 Криві кристалізації, що характеризують зміну концентрації легуючої домішки у твердій фазі залежно від доли закристалізованої рідини при вирощуванні кристалів зонною плавкою. 1,2 для $x=0,1$ і $x=0,15$ відповідно позначених з [4]: 1', 2' – лані 20÷40 діб. Нагрів і охолодження злитка в печі проводилися з використанням прецизійних регуляторів температури (ВРТ-1, ПИТ-2, РИФ-1) в автоматичному режимі з заданою швидкістю так, щоб вплив температурних перепадів на структурну досконалість був мінімальним.

Отримані кристали досліджували рентгенівськими методами на структурну досконалість і розподіл легуючої компоненти по об'єму злитку. Досконалість структури одержаних кристалів $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, зіставляли зі зразками $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, HgTe , вирощеними в ідентичних технологічних умовах. Кристали $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ складаються з блоків з середніми розмірами 2÷10 мм і кутами розорієнтації між ними 20÷110°. Розмір блоків у кристалах $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в середньому в 2÷5 разів більший, ніж у кристалах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ і HgTe , а розорієнтація між ними значно нижча. Напівширина кривої гойдання досліджуваних кристалів свідчить про їх досконалість і становить $\sim 16''$ для відбиття 311. Топограми кристалів $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ наведені на рис.2.

Установлені експериментально технологічні режими вирощування, використання яких дозволило отримати монокристали $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (діаметром до 20 мм і довжиною 100 мм) з різним вмістом мангану ($0,07 \leq x \leq 0,15$) з високою однорідності по складу в аксіальному та радіальному напрямках. Характер розподілу легуючої домішки відповідав тим теоретичним

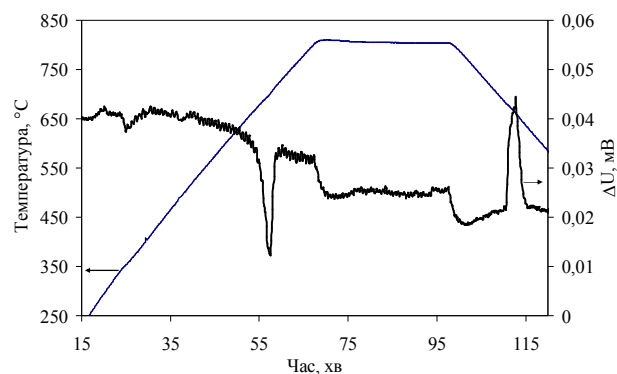


Рис.4. Термограма ДТА зразка $\text{Mn}_{0,1}\text{Hg}_{0,9}\text{Te}$ ($V_{\text{н/о}} = 10 \text{ К/хв.}$)

принципам, які закладені в методі зонної плавки. Слід відмітити, що використання методу зонної плавки під кутом з обертанням контейнера навколо осі призводить до рівномірного радіального розподілу мангану. На рис.3 представлені криві залежності зміни концентрації легуючої домішки залежно від частки закристалізованої рідини, розраховані згідно з рівнянням Пфанна [7] для зонної перекристалізації розплавів. Розрахунки ефективного коефіцієнта розподілу, що входить в формулу, наведену Пфанном, визначали експериментально. З отриманого злитка були вирізані шайби, які кількісно відповідали частками закристалізованої рідини. Концентрацію легуючої домішки в шайбі визначали за даними рентгенівських спектрів. Виходячи з отриманих експериментальних даних, розрахований ефективний коефіцієнт сегрегації для досліджуваних складів твердого розчину $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ і він становив $k_s = 1,2 \div 1,47$. Так, для отриманих нами кристалів твердих розчинів $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ аксіальна однорідність кристалів становила $x_a = 0,001$ для складу $x = 0,07 \div 0,1$ і $x_a = 0,008$ для складу $x = 0,15$. Радіальний розподіл легуючого

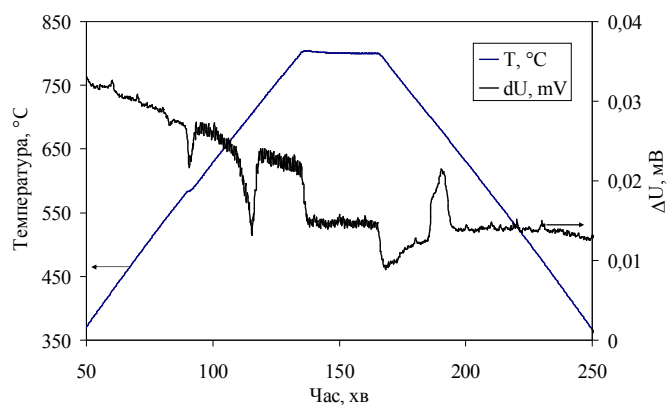


Рис.5. Термограма ДТА зразка $\text{Mn}_{0,15}\text{Hg}_{0,85}\text{Te}$ ($V_{\text{н/о}} = 5 \text{ К/хв.}$)

компоненту для всіх досліджуваних складів твердих розчинів $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ становив

$x_p=0.002\div 0.004$. Що стосується порівняння з даними [4], то вони розраховані з діаграми стану наведеної її авторами. Висока однорідність отриманих нами кристалів твердих розчинів $Mn_xHg_{1-x}Te$ свідчить про вдало визначені та проведені температурні режими синтезу та вирощування, а також конструкції установки для вирощування кристалів.

Методом ДТА було досліджено зразки твердих розчинів $Mn_xHg_{1-x}Te$ складу $x=0.1\div 0.15$. На рис.4 приведено термограму ДТА для зразка $Mn_{0.1}Hg_{0.9}Te$. Як видно з отриманої термограми, у процесі нагрівання, крім основного ефекту плавлення твердого розчину, фіксується ендотермічний ефект при температурі 354 °С. Присутність такого ефекту може бути пов'язана з спінодальним розпадом твердого розчину $Mn_{0.1}Hg_{0.9}Te$ [8]. Твердий розчин в області нестійкості прагне зменшити свою вільну енергію в результаті розпаду, тобто фазового перетворення, яке приводить до порушення макроскопічної однорідності кристалів і утворення суміші фаз різного складу. Розпад, який відбувається без утворення зародків нових фаз, називають спінодальним, що і спричиняє появу даного ефекту на термограмі.

Процес плавлення твердого розчину відбувається в інтервалі температур 671÷700 °С для зразків складу $Mn_{0.1}Hg_{0.9}Te$ і 672÷701 °С для зразків складу $Mn_{0.15}Hg_{0.85}Te$. Оскільки температура початку плавлення твердого розчину в досліджуваному інтервалі концентрацій практично не залежить від складу сплаву, то це може свідчити про достатньо пологий характер лінії солідусу в даному концентраційному інтервалі досліджуваної системи $HgTe-MnTe$. Достатньо різкий характер запису екзотермічного ефекту кристалізації свідчить про часткове переохолодження розплаву. Зниження швидкості охолодження із 10 до 5 К/хв призводить до зниження переохолодження, що ілюструється більш плав-

ним характером екзотермічного ефекту кристалізації (рис.5).

Висновки

Модифікованим методом зонної плавки одержані великоблочні монокристали твердого розчину $Mn_xHg_{1-x}Te$ ($0,07\leq x\leq 0,15$). Аналіз розподілу елементів свідчить про те, що ефективний коефіцієнт сегрегації в даних умовах росту складає величину $k_s=1,2\div 1,47$ для $0,07\leq x\leq 0,15$. За даними рентгенотопографічних досліджень кристали $Mn_xHg_{1-x}Te$ володіють більш досконалою структурою, ніж кристали $Cd_xHg_{1-x}Te$ і $HgTe$.

Список літератури

1. Furdyna J.K. $MnHgTe$: A new candidate for infrared detectors // Proc. Int. Soc. Opt. Eng. - 1983. - 409 p.
2. Цидильковский А.М. Бесщелевые полупроводники – новый класс веществ. – М.: Наука, 1986. – 237с.
3. Pajachcovska A. Physicochemical properties and crystal growth of $A^2B^6 - MnB^6$ systems// Prog. Cryst. Gro. Charact. – 1987. – Vol. 1. – p. 289 – 326.
4. Конешова Т. И. , Холина Е. Н. Исследование политермического квазибинарного разреза $MnTe-HgTe$ тройной системы $Mn-Hg-Te$ // Неорганические материалы.- 1994. – Т. 30, № 8. - С. 1101 – 1102.
5. Физика и химия соединений A^2B^6 . – М.: Мир, 1970. – 624 с.
6. Рост кристаллов: Теория роста и методы выращивания кристаллов. – М.: Мир, 1977. – Т.1. – 364 с.
7. Пфанн В. Зонная плавка. – М.: Мир, 1970. – 366 с
8. Дейбук В.Г., Дремлюженко С.Г., Остапов С.Э. Термодинамическая устойчивость объёмных и эпитаксиальных твердых растворов $CdHgTe$, $ZnHgTe$, $MnHgTe$ // ФТП. – 2005. – Т.39, вып. 10. – С. 1153-1158.

Summary

Bodnaruk O.O., Gorbayuk I.N., Dremlyuzhenko S.G., Kopach O.V., Rarenko I.M., Yuriychuk I.M., Galochkin O.V.

FEATURES OF SYNTHESIS AND GROWING OF CRYSTALS

$Mn_xHg_{1-x}Te$ SOLID SOLUTION

Ingots consisting of $Mn_xHg_{1-x}Te$ ($0,07\leq x\leq 0,15$) solid solution single crystals were grown by modified zone melting methods. The analysis of elements distribution shows that effective segregation coefficient in this growth conditions in $Mn - Hg - Te$ system is in $1,5\div 2$ times less than in $Cd - Hg - Te$ system and is $1,2\div 1,47$ for $0,07\leq x\leq 0,15$. From X-ray data it is found that $Mn_xHg_{1-x}Te$ crystals have perfect crystal structure.

УДК 546.48'24:621.794.4