

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ CdTe

© 2004 П.И.Фейчук, Л.П.Щербак, Л.А.Битюцкая *, Е.С.Машкина *

Черновицкий национальный университет, Украина
* Воронежский государственный университет, Россия

Поступила в редакцию 16.12.07

Методами цифрового дифференциально-термического анализа (ДТА) проведены исследования процессов плавления и кристаллизации теллурида кадмия. Контролируемая длина записи и полоса пропускания усилителя постоянного тока используемой аппаратуры позволили определить условия, при которых на кривых плавления-кристаллизации ДТА идентифицируются переходные процессы в динамических и квазистатических режимах. Кроме дополнительного эндотермического процесса при нагревании расплава, обнаружены осцилляции температуры расплава при изотермической выдержке. Осцилляции зафиксированы только при определенных температурах выдержки, что связывается со структурными перестройками кластеров. Установлено, что процесс кристаллизации CdTe имеет трехстадийный характер с четко разделяемыми стадиями: предкристаллизация, кристаллизация и посткристаллизация.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковое соединение теллурид кадмия широко используется в оптоэлектронике, детекторах ионизирующего излучения, приборах нелинейной оптики и др. [1]. Для многих целей практического применения необходимы объемные кристаллы с высокой степенью совершенства решетки, получение которых наиболее эффективно проводится путем направленной кристаллизации расплава. Поиск управляемой компьютером технологии выращивания кристаллов с заданными свойствами стимулирует фундаментальные исследования закономерностей процессов как формирования жидкой фазы CdTe, так и зародышеобразования и кристаллизации расплава. Использование косвенных методов исследования кинетики этих процессов *in situ* (вихревых токов, ультразвукового сканирования [2,3]) помогло установить нетривиальность процессов формирования новой фазы в случае данного соединения. Прямые нейтронографические исследования структуры расплава CdTe, перегретого на 10 К выше температуры плавления $T_{пл}$, полученные Гаспардом и др. [4], привели к заключению о сохранении в нем тетраэдрических структурных единиц с параметрами, близкими к параметрам кристалла, и наличию разветвленной сетки связей меж-

ду ними. Отмечено, что структура расплава CdTe существенно отличается от структуры других полупроводников, в частности, германия, кремния, соединений типа A^3B^5 , являющихся атомарными жидкостями. Обработка данных эксперимента Гаспарда [4] методами молекулярной динамики *ab initio* в [5] показала структурированность расплава CdTe путем образования ассоциатов теллура даже при весьма существенном перегреве (при 3000 К). По мере приближения к температуре плавления, по данным расчета, в расплаве возникают разветвленные цепи на основании связей Te-Te. Однако полученная модель не отражает наличия изотермических эндотермических эффектов (ИЭЭ) в расплаве при плавлении кристалла [6-9] и не иллюстрирует процесс образования зародышей с участием обеих компонентов при охлаждении расплава. Более того, полученные в [5] значения переохлаждения расплава (более 300 К) весьма далеки от экспериментальных значений, не превышающих 50 К [2, 3, 6-10].

Настоящая работа посвящена изучению особенностей процесса плавления и кристаллизации CdTe методами прецизионного дифференциально-термического анализа (ДТА), что дает возможность непрерывного контроля за сопровождающими фазовый переход тепловыми процессами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование переходных процесса плавления-кристаллизации CdTe проводилось специальным методом цифрового ДТА [11]. В эксперименте использовался монокристаллический CdTe, предварительно синтезированный из компонентов высокой чистоты (градации 6N) и выращенный методом Бриджмена. проводилось в стандартных графитизированных кварцевых сосудах Степанова, откачанных до вакуума 10^{-4} мм.рт.ст., в качестве датчика использовались Pt-Pt/Rh (10%) термопары. Контроль тепловых эффектов при фазовых переходах объемных образцов в ходе изотермической выдержки или направленной кристаллизации методом Бриджмена осуществлен с помощью производного термического анализа (ПТА) [12]. Исследуемые образцы массой 350–400 г были синтезированы в эвакуированных кварцевых ампулах $\varnothing 40$ мм из высокочистых компонентов, взятых в стехиометрических соотношениях. Ампула помещалась в зону с постоянной температурой ростовой печи Бриджмена, длина которой превышала высоту ампулы с исследуемым материалом. Компьютерный контроль тепловых процессов в ампуле осуществлялся с помощью Pt/PtRh термопары, установленной снаружи в центре плоского дна ампулы. Опускание ампулы в зону с заданным градиентом температуры проведено со скоростью 2 мм/ч. Обработка данных термопары проведена компьютером по оригинальной специальной программе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование методики прецизионного цифро-

вого ДТА дало возможность не только зафиксировать обнаруженный в [6-9] ИЭЭ при $T_{\text{пл}} + 10$ К, но и наблюдать осцилляции температуры кристалла при приближении к $T_{\text{пл}}$ (рис. 1): Немонотонный, осциллирующий характер роста температуры кристалла, наблюдаемый в интервале температур предплавления 10-50 К, дает представление о временно-температурном интервале неустойчивости решетки кристалла при данных условиях нагрева (со скоростью $V_{\text{н}} = 5 - 10$ К/мин.). Знакопеременные тепловые эффекты в интервале температур предплавления свидетельствуют о наличии интенсивных процессов перестройки структуры кристалла, сопровождаемых уменьшением свободной энергии системы за счет периодических экзотермических процессов, предваряющих эндотермический процесс плавления при достижении $T_{\text{пл}}$. В интервале температур предплавления кристалл представляет собой нелинейную динамическую систему, в которой реализуются неравновесные фазовые переходы типа беспорядок – упорядочение. Основным процессом, обеспечивающим при этом диссипацию аккумулированной упругой энергии, является размножение и движение дислокаций.

Следует отметить, что при нагревании кристалла в квазистатических условиях, приближенных к равновесным ($V_{\text{н}} < 2$ К/мин.) температура эндотермического эффекта повышается до 1379 К, т.е. на 14 К, что может быть связано с полиморфным превращением решетки с переходом системы в более энергетически выгодное состояние. Стимулом для его осуществления представляется высо-

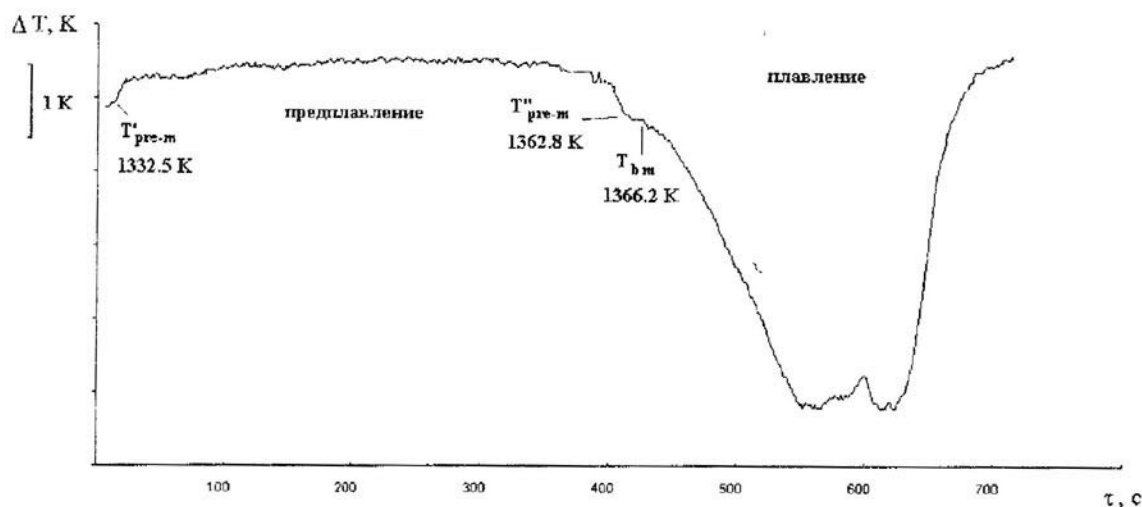


Рис. 1. Кривая ДТА плавления CdTe (масса 1 г, скорость нагревания 5 К/мин). $T'_{\text{pre-m}}$ – температура начала эффекта предплавления, $T''_{\text{pre-m}}$ – температура конца эффекта предплавления, T_{bm} – точка начала плавления.

кая степень дефектности кристалла за счет испарения более летучего компонента кадмия и обогащения, таким образом, избытком теллура.

В рамках прилагаемой к описанию неравновесных процессов теории синергетики [13] наблюдаемый характер процесса плавления соответствует принципам максимального запаздывания и минимуму производства энтропии. Рассматриваемая неравновесная система способна к самовыбору оптимальной фрактальной структуры, необходимой для дальнейшего функционирования системы как целого вплоть до момента полной потери устойчивости системы в “точке” плавления.

Целесообразность рассмотрения особенностей процесса плавления CdTe в рамках представлений теории самоорганизации подтверждается и наличием ИЭЭ в расплаве. Очевидно, при неравновесных условиях нагревания самодиспергирование кристалла, в общем случае представляющего собой фрактальную систему, происходит с сохранением в разупорядоченном расплаве наиболее стойких образований (кластеров). Хотя в расплавах с участием халькогенов могут присутствовать и так называемые “некристаллические кластеры” [14], с учетом данных Гаспарда [4] следует предположить, что кластеры в расплаве CdTe состоят из фракталов на базе элементарной ячейки. Уменьшение размеров кластера до минимальных, соответствующих фрактальной единице кристалла (тетраэдру [4] состава, по-видимому, CdTe₄), происходит в дискретном интервале температур расплава, ограниченном температурой T_{ИЭЭ}. Однако и выше T_{ИЭЭ}, очевидно, в рас-

плаве сохраняются сложные структурные единицы, наличие которых подтверждается расчетами методом молекулярной динамики [5].

Структурированность расплава CdTe, перегретого выше T_{ИЭЭ}, установлена и при проведении ПТА массивного образца (рис.2). При опускании ампулы с перегретым на 20 – 60 К расплавом CdTe в градиенте температур 2-5 К/см были обнаружены дискретные интервалы осцилляций его температуры. При охлаждении данного расплава с промежуточными изотермическими выдержками при различных температурах оказалось, что осцилляции возникают только при температурах, соответствующих T_{ИЭЭ}. Частота осцилляций пропорциональна температуре изотермических выдержек: с понижением температуры амплитуда осцилляций уменьшается. Подобные температурные осцилляции наблюдались и при кристаллизации чистого Te. Вероятно, это указывает на определяющую роль анионной подрешетки в возникновении диссипативных процессов в расплаве CdTe.

Причиной осцилляций температуры расплава CdTe представляется, на первый взгляд, периодический обмен кадмием между паровой и жидкой фазами, поскольку при температурах расплава CdTe давление кадмия довольно высокое [15]. Аналогичный процесс – испарение окиси свинца при изотермической выдержке расплава вольфрамата свинца PbWO₄ – обнаружен методом ДТА и рентгенофазовым анализом остатка в [16]. По данным ДТА, температура плавления (кристаллизации) образца PbWO₄ изменялись в зависимости от

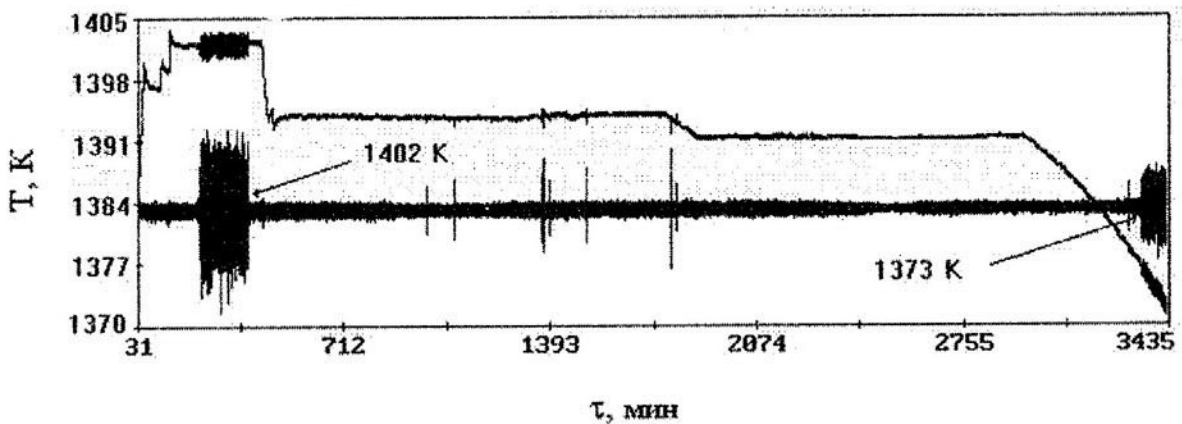


Рис. 2. Температура расплава CdTe при изотермических выдержках и охлаждении (верхняя кривая) и осцилляции температуры плавления (нижняя кривая), выявленные методом ПТА.

температуры и времени выдержки расплава, но дополнительный эндотермический эффект возник только в твердой фазе вблизи $T_{шт}$. Дискретность температурных интервалов осцилляций в расплаве CdTe вызывает сомнение в рассмотрении процесса испарения кадмия как доминирующей причины наблюдаемого явления.

Флуктуации температуры при изотермической выдержке расплава известны как для “простых” жидкостей (расплавов металлов), так и полупроводниковых соединений [17,18]. Их природа не связывается с присутствием фазовой границы кристалл – расплав или расплав – пар. Обычно колебания температуры расплава объясняют самопроизвольным периодическим образованием и перестройкой или распадом кластеров. Величина амплитуды тепловых колебаний расплава зависит от степени одновременного укрупнения или уменьшения кластеров. Термодинамическим стимулом к самоорганизации компонентов расплава, вызывающей локальное периодическое упорядочение с образованием группировок повышенной плотности (кластеров), является принцип минимума энергии.

Дискретный характер температурных осцилляций расплава CdTe свидетельствует о наличии критических температур перестройки структуры кластеров при нагревании системы выше $T_{шт}$, а также о симметричном процессе формирования таких кластеров при охлаждении расплава. Фиксируемый нами предкристаллизационный эффект, по-видимому, отражает энтропийный процесс упорядочения расплава.

Использование прецизионной методики ДТА также позволило обнаружить нелинейный характер

процессов посткристаллизации, происходящих при охлаждении кристалла (рис.3). Серия экзотермических периодических процессов (эффект посткристаллизации) возникает при температуре 1225.6 К и заканчивается при 853.5 К. Следует отметить, что амплитуда некоторых эффектов достигает значений, соизмеримых со значениями амплитуды экзотермического процесса кристаллизации расплава. Этот эффект проявляется как термодинамическая неустойчивость, приводящая к длинновременному флуктуационному выбросу теплоты диссипации, аналогичному наблюдаемому в теллуре.

Нами проведена спектральная обработка временных рядов флуктуаций теплоты диссипации эффекта посткристаллизации двумя методами – методом вейвлет-анализа и быстрого Фурье-преобразования. Результаты обработки показывают, что наблюдаемый процесс является самоподобным и содержит две компоненты – упорядоченную (колебательную) и хаотическую (фрактального типа). Согласно выводам термодинамических расчетов процесса зародышеобразования в расплавах тетраэдрических полупроводников [19], при его охлаждении происходит формирование двух типов зародышей – вюрцитной и сфалеритной модификации. Учитывая эти данные, можно предположить, что при спонтанной кристаллизации в условиях ДТА кристалл CdTe содержит участки с обоими типами структур, и в процессе охлаждения между ними осуществляется конкуренция. Самопроизвольный переход в энергетически выгодное состояние сопровождается периодическими экзотермическими процессами. Альтернативным объяснением эффектам посткристаллизации может быть

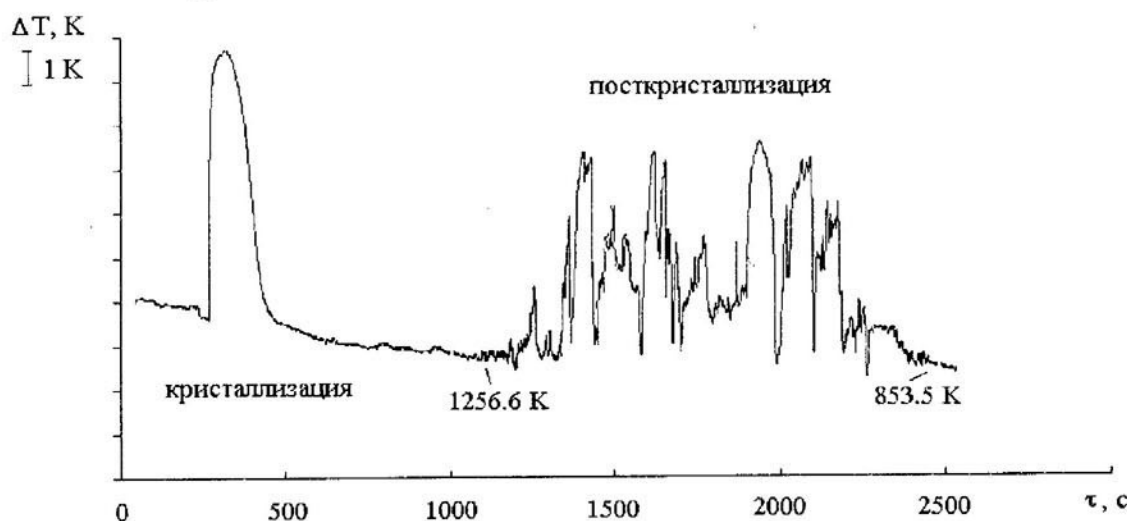


Рис. 3. Кривая ДТА кристаллизации CdTe (масса 1 г, скорость нагревания 5 К/мин).

ротация микрозерен полученного поликристалла или выход на поверхность дислокаций, возникающих за счет термических напряжений в кристалле.

ВЫВОДЫ

Неравновесные процессы, связанные с фазовыми переходами CdTe, проявляются в виде осцилляций температуры как в расплаве, так и в твердом состоянии. Наблюдаемые явления могут быть связаны с несколькими причинами: полиморфизмом решетки кристалла CdTe, "генетически" влияющим и на структурированность расплава, структурной перестройкой кластеров при определенных критических температурах, формирование зародышей. При охлаждении кристалла в неравновесных условиях конкуренция этих механизмов приводит к возникновению термодинамических неустойчивостей, которые следует трактовать с позиций нелинейной термодинамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rudolph P. // Prog. Cryst. Growth Charact. 1994. V.29. P.275-281.
2. Choi B.W., Wadley H.N.G. // J. Cryst. Growth. 2000. V.208. P.219-230.
3. Queheillalt D.T., Wadley H.N.G. // J. Cryst. Growth. 2001. V.225. P. 34-44.
4. Gaspard J.P., Bergman C., Bichara C., Bellissent R., Ceolin R. // J. Non-Crystalline Solids.-1987. V.97-98. P. 1283-1286.
5. Godlevsky V. J. M., Derby J. J., Chelikovsky J. / Phys. Rev. 1999. V.B60. P. 8640 –8649.
6. Rudolph P., Koh H. J., Fukuda T. // J. Cryst. Growth. 1996. V.166. P.578-582.

7. Shcherbak L., Feichouk P., Panchouk O. // J. Cryst. Growth. 1996. V. 161. P.16-19.
8. Shcherbak L. // J. Cryst. Growth. 1998. V.184/185. P.1057-1060.
9. Shcherbak L. // J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol.197. – P.397-405.
10. Rudolph P. Melt growth of II – VI compound single crystals // In: "Recent development of bulk crystal growth". Ed. M. Isshiki. Singpost. Trivandium. 1998. P.127-163.
11. L.A.Bityutskaya, E.S.Mashkina // Phase Transition. 2000. V. 71. P. 317-330.
12. У. Уэйдландт. Термические методы анализа. М. Мир. 1978. 526 с.
13. Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М. Мир. 1985. 411 с.
14. E.G. Tsvetkov. // Proceedings of Fifth International Conference on Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer (ICSC'03). Published by IPPE. Obninsk, 2003. V.1. P. 136-146.
15. Zanio K. Cadmium telluride Semiconductors and semimetals. New York. Academic Press. 1978. V.13. 640 p.
16. Chauhan A.K. // Crystal growth and design. 2004. V. 4. N4. P. 755 – 758.
17. Херл Д. – В кн.: Проблемы роста кристаллов. Избранные доклады на международном симпозиуме. М. Мир. 1968. С. 221-227.
18. Косов А. В., Бузовская Н. В. В кн.: Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск. Наука. 1981.- С. 176-178.
19. Nakhmanson S., Mousseau N. // J. Phys.: Condens. Mater. 2002. V.14. P.6627 –6638.