

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

КОПАЧ ОЛЕГ ВАДИМОВИЧ

Kopach

УДК 546.48'47'71'24:066.046.516

**Фізико-хімічні закономірності
структурно-фазових перетворень
в багатокomпонентних телуридах та перовскітах**

02.00.21 – хімія твердого тіла
(Е - Природничі науки, математика та статистика)

РЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Чернівці – 2025

Дисертацією є сукупність наукових статей.

Робота виконана на кафедрі хімії та експертизи харчової продукції Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор
Фочук Петро Михайлович
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича МОН України,
професор кафедри хімії
та експертизи харчової продукції

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник,
Головей Вадим Михайлович,
Інститут електронної фізики НАН України,
провідний науковий співробітник відділу матеріалів
функціональної електроніки

доктор хімічних наук, професор
Бондар Анатолій Адольфович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України,
завідувач відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів

доктор фізико-математичних наук, професор
Горічок Ігор Володимирович,
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника МОН України,
професор кафедри фізики і хімії твердого тіла

Захист відбудеться 17 жовтня 2025 р. о 14:30 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 76.852.57 Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича за адресою: 58002, м. Чернівці, вул. Лесі Українки, 25, ауд. 102.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича за адресою: 58002, м. Чернівці, вул. Лесі Українки, 23, та на сторінці спецради за посиланням:

<https://www.chnu.edu.ua/nauka/zdobuvachu-naukovoho-stupenia/postiino-diiuchi-spetsializovani-vcheni-rady/spetsrada-d7685257/>

Реферат розіслано “___” вересня 2025 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Валентина ІВАНІЦЬКА

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розробка нових методів синтезу та вирощування напівпровідникових сполук і створення на їх основі функціональних матеріалів є критично важливим етапом розвитку матеріалознавства та хімії твердого тіла.

Дослідження телурвмісних багатокomпонентних систем із перехідними металами активно проводиться багатьма вченими, проте на сьогодні ще не запропоновано чітких методів вирощування монокристалів хорошої структурної якості із необхідними параметрами. У літературних джерелах дослідниками все більше висвітлюються уявлення про неізотермічність процесів топлення як елементарних надпровідників, так і напівпровідникових сполук. Такі сполуки є базовими для створення твердих розчинів на їх основі. Неізотермічність процесів топлення може впливати і на закономірності топлення (кристалізації) твердих розчинів. У більшості випадків вирощування монокристалів вказаних твердих розчинів проводиться із рідкої фази (розтопу). Термодинамічні та кінетичні параметри отримання такого розтопу відіграють одну з вирішальних ролей у вирощуванні структурно досконалих кристалів. Важливою складовою для виробництва функціональних матеріалів є інформація щодо впливу різноманітних дефектів кристалічної структури на їх властивості, а також технологічні дані щодо післяростової обробки кристалів з метою покращення їх властивостей.

Для неорганічних галогенвмісних перовскітних матеріалів, які мають широкі перспективи практичного застосування, дуже мало інформації про закономірності фазових переходів в їх стопах. Технологічні основи вирощування таких монокристалів лише формуються. Недостатність інформації з літературних джерел стримує одержання галогенвмісних перовскітних матеріалів шляхом напрямленої кристалізації розтопу, тому увага дослідників зосереджена на отриманні таких матеріалів «мокрим» шляхом, який суттєво обмежує перспективу їх використання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі хімії та експертизи харчової продукції Навчально-наукового інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича у межах кафедральних тем “Синтез та властивості бінарних широкозонних напівпровідників (від монокристалів до наночастинок)” (номер держреєстрації 0104U005003; 2004-2008 рр. «Пошук нових бінарних та потрійних сполук на основі CdTe з покращеними характеристиками» (номер державної реєстрації 0115U002227; 2015–2019 рр.), проекту УНТЦ Р406 «Удосконалення якості монокристалів (Cd,Zn)Te для цілей детектування гамма-випромінювання при кімнатній температурі» (2013–2015 рр.), у межах НДР «Фізико-хімічні закономірності формування макро- та мікро дефектів в системах на основі CdTe» (№ держреєстрації 0110U000197; 2010-2012 рр.), «Фазові рівноваги в твердих розчинах багатокomпонентних систем на основі CdTe» (№ держреєстрації 0113U003243; 2013-2015 рр.), «Розробка наукових основ отримання детекторів іонізуючого випромінювання та сонячних елементів на основі CdTe, легованого ізовалентними домішками 3d-металів (Mn, Zn)» (№ держреєстрації 0115U003242, 2015–2017 рр.), «Одержання та властивості складних галогенідів для детекторів іонізуючого випромінювання» (№ держреєстрації 0115U003244; 2015-2016 рр.),

«Синтез монокристалів Cd(Zn)Te, дослідження ВАХ синтезованих зразків до та після опромінення швидкими електронами чи гамма-квантами» (№ держреєстрації 0117U003866; 2017 р.), «Створення нових матеріалів для детекторів іонізуючого випромінювання та оптоелектроніки на основі твердих розчинів системи Cd–Mn–Te» (№ держреєстрації 0118U000143; 2018–2020 рр.) та «Радіаційно стійкі матеріали для детектування йонізуючого та ІЧ випромінювання» (№ держреєстрації 0121U112421; 2021–2022 рр.).

Робота виконувалась також за підтримки грантів від Simons Foundation (№ 1030286 та 1290597). Частина роботи виконувалась в Брукгейвенській національній лабораторії (м. Аптон, США) та Карловому університеті (м. Прага, Чеська республіка).

Мета і завдання дослідження. Метою даної роботи було детальне вивчення процесів топлення та кристалізації стопів як Mn- та Zn-вмісних систем на базі CdTe, так і пльомбум цезій галогенвмісних перовскітів, а також параметрів післяростової термообробки їх кристалів для розробки наукових основ вирощування кристалів напівпровідникових сполук чи твердих розчинів на їх основі для виробництва детекторного матеріалу іонізуючого випромінювання.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити такі задачі:

- дослідити термодинамічні та кінетичні параметри фазових рівноваг в стопах систем на основі CdTe (CdTe–ZnTe, CdTe–MnTe, CdTe–MnTe–ZnTe) та неорганічних перовскітах типу CsPbHal^I₃ та CsPbHal^IHal^{II}₂ (Hal^I, Hal^{II} = Cl, Br, I), а саме: встановити області існування стопів у двофазному стані (тверда фаза – розтоп), дослідити особливості кристалізації розтопів залежно від параметрів їх термообробки, визначити області переохолодження стопів, тощо;
- розробити параметри умов росту кристалів стопів вказаних систем, виростити монокристали цих стопів та дослідити їх структурні, електричні та оптичні властивості;
- встановити вплив термообробки за різних умов на електричні та оптичні властивості нелегованих та легованих кристалів твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe та Cd_{1-x}Mn_xTe;
- дослідити вплив структурної якості кристалів твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe та Cd_{1-x}Mn_xTe на їх властивості як детекторів йонізуючого випромінювання;
- провести кореляційний аналіз на наявність компенсаційного ефекту в процесах фазових переходів в стопах як на основі CdTe, так і перовскітів.

Об’єкт дослідження: процеси топлення та кристалізації стопів в системах CdTe–ZnTe, CdTe–MnTe, CdTe–MnTe–ZnTe, а також перовскітів типу CsPbHal^I₃ та CsPbHal^IHal^{II}₂ (Hal^I, Hal^{II} = Cl, Br, I).

Предмет дослідження: вплив умов вирощування, складу стопів та післяростової термообробки на електричні та оптичні параметри кристалів твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe, Cd_{1-x}Mn_xTe, Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe і пльомбум цезій галогенвмісних перовскітів.

Методи дослідження: прецизійний диференціальний термічний аналіз; метод високотемпературного вимірювання в’язкості розтопів; рентгеноструктурний аналіз; інфрачервона спектроскопія; інфрачервона мікроскопія; метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії; метод широкосмугової рентгенівської дифракційної

топографії; рентгено-флуоресцентний аналіз; гамма-спектроскопія; метод вимірювання вольт-амперних характеристик; вимірювання високотемпературних електричних характеристик.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше встановлено параметри рівноваги між твердою фазою та розтопом в процесі топлення та кристалізації стопів Mn- та Zn-вмісних твердих розчинів CdTe, а також параметри післяростової термообробки їх кристалів, що дозволило сформулювати наукові основи вирощування та модифікування властивостей кристалічних матеріалів для створення детекторів іонізуючого випромінювання вищої якості та кращою роздільною здатністю.

Встановлено зниження на 20 °C як температур солідусу, так і ліквідусу за умови майже постійного інтервалу 15-18°C між ними в стопах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ зі збільшенням мольної частки MnTe від 0,1 до 0,5. Вперше з'ясовано положення ліній ліквідусу та солідусу для збагачених CdTe стопів системи CdTe–MnTe–ZnTe. Встановлено зменшення переохолодження під час кристалізації розтопів вказаної системи зі збільшенням частки як MnTe, так і ZnTe. Для систем CdTe–MnTe та CdTe–MnTe–ZnTe в передсолідусній області встановлено наявність зони передтоплення, яка має тенденцію до розширення зі зменшенням частки CdTe в стопах.

Вперше вирощено серію збагачених CdTe кристалів системи CdTe–MnTe–ZnTe та досліджено їх структурні, оптичні та електричні властивості. Встановлено, що в процесі вирощування монокристалів цієї системи оптимальними є помірний перегрів (до 25 °C) та градієнт температур 5-9 °C/см на фронті кристалізації. Встановлено, що в області великих концентрацій Cd в системі CdTe–MnTe–ZnTe для структурних та фізико-хімічних властивостей кристалів (стала ґратки, ширина забороненої зони) виконується правило Вегарда.

Встановлено, що збільшення частки Se зумовлює зменшення переохолодження під час кристалізації твердих розчинів $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{1-y}Se_y$ ($y = 0,02; 0,04$). Підтверджено негативний вплив значного переохолодження на структуру та механічну стійкість монокристалів твердих розчинів $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{1-y}Se_y$ ($y = 0,02; 0,04$).

Визначено оптимальні режими термообробки кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ за тиску пари компонентів з метою покращення їх як структурних, так і електрофізичних властивостей. Підтверджено позитивний вплив одноетапних термічних відпалів як під тиском пари Кадмію, так і Телуру на структурні характеристики кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Встановлено, що відповідними параметрами термічних відпалів кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ можна контролювати розміри та розподіл вкраплень Te, а відпалом у градієнті температур стимулювати їх міграцію. Підтверджено, що найбільш критичними дефектами для виробництва детекторів в сучасному комерційному матеріалі $Cd_{1-x}Zn_xTe$ є вкраплення Te та межі субзерен.

Вперше проведено систематичні дослідження процесів топлення та кристалізації плюмбум цезій галогенідних перовскітів. Встановлено температурні області існування у двофазному стані тверда фаза – розтоп перовскітів типу $CsPbHal^I_3$ та $CsPbHal^I Hal^{II}_2$ ($Hal^I, Hal^{II} = Cl, Br, I$). Показано, що для сполук $CsPbCl_3$ та $CsPbBr_3$ ця область не перевищує 10 °C, заміщення ж атомів галогену в цих сполуках на атом іншого галогену призводить до розширення цієї області та зниження діапазону її температур.

Вперше встановлено прямолінійну кореляцію між логарифмами передекспоненціального фактора та енергією активації для процесів дифузії домішок у CdTe, а також подібну залежність для в'язкості, електропровідності, швидкостей топлення твердої фази та кристалізації розтопів, тощо, у стопах систем на основі CdTe, що є проявом ентальпійно-ентропійного компенсаційного ефекту. Аналогічну прямолінійну кореляцію між енергією активації процесів топлення твердої фази та кристалізації розтопів і передекспоненціального фактора встановлено для плюмбум цезій галогенмісних перовскітів. Кутовий коефіцієнт встановлених залежностей для перовскітів у 1,7 рази більший, ніж у випадку стопів твердих розчинів на основі CdTe, що вказує на більші зміни ентропії системи в перовскітах зі збільшення енергії активації процесу дисоціації та руйнування твердої фази.

Практичне значення одержаних результатів.

Запропонована у роботі методика застосування методу диференціального термічного аналізу в режимі термоциклювання для встановлення температур ліквідусу та солідусу дозволяє отримати значення відповідних температур у рівноважних умовах та мінімізувати вплив кінетичних обмежень процесів.

Встановлені у роботі положення ліній ліквідусу та солідусу, області передтоплення стопів та переохолодження їх розтопів у системах CdTe–MnTe та CdTe–MnTe–ZnTe дозволяють більш оптимально підбирати умови для вирощування структурно досконаліших монокристалів вказаних систем.

Встановлені параметри післяростової термообробки кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ як в однорідному температурному полі, так і в градієнті температур за контрольованого тиску пари Cd та Te_2 дозволяють покращити структурні властивості відповідного детекторного матеріалу, а також керувати їх електричними властивостями.

Отримані бар'єрні структури типу Шоттки (Ni/Cd(Mn)Te(Se)/In) на нелегованих та легуваних кристалах $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,96}Se_{0,04}$ характеризуються коефіцієнтом випрямлення 10^6 - 10^8 за напруги 1 В, що в поєднанні з малим темновим струмом та великою товщиною збідненої області, робить перспективним використання таких діодів як детекторів іонізуючого випромінювання.

Визначені параметри топлення та кристалізації плюмбум цезій галогенмісних перовскітів, а саме температурні інтервали перебування стопів у двофазному стані (тверда фаза – розтоп), залежності переохолодження під час кристалізації розтопів від перегріву стопу, залежності швидкості топлення твердої фази та кристалізації розтопу від температури витримки тощо, можуть слугувати довідниковим матеріалом для розробки технології вирощування таких перовскітів із розтопу.

Кореляційний аналіз між логарифмами передекспоненціального фактора та енергією активації досліджуваних процесів, а саме прямолінійний характер залежностей між вказаними параметрами, дозволяє виявити експериментальні помилки чи неточності за наявності узагальнених результатів досліджень властивостей серії складів стопів однієї або декількох споріднених систем.

Особистий внесок здобувача є визначальним на всіх етапах дослідження і полягає у формуванні наукового напрямку, в обґрунтуванні ідей, виборі об'єктів дослідження, плануванні та проведенні експериментів, конструюванні та автоматизації частини експериментального обладнання, а також аналізі та узагальненні результатів, одержаних як особисто, так і у співпраці з іншими дослідниками.

Написання наукових статей, підготовка доповідей і тез виконані здобувачем особисто або при його безпосередній участі.

Здобувач щиро вдячний за плідні наукові дискусії д.х.н. Щербак Л. П., д.х.н. Фочуку П. М., д.х.н. Халавці Ю. Б., д.ф.-м.н Склярчуку В. М., к.х.н Канаку А. І., к.х.н. Копач В. В. Експериментальні дані отримано спільно з аспіранткою, згодом к.х.н. Копач В. В. і студентами Гунько Г. С., Ямборчуком П. В., Карасем К. В., Баран О. І., Руснаком С. М., Гандабурою Д. В., Сухарем П. О., Матвій А. В., Симоненко У. О., Шаповал Ю. В., Гордійчук Х. П., Стасюком С. М., Цюпою Е. Р., Цюпою Є. Р., Діаконюком Т. Т., Палагнюк І. Г., Гуцул А. Ю.

Окремі частини експериментальних досліджень виконувалися у співробітництві з колегами з Інституту фізико-технічних та комп'ютерних наук ЧНУ: д.ф.-м.н Склярчук В. М. (створення електричних контактів, дослідження оптичних та електричних властивостей, гамма-спектроскопія), Бруксейвенської національної лабораторії, США: д-р Болотніков А., д-р Кім К., д-р Камарда Дж., д-р Джеймс Р. (дослідження методом широкосмугової рентгенівської топографії, ІЧ-мікроскопія, дизайн та конструювання детекторів, гамма-спектроскопія). Рентгеноструктурні дослідження були проведені к. х. н. Філоненко С. М. в Інституті фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського Національної академії наук України. Рентгенофлуоресцентний аналіз проводився д.ф.-м.н. Коцюбинським В. О. на кафедрі матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника. Дослідження методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії були проведені у Сучавському університеті імені Штефана чел Маре (Румунія). Високотемпературні вимірювання в'язкості розтопів на основі кадмій телуриду проведено к.ф.-м. н. Плевачуком Ю.В. Високотемпературні електричні вимірювання проводились спільно із д.х.н. Фочуком П. М. та к. х. н. Канаком А. І.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень було представлено на наступних конференціях: IEEE Nuclear Science Symposium, Medical Imaging Conference and Room Temperature Semiconductor Detector Conference (Ноксвіль, США – 2010 р., Валенсія, Іспанія – 2011 р., Анахайм, США – 2012 р., Мілан, Італія - 2022 р., Ванкувер, Канада – 2023 р., Тампа, США – 2024 р.); SPIE Optics + Photonics. Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics Conference (Сан-Дієго, США – 2009-2013, 2015, 2017-2019, 2021, 2023, 2024 pp.); International Conference EMRS Fall Meeting (Варшава, Польща - 2010, 2013 pp.); School and Conference on Analysis of Diffraction Data in Real Space ADD2022 (Гренобль, Франція - 2022 р.); 10th International Conference of the Hellenic Crystallographic Association (Афіни, Греція – 2021 р.); XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine 2024 (Ужгород – 2024 р.); International conference «Crystal Materials» ICCM (Харків – 2005, 2010 р.); XV International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems (Івано-Франківськ - 2015 р.); Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» (Київ – 2013, 2016, 2017 pp.), Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка» ФЕЕ-2016 (Суми – 2016 р.).

Публікації. Результати дисертації опубліковано у 45 наукових працях, у тому числі у 26 статтях (з них 8 статей відноситься відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports до першого квартиля (Q1),

6 статей - до другого квартиля (Q2), 2 статті - до третього квартиля (Q3), 8 статей - до четвертого квартиля (Q4), 2 статті у фахових виданнях України), 17 тез доповідей на міжнародних і українських симпозиумах та конференціях, 2 патенти на корисну модель. Додатково наукові результати дисертаційної роботи відображені в 7 статтях в англomовних Scopus-індексованих виданнях, з них 1 стаття відноситься до першого квартиля (Q1), 1 стаття - до другого квартиля (Q2), 5 статей - до четвертого квартиля (Q4).

Структура та обсяг роботи. Дисертація, складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку публікацій та додатків, містить повні тексти 50 наукових публікацій, в яких міститься 271 рисунок та 18 таблиць. Повний обсяг дисертації складає 304 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Дисертацією є **сукупність наукових статей**, у яких представлено детальний аналіз стану наукової проблеми та результати експериментальних досліджень, що проведено для її вирішення.

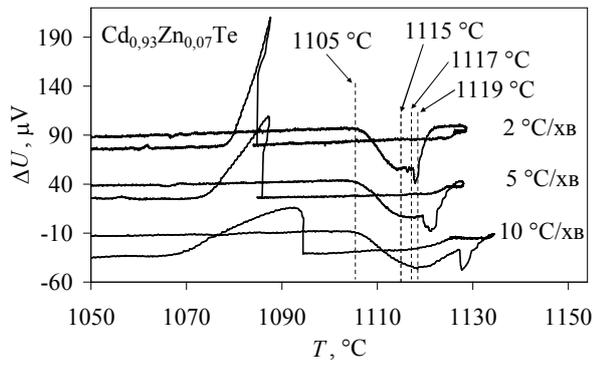
У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, показано наукову новизну та окреслено практичне значення результатів, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

У першому розділі «**Особливості топлення та кристалізації твердих розчинів на основі CdTe**» описано дослідження закономірностей встановлення рівноваги між твердою фазою та розтопом в потрійних та четвертих твердих розчинах на основі CdTe, особливості вирощування монокристалів цих твердих розчинів.

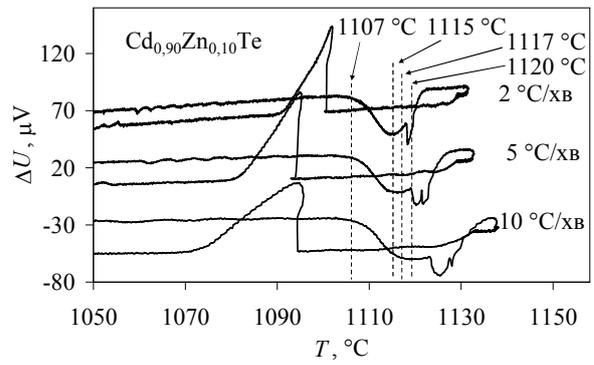
Методом диференціального термічного аналізу (ДТА) нами досліджено особливості процесів топлення та кристалізації стопів системи CdTe–ZnTe з вмістом ZnTe до 10 мол. % шляхом оцінки впливу різних параметрів на ці процеси. Термографіювання стопів цієї системи виявило наявність додаткових ендотермічних ефектів (ДЕЕ) за температур, що перевищують температуру вершини запису ефекту топлення, причому ДЕЕ стають більш вираженими зі збільшенням вмісту в стопі ZnTe (рис. 1). Отже, топлення стопів у цій системі відбувається з додатковим ефектом, подібним до такого в бінарному напівпровіднику CdTe, тобто в певному температурному інтервалі в розтопах існують кластери з структурою, подібною до структури твердої фази. Зміна швидкості нагрівання від 2 до 10 К/хв майже не впливає температуру згину базової лінії на записі ефекту топлення (рис. 1, а, б), в той час як температура максимуму на записі ефекту топлення зменшується зі зменшенням швидкості нагрівання (рис. 1, а, б), коли процес топлення відбувається в більш рівноважних умовах.

Базуючись на отриманих даних, оцінено енергію активації утворення рідкої фази при топленні стопів за рівнянням Кіссінджера $V_h/T_{mp}^2 = A \cdot \exp(E_a/(RT_{mp}))$ (V_h – швидкість нагрівання, T_{mp} – температура вершини піка запису ефекту топлення, E_a – енергія активації процесу топлення, A – передекспоненціальний множник). Визначено, що енергія активації процесу топлення зростає зі збільшенням вмісту ZnTe в стопах, що пов'язано з поступовим заміщенням атомів Cd на атоми Zn, тобто збільшенням частки коротших, а отже міцніших зв'язків.

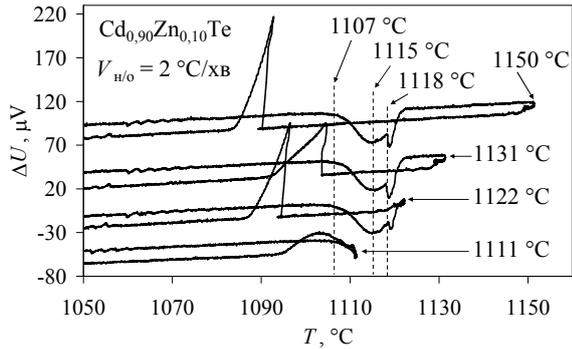
Проведені дослідження також показали, що температура та характер процесу кристалізації розтопів системи CdTe–ZnTe значною мірою залежить від максималь-



а)



б)



в)

Рис. 1. Типові термограми топлення та кристалізації твердих розчинів $\text{Cd}_{0,93}\text{Zn}_{0,07}\text{Te}$ (а) та $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (б, в) за різних швидкостей нарівняння/охолодження (а, б) і за різних перегрівів до максимальної температури (в).

ної температури, до якої був нагрітий стоп (від перегріву стопу, рис. 1, в). Розтопи системи CdTe-ZnTe кристалізуються за температур, що нижчі за температуру початку топлення стопу (кристалізуються з переохолодженням), лише за їх перегрівів вище певної критичної температури, причому кристалізація відбувається швидко, що реєструється на термограмі у вигляді гострого вузького піку. І лише за невеликих перегрівів (нижче критичної температури) розтопи кристалізуються без переохолодження за температур, що перевищують температуру початку топлення стопу, причому кристалізація відбувається доволі повільно.

Закономірності топлення та кристалізації $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ були також досліджені шляхом моніторингу їх динамічної в'язкості під час нагрівання та охолодження (рис. 2) і порівняно їх із аналогічними дослідженнями для CdTe . В'язкість розтопу $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ (рис. 2) поступово зростає від 1107 °C до $1126 \pm 2\text{ °C}$ з наступним невеликим зниженням, але немає вираженого піку на відміну від CdTe . Зміни нахилу залежності $\eta(T)$ за $1113 \pm 1\text{ °C}$ та $1121 \pm 1\text{ °C}$ свідчать про зміни механізму розчинення кластерів. Згідно з рис. 2, процес зародкоутворення в гомогенному розтопі розпочався за $1111 \pm 1\text{ °C}$, а затвердіння завершилося за $1092 \pm 1\text{ °C}$. Оскільки криві нагріву та охолодження перетнулися за $1126 \pm 1\text{ °C}$, слід зробити висновок, що нагріта рідина стала однорідною лише за цієї температури.

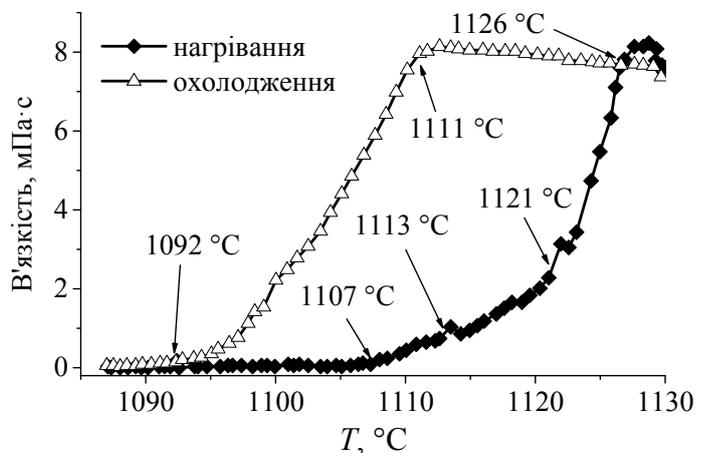


Рис. 2. Температурна залежність динамічної в'язкості розтопу $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$.

Згідно опублікованих в літературі даних, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ за $0 < x < 0,08$ демонструє поведінку напівпровідник–напівпровідник під час переходів топлення – кристалізація, подібно до CdTe. Це означає, що в розтопі зберігається ближній порядок кристалічної фази з конфігурацією тетраедричних зв'язків між аніонами та катіоном, проте «включення» асоціатів Zn–Te в розтопах перешкоджають взаємодії між фрагментами тетраедричної структури та послаблюють флуктуації структури потрійних розтопів.

Оскільки тверді розчини в системі CdTe–ZnTe утворюються у всьому інтервалі концентрацій, то топлення і кристалізація стопів повинні відбуватися в певному інтервалі температур. На термограмах ДТА згин базової лінії на записі ефекту топлення інтерпретується, як початок топлення стопу, а температура максимуму на записі ефекту – як температура завершення процесу топлення. Аналогічно, температура згину базової лінії на записі ефекту кристалізації розтопу відповідає початку його кристалізації, а температура вершини запису – завершенню кристалізації розтопу. Однак температури, отримані з термограм ДТА за нагрівання, в більшості випадків не збігаються з температурами, отриманими з тих же термограм ДТА за охолодження. Основною причиною такої невідповідності може бути переохолодження розтопів. Крім того, причиною невідповідності можуть бути кінетичні обмеження при проходженні процесів, що в свою чергу залежать від швидкості нагрівання та охолодження стопу. Ця помітна суперечливість інформації, отриманої під час нагрівання та охолодження зразків, ставить питання про те, які дані найбільш ефективно відображають температуру фазових перетворень. Зазвичай практичні дані, отримані з кривих охолодження ДТА, вважаються кращими, оскільки ефект кристалізації реєструється чіткіше, ніж ефект топлення. Однак можливе переохолодження розтопів, яке відбувається навіть в умовах експерименту, близьких до рівноважних, призводить до помилок при побудові діаграм. Зважаючи на приведені факти, в даній роботі дослідження особливостей фазових у рівноваг у стопах проводились методом термоциклювання у інтервалі температур із проведенням витримок за певних температур з метою приведення стопу за цієї температури до рівноважних умов.

Власне термоциклювання проводилось у двох режимах. Згідно першого з них, стоп нагрівався із заданою швидкістю до заданої температури (рис. 3), витримувався за цієї температури протягом певного часу, далі стоп знову нагрівався з тією ж швидкістю до заданої максимальної температури, після чого охолоджувався з тією ж швидкістю. Експеримент здійснювався в режимі термоциклювання, причому в кожному наступному циклі температура проміжної витримки змінювалась (рис. 3, а-г). Мета такого термографіювання полягала у з'ясуванні тієї максимальної температури витримки, подальше нагрівання після якої не виявить на термограмі ефект топлення твердої фази (рис. 3, г), що перебувала у рівновазі з розтопом за температури витримки, а отже такої температури достатньо для переходу всього стопу у рідкий стан. Об'ємна частка твердої фази розраховувалась як частка від площі запису ефекту топлення твердої фази, що реєструється за нагрівання стопу після проміжної витримки, до площі повного ефекту топлення стопу без використання проміжної витримки ($\varphi_{\text{тв. фази}} = S_{\text{топл., частк}}/S_{\text{топл., повне}}$). Крім того, термографіювання за такою програмою дозволяло встановити залежності температури початку топлення

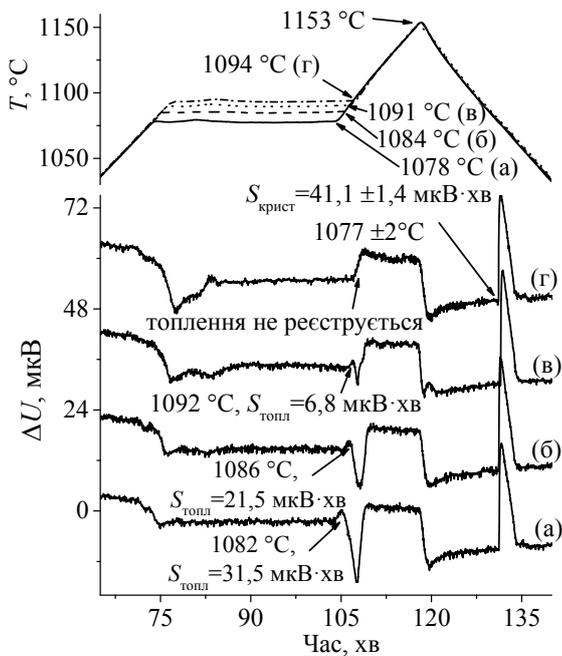


Рис. 3. Типові термограми топлення та кристалізації $\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,30}\text{Te}$ в умовах із проміжною ізотермічною витримкою в ході нагрівання до $1153\text{ }^\circ\text{C}$.

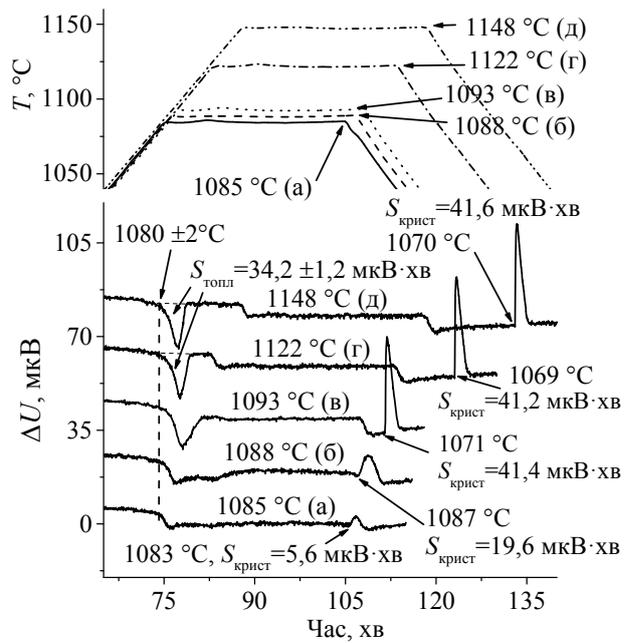


Рис. 4. Типові термограми топлення та кристалізації $\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,30}\text{Te}$ в умовах із різною максимальною температурою стопу та витримкою за цієї температури.

твердої фази від температури витримки, температурні залежності швидкості топлення твердої фази тощо. Швидкість процесу топлення твердої фази визначалась як величина, обернена до тривалості проходження процесу топлення твердої фази $V_{\text{топл}} = 1/(\tau_{\text{топл}}^{\text{верш.піку}} - \tau_{\text{топл}}^{\text{поч}})$, де $\tau_{\text{топл}}^{\text{поч}}$ - час початку процесу топлення твердої фази після проведення витримки (згин базової лінії на записі ефекту топлення), $\tau_{\text{топл}}^{\text{верш.піку}}$ - час завершення процесу топлення твердої фази після проведення витримки (вершина піку на записі ефекту топлення).

У другому випадку термографіювання здійснювалось подібним чином, як і для першого випадку з тією відмінністю, що після проміжної витримки стоп одразу ж охолоджувався (рис. 4). У такому режимі площа запису ефекту кристалізації вказувала на частку рідкої фази, яка перебуває у рівновазі з твердою фазою за температури витримки, а температура початку кристалізації та форма запису ефекту кристалізації вказувала на характер проходження самого процесу кристалізації з переохолодженням, або без нього. Аналогічно до об'ємної частки твердої фази ($\phi_{\text{тв. фази}}$) розраховувалась і об'ємна частка рідкої фази (розтопу) $\phi_{\text{розтопу}}$ як частка від площі запису ефекту кристалізації розтопу у гетерогенному стопі (рис. 4, а, б), до площі повного ефекту кристалізації (рис. 4, г, д) гомогенного розтопу ($\phi_{\text{розтопу}} = S_{\text{крист., частк}}/S_{\text{крист., повна}}$). Перегрів розтопу визначався як різниця температур між температурою витримки стопу і температурою початку його топлення ($\Delta T^+ = T_{\text{мах}} - T_{\text{топл., поч.}}$), а переохолодження – як різниця між температурою початку топлення стопу та температурою початку кристалізації його розтопу ($\Delta T^- = T_{\text{топл., поч.}} - T_{\text{крист., поч.}}$). Швидкість процесу кристалізації розтопу визначалась як величина, обернена до тривалості проходження процесу кристалізації розтопу $V_{\text{крист}} = 1/(\tau_{\text{крист}}^{\text{верш.піку}} - \tau_{\text{крист}}^{\text{поч}})$, де $\tau_{\text{крист}}^{\text{поч}}$ - час початку процесу кристалізації розтопу (згин

базової лінії на записі ефекту кристалізації), $\tau_{\text{крист}}^{\text{верш.піку}}$ - час завершення процесу кристалізації розтопу (вершина піку на записі ефекту кристалізації).

Виходячи із вказаних вище методик, нами було проведено дослідження закономірностей топлення та кристалізації стопів системи CdTe–MnTe. Так, проілюстровані на рис. 3 термограми, отримані для стопу $\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,30}\text{Te}$, показують, що витримка стопу за проміжної температури 1078 °C (рис. 3, а) приводить до того, що за нагріву після витримки реєструється ефект топлення за 1084 °C, причому площа запису ефекту топлення складає 31,5 мкВ·хв, що складає 92±3% від площі повного ефекту топлення ($S_{\text{топл., повне}} = 34,2 \pm 1,2$ мкВ·хв, рис. 4, г, д). Підвищення температури витримки в наступних циклах до 1084 °C (рис. 3, б) та 1091 °C (рис. 3, в) приводить до підвищення температури початку топлення твердої фази до 1086 °C та 1092 °C, відповідно, при цьому площа запису ефекту топлення зменшується до 21,5 мкВ·хв та 6,8 мкВ·хв, відповідно, а це відповідає частці твердої фази 36±3% та 20±3%. Підвищення температури витримки в наступному циклі до 1094 °C (рис. 3, г) приводить до того, що тверда фаза топиться повністю, оскільки за наступного нагрівання не реєструється ефект її топлення. Кристалізація розтопу у всіх розглянутих випадках на рис. 3 відбувається за температури 1077 ± 2 °C, що нижче за температуру початку топлення стопу 1080 ± 2 °C (рис. 4), тобто має місце кристалізація розтопу із переохолодженням, оскільки у всіх випадках він був перегрітий до 1153 °C.

Термоциклювання за такою програмою дозволили встановити температурні залежності частки твердої фази в стопах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ різного складу (рис. 5, а), а також залежності температури початку топлення твердої фази від температури витримки (рис. 6). Залежності на рис. 5, а дозволяють встановити два важливих параметри, а саме максимальну температуру витримки, за якої частка твердої фази ще складає 100% ($T_{\text{ф.фази}}^{\text{max}} = 100\%$), а також мінімальну температуру витримки, за якої мінімальна частка твердої фази у стопі ($T_{\text{ф.фази}}^{\text{min}} = 0\%$). Залежності з рис. 6 дозволяють встановити мінімальну температуру процесу топлення високотемпературної фази ($T_{\text{топл}}^{\text{min}}$, точка на кривих де температура початку топлення починає зростати із підвищенням температури витримки) та його максимальну температуру ($T_{\text{топл}}^{\text{max}}$). Цікаво, що якщо $T_{\text{топл}}^{\text{max}}$ та температура витримки (відповідає $T_{\text{ф.фази}}^{\text{min}} = 0\%$), за якої $T_{\text{топл}}^{\text{max}}$ реєструється, співпадають в межах точності експерименту ДТА (наприклад, $T_{\text{ф.фази}}^{\text{min}} = 1080$ °C, $T_{\text{топл}}^{\text{max}} = 1081$ °C, рис. 6, стоп $\text{Cd}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{Te}$), то $T_{\text{топл}}^{\text{min}}$ та температура витримки (відповідає $T_{\text{ф.фази}}^{\text{max}} = 100\%$), за якої $T_{\text{топл}}^{\text{min}}$ реєструється, відрізняються (наприклад, $T_{\text{ф.фази}}^{\text{max}} = 1063$ °C, $T_{\text{топл}}^{\text{min}} = 1070$ °C, рис. 6, стоп $\text{Cd}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{Te}$), проте ця різниця зменшується зі зменшенням частки твердої фази, що перебуває у рівновазі з розтопом.

Приведені на рис. 4 термограми стопу $\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,30}\text{Te}$, отримані в іншому режимі термоциклювання, показують, що нагрівання стопу до 1085 °C з наступною витримкою за цієї ж температури (рис. 4, а) приводить до утворення невеликої частки розтопу (5±2%). Підвищення температури витримки у наступному циклі до 1088 °C приводить до зростання частки рідкої фази до 48±2%, причому і в першому, і в другому випадку розтоп починає кристалізуватися одразу ж після ввімкнення

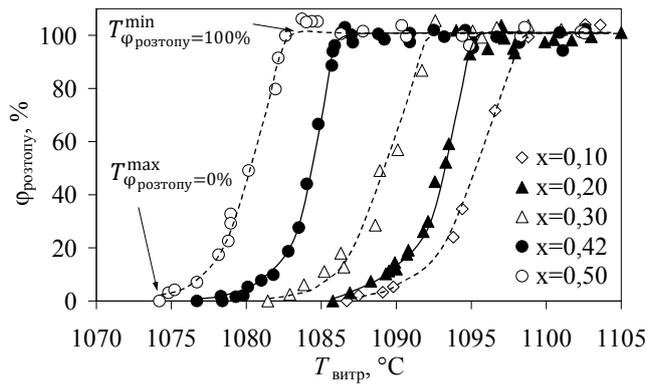
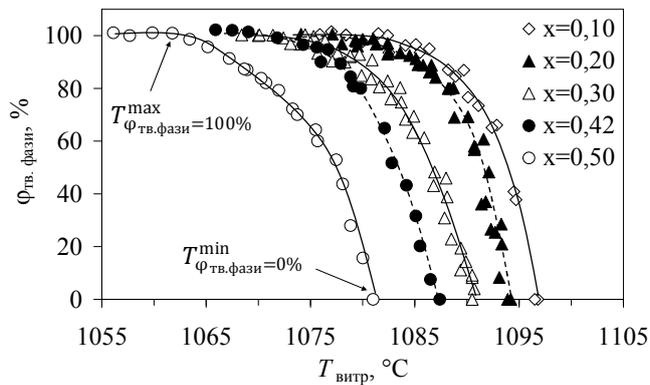


Рис. 5. Температурні залежності об'ємної частки твердої фази (а) та розтопу (б) в стопах $Cd_{1-x}Mn_xTe$

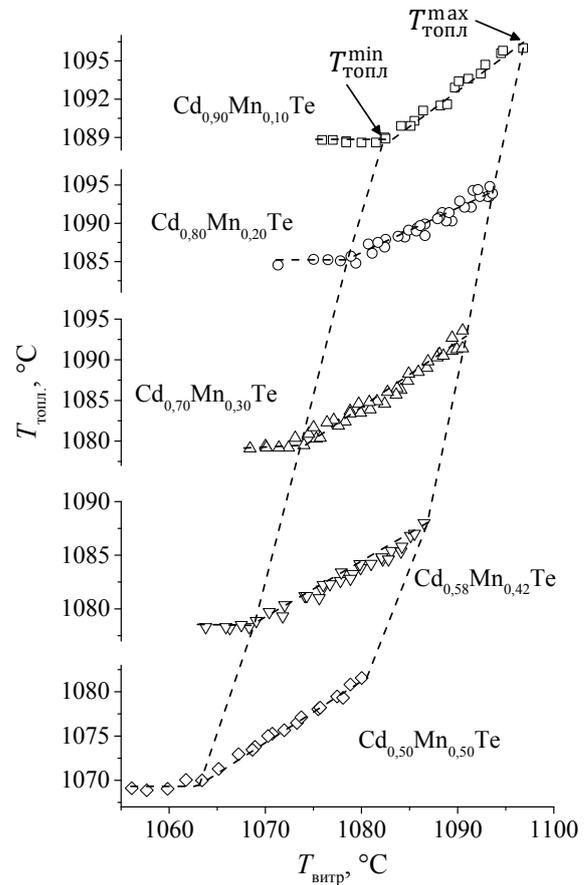


Рис. 6. Залежності температури початку топлення твердої фази в стопах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ від температури витримки

процесу охолодження зразка, за температур, що перевищують температуру початку топлення зразка ($1080 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$), а сам процес кристалізації відбувається порівняно повільно. У решта випадків за широкого інтервалу температур витримок від $1093 \text{ } ^\circ\text{C}$ (рис. 4, в) до $1148 \text{ } ^\circ\text{C}$ (рис. 4, д) характер запису ефекту кристалізації вказує на гомогенний рідкий стан стопу, оскільки площа його запису відповідає 100% частці розтопу. Кристалізація такого розтопу відбувається швидко (різкий голкоподібний характер запису ефекту) за температур, що менші за температуру початку топлення стопу, тобто з переохолодженням. Термоциклювання за такою програмою дозволили отримати температурні залежності частки розтопу в стопах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ різного складу (рис. 5, б), з яких можна встановити мінімальну температуру витримки, за якої частка розтопу ще складає 100% ($T_{\text{розтопу}}^{\text{min}} = 100\%$), а також максимальну температуру витримки, за якої частка розтопу у стопі ($T_{\text{розтопу}}^{\text{max}} = 0\%$) мінімальна.

На рис. 7 зведено отримані описаними вище методами критичні температури залежно від складу стопів системи $CdTe-MnTe$. Видно, що для всіх досліджуваних стопів дуже добре (в межах похибки експерименту ДТА) узгоджуються між собою такі значення температур:

а) мінімальна температура витримки, за якої мінімальна частка твердої фази у стопі ($T_{\text{тв. фази}}^{\text{min}} = 0\%$), максимальна температура топлення твердої фази ($T_{\text{топл}}^{\text{max}}$) та мінімальна температура витримки, за якої частка розтопу ще складає 100% ($T_{\text{розтопу}}^{\text{min}} = 100\%$).

Всі ці три температури вказують на температуру завершення процесу топлення твердої фази та перехід стопу у гомогенний рідкий стан, тобто можуть слугувати температурами лінії ліквідусу.

б) мінімальна температура топлення високотемпературної фази ($T_{\text{топл}}^{\text{min}}$) та максимальна температура витримки, за якої мінімальна частка розтопу у стопі ($T_{\text{ф.розтопу}=0\%}^{\text{max}}$). Ці температури вказують на максимальну температуру, за якої стоп ще існує у вигляді тільки твердої фази, тобто можуть слугувати температурами лінії солідусу.

Гетерогенну область між ліквідусом і солідусом на рис. 7 заштриховано вертикальними лініями, і, видно, що за збільшення мольної частки MnTe в стопах від 0,1 до 0,5 зниження температур як солідусу, так і ліквідусу не перевищує 20 °С, проте температурний інтервал між ними залишається практично сталим і складає 15-18°С. Цікавим є те, що максимальна температура витримки, за якої частка твердої фази ще складає 100 % ($T_{\text{ф.фазн}=100\%}^{\text{max}}$) знаходиться нижче запропонованої лінії солідусу, а температури початку топлення стопів $T_{\text{топл., поч.}}$, які отримувалися безпосередньо з термограм, як температури згину базової лінії на записі ефекту топлення, знаходяться в проміжку між $T_{\text{ф.фазн}=100\%}^{\text{max}}$ та температурами солідусу. Ці закономірності можуть вказувати на особливості твердого стану стопу у вузькій температурній області перед температурою початку топлення стопу. Таке явище у літературі інтерпретується як явище передтоплення, зумовлене змінами в структурі твердої фази, не пов'язаними із утворенням рідкої фази. Непрямим доказом цього є те, що в проведених нами експериментах ДТА значення площі запису повного ефекту топлення не перевищує 90% від площі запису повного ефекту кристалізації (як от 34,2 мкВ·хв (рис. 4) проти 41,4 мкВ·хв (рис. 3), відповідно). На приведеній діаграмі (рис. 7) показана така область «метастабільних» станів, причому видно, що зі зростанням частки MnTe ця область розширюється. Порівняння із літературними даними, отриманими Трібуле та співавторами (штрихові лінії на рис. 7), показують, що їх лінії ліквідусу та солідусу потрапляють якраз в середину «метастабільної» області, тобто характеризуються нижчими значеннями температур, ніж встановлено нами. Таким чином, отримані за допомогою запропонованої у роботі методики результати дають більш достовірні дані про рівновагу між фазами, оскільки зменшують вплив кінетичних обмежень класичного термографіювання.

У рамках дослідження особливостей переохолодження під час кристалізації розтопів системи CdTe–MnTe встановлено, що кристалізація з переохолодженням, очікувано, відбувається лише за перегрівів до температур, що перевищують

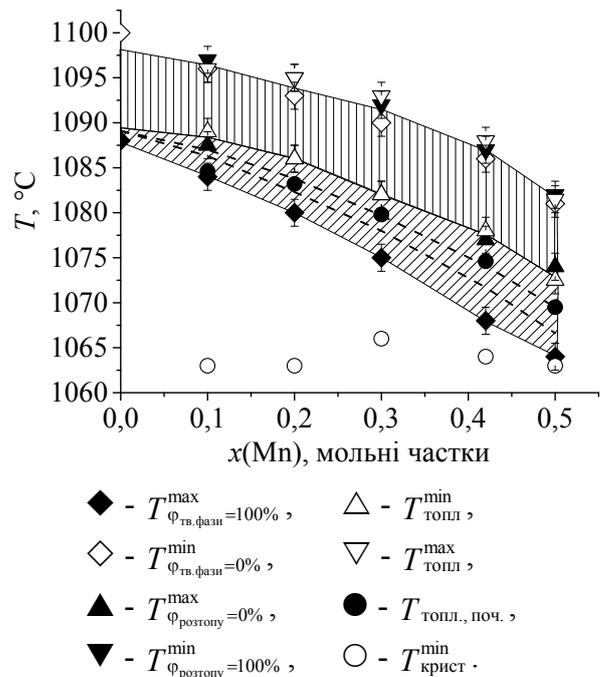


Рис. 7. Концентраційні залежності температур термічних ефектів в системі CdTe–MnTe.

температури ліквідусу. Величина максимального переохолодження розтопів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ зменшується зі збільшенням частки MnTe в стопах від 25°C для $\text{Cd}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{Te}$ до 7°C для $\text{Cd}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{Te}$ (порожні кружечки на діаграмі вказують на мінімальні зареєстровані методом ДТА температури кристалізації розтопу). Таким чином, зі збільшенням частки MnTe в стопах розтоп стає менш однорідним, може містити структурні фрагменти (кластери) складнішої будови та складу, і ці фрагменти можуть слугувати центрами кристалізації під час охолодження розтопів цієї системи. Окрім термодинамічних параметрів процесів топлення та кристалізації стопів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, нами досліджено кінетичні закономірності цих процесів. Так, кристалізація розтопів нагрітих і витриманих за температури, значення якої знаходиться в межах між температурами солідусу та ліквідусу, відбувається одразу ж після початку охолодження стопу, без переохолодження на фрагментах твердої фази, що знаходяться у рівновазі з розтопом за даної температури. Проте така кристалізація відбувається повільно, що обумовлено, очевидно, дифузійними процесами, які забезпечують вирівнювання складу як твердої фази, так і розтопу, що кристалізується, до складу вихідного стопу. Кристалізація ж переохолодженого розтопу відбувається в декілька разів швидше, причому швидкість кристалізації розтопу зростає зі збільшенням його переохолодження. Із температурних залежностей швидкостей топлення стопів та кристалізації розтопів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ отримані енергії активації цих процесів, які використані також і для оцінки компенсаційного ефекту в стопах цієї системи (розділ 5).

На нашу думку, запропонований вище підхід для оцінки ліній ліквідусу та солідусу в системах більш адекватно описує рівновагу між фазами, оскільки дані отримуються в «квазірівноважних» умовах, де під час витримки в ході експерименту встановлюється рівновага. Дані ДТА отримані із залежностей переохолодження розтопів від їх перегріву показують вплив різних умов на характер кристалізації розтопу і можуть бути використані для підбору умов росту монокристалів. Такий підхід було використано під час подальших досліджень стопів як на основі CdTe , так і перовскітів.

Базуючись на даних ДТА про параметри фазових перетворень, нами було вирошено кристали твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (рис. 8, а-в) методом Бріджмена. Як ілюструють фотографії шайб вирошених злитків, останні характеризувалися малою кількістю блоків, проте шайби $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,30}\text{Te}$ відрізнялися великою кількістю двійників, що, як відомо з літератури, характерно для стопів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з таким вмістом MnTe . ІЧ-мікроскопія досліджуваних зразків показує (рис. 8, г-е), що вони містять дрібні (до 10 мкм) непрозорі вкраплення, причому для стопу $\text{Cd}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{Te}$ вони розташовані більш-менш рівномірно по об'єму зразка, в той час як для стопів $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,30}\text{Te}$ вкраплення також концентруються у прямих лініях вдовж двійникових площин.

Для зразків вирошених злитків було визначено оптичну ширину забороненої зони, і для досліджень бралися зразки однакової товщини (~ 1 мм). Встановлені значення E_g склали 1,65 еВ для $\text{Cd}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{Te}$, 1,79 еВ для $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{Te}$ та 1,91 еВ для $\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,30}\text{Te}$. Концентраційна залежність ширини забороненої зони може бути

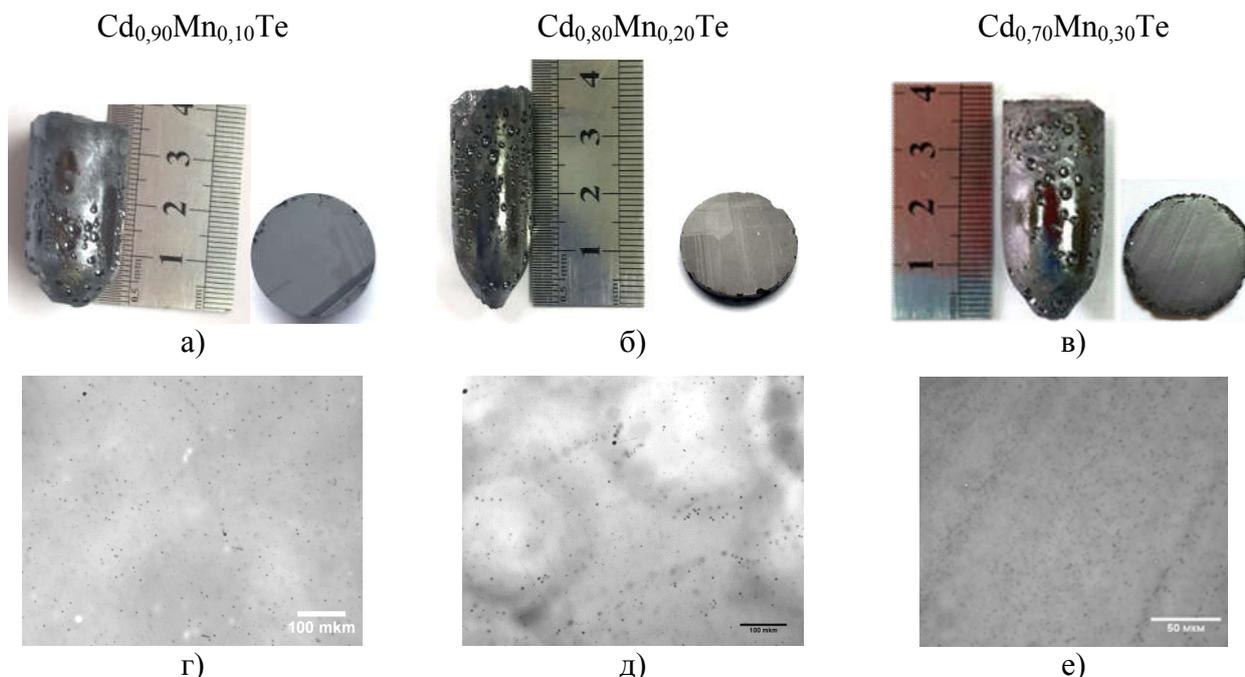


Рис. 8. Фотографії вирощених злитків та шайб ($d = 18$ мм) із них (а–в) і ІЧ-знімки зразків (г–е) твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

описана рівнянням $E_g = 1,30 \cdot x + 1,52$, де x - мольна частка MnTe в зразку. Отримана залежність добре узгоджується із даними, опублікованими іншими авторами. Шляхом вимірювання вольт-амперних характеристик кристалів досліджуваних твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ встановлено, що питомий опір більшості зразків складає 10^4 - 10^6 Ом·см, причому зразки в кінці злитку характеризуються меншими значеннями питомого опору, що, очевидно, пов'язано із концентруванням домішок у розтопі в процесі росту злитку.

У роботі проведено також комплексні дослідження закономірностей топлення та кристалізації стопів системи CdTe-MnTe-ZnTe і вивчено властивості вирощених кристалів твердих розчинів цієї системи. Склад твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ варіювався в широких межах ($x = 0,05$ - $0,30$, $y = 0,05$ - $0,15$), причому мольна частка CdTe в стопах була не менше $0,65$. Для кожного стопу цієї системи методом ДТА за описаними вище процедурами шляхом термоцикування було досліджено закономірності встановлення рівноваги тверда фаза – розтоп, а саме температурні залежності об'ємної частки твердої фази та розтопу в стопах, залежності переохолодження від перегріву, кінетичні закономірності процесів топлення твердої фази та кристалізації розтопу тощо.

На рис. 9 та 10 зведено отримані критичні температури залежно від складу стопів системи CdTe-MnTe-ZnTe . Лінії ліквідусу та солідусу, а також межі «метастабільної» зони проведені базуючись на тих же міркуваннях, що застосовувались для системи CdTe-MnTe (рис. 7). Такі залежності ілюструють, що температурний інтервал між ліквідусом та солідусом для досліджуваних стопів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ достатньо вузький і не перевищує 13 - 15°C . Водночас, помітний вплив вмісту ZnTe в стопах. Так, для твердих розчинів $\text{Cd}_{0,95-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ за зміни мольної частки Mn від $0,5$ до $0,30$ (рис. 9, а) спостерігається, хоч і незначне ($\sim 7^\circ\text{C}$), зниження як температур ліквідусу, так і солідусу. Для твердих розчинів $\text{Cd}_{0,90-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ така ж зміна концентрації Mn (рис. 9, б) практично не впливає на значення температур ліквідусу

(середнє значення 1103 ± 2 °C) та солідусу (середнє значення 1090 ± 2 °C). Збільшення мольної частки Zn у стопах до 0,15 приводить до поєднання вище приведених тенденцій. Так, для стопів $\text{Cd}_{0,85-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ збільшення мольної частки Mn від 0,05 до 0,15 (рис. 9, в) приводить до зниження температур ліквідусу та солідусу, проте вони стабілізуються при подальшому збільшенні мольної частки Mn до 0,20. Крім того, для твердих розчинів, що містять 0,15 мольних часток ZnTe спостерігається розширення «метастабільної» області (рис. 10), що, очевидно, зумовлено більшими напруженнями в структурі ґратки в області передтоплення.

Як показують рис. 9 та 10, розтопи в системі CdTe–MnTe–ZnTe можуть кристалізуватися з переохолодженням, на що вказують точки $T_{\text{крист}}^{\text{min}}$. Проте, як і для стопів системи CdTe–MnTe, величина максимального переохолодження розтопів має тенденцію до зменшення зі збільшенням частки MnTe (рис. 9). До зменшення переохолодження розтопів системи CdTe–MnTe–ZnTe приводить і збільшення частки ZnTe в них (рис. 10). Отже, чим більша концентрація MnTe та ZnTe в стопах, тим складніші взаємодії можуть відбуватися між структурними фрагментами (кластерами) в розтопах, що, очевидно, негативно впливає на їх однорідність, а отже і на здатність переохолоджуватися.

Проведений рентгеноструктурний аналіз досліджуваних стопів системи дав можливість визначити сталу їх ґратки та підтвердити кубічну кристалічну структуру з просторовою групою $F - \bar{4}3m$. Рис. 11 ілюструє залежність сталої ґратки кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ від вмісту Mn та Zn і показує, що її значення для досліджуваних

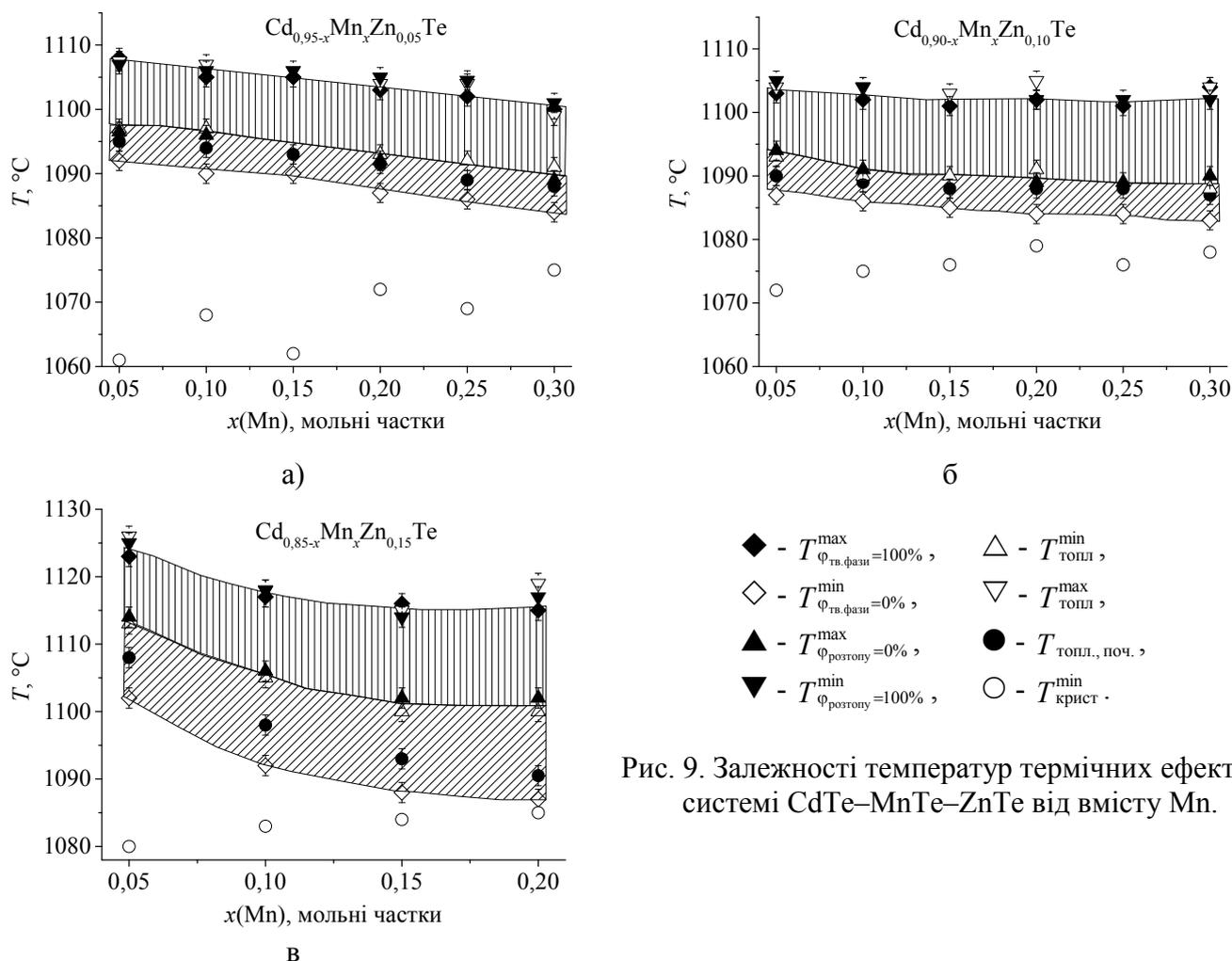


Рис. 9. Залежності температур термічних ефектів в системі CdTe–MnTe–ZnTe від вмісту Mn.

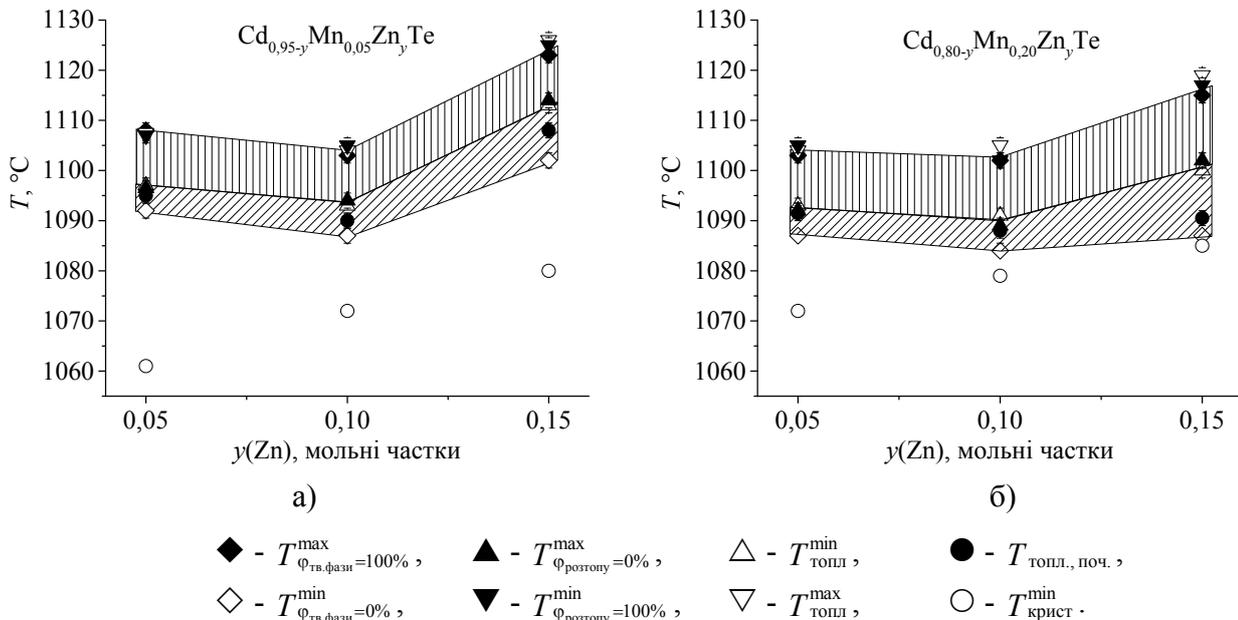


Рис. 10. Залежності температур термічних ефектів в системі CdTe–MnTe–ZnTe від вмісту Zn.

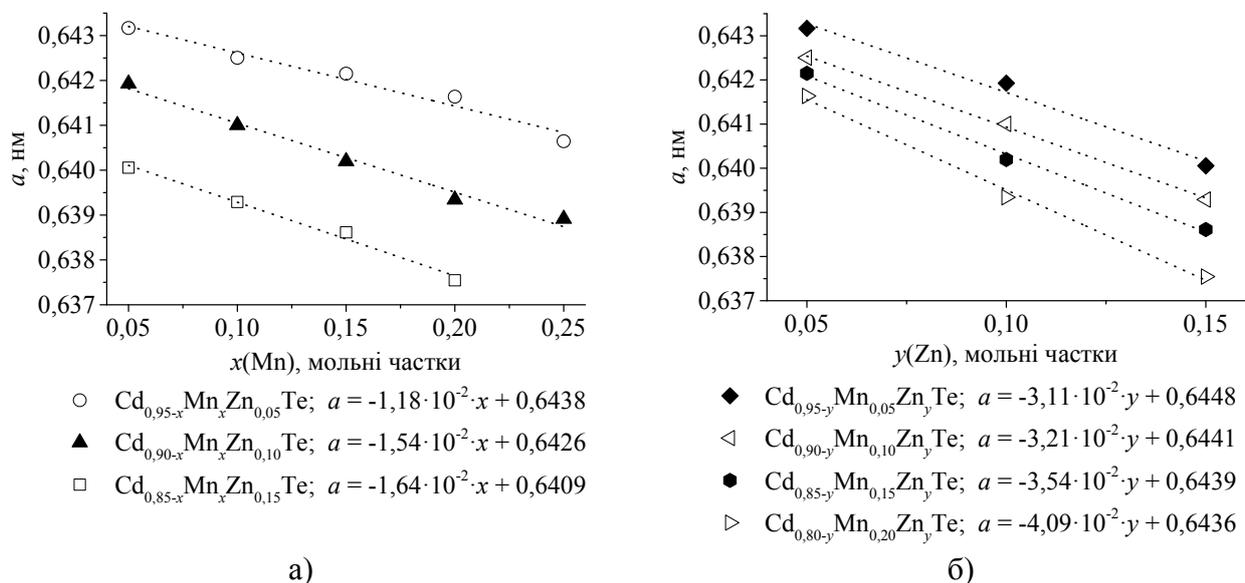


Рис. 11. Графіки залежності сталої ґратки кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ від вмісту MnTe (а) та ZnTe (б).

злитків лінійно зменшується від 0,643 нм до 0,637 нм зі збільшенням концентрації Mn (рис. 11, а) та Zn (рис. 11, б). Такі дані підтверджують той факт, що атоми Mn та Zn заміщують атоми Cd у вузлах кристалічної решітки твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$, що має місце і для потрійних твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ за тих же концентрацій Mn чи Zn.

Використовуючи дані, отримані методом ДТА, нами було підібрано відповідні параметри та вирощено методом Бріджмена серію монокристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ різного складу (табл. 1). Вирощені злитки переважно мали блочну структуру, причому кількість блоків збільшувалась в міру збільшення вмісту ZnTe в них (рис. 12). Зразки вирощених кристалів з $x(\text{MnTe})$ рівним 0,2 та 0,3 характеризувались наявністю великої кількості двійників, що властиво і для потрійних стопів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ аналогічних складів.

Для встановлення впливу перегріву розтопу та градієнту температур на фронті росту кристалу нами було проведено вирощування кристалів ідентичного складу за різного градієнту температур. Результати показали, що у випадку злитків складів $\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ більш оптимальними є величини градієнту температур, що складають $5-9\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$, та перегріву розтопу, що не перевищують $25\text{ }^\circ\text{C}$, оскільки злитки, вирощені за таких умов, характеризуються більш якісною структурою, меншою кількістю блоків та більш якісною поверхнею, ніж у випадку застосування менших градієнтів.

Таблиця 1. Склад та властивості вирощених кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$

Злиток	ρ , Ом·см	ΔE , еВ
$\text{Cd}_{0,90}\text{Mn}_{0,05}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$	$4 \cdot 10^4$	1,63
$\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$	$4 \cdot 10^4$	1,64
$\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$	$7 \cdot 10^5$	1,75
$\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$	$1 \cdot 10^5$	1,85
$\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$	$3 \cdot 10^8$	1,67
$\text{Cd}_{0,70}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$	$6 \cdot 10^4$	1,78
$\text{Cd}_{0,60}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$	$6 \cdot 10^3$	1,89
$\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$	$4 \cdot 10^4$	1,73
$\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$	$4 \cdot 10^4$	1,84

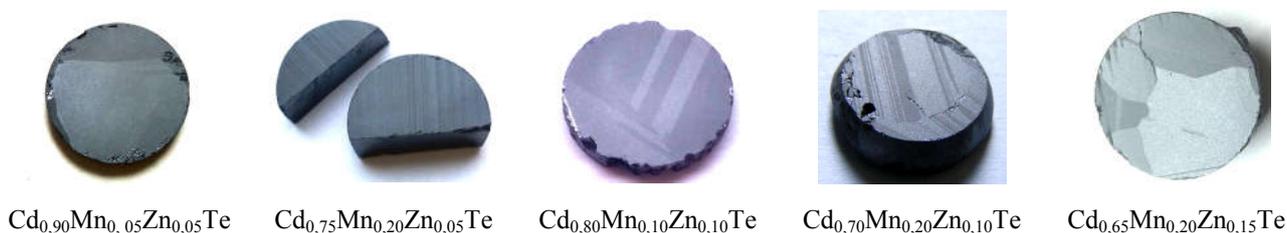
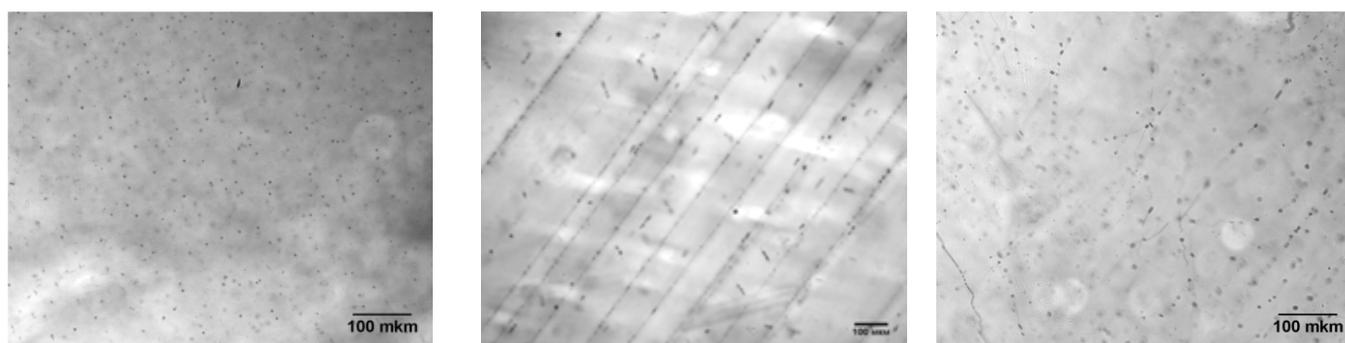


Рис. 12. Фотографії шайб вирощених злитків $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ (діаметр шайб 18 мм)

Усі вирощені злитки характеризувалися наявністю дрібних (до 20 мкм) непрозорих вкраплень Te, які були або більш-менш рівномірно розподілені в об'ємі злитку, або ж розташовані у вигляді паралельних ліній, внаслідок концентрування вкраплень вдовж двійникових смуг (рис. 13).



$\text{Cd}_{0,80}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$

$\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$

$\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$

Рис. 13. ІЧ-знімки зразків $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$.

Для зразків вирощених злитків було визначено оптичну ширину забороненої зони шляхом вимірювання їх спектрів пропускання. Для досліджень бралися зразки однакової товщини ($\sim 1\text{ мм}$). Приведені на рис. 14. концентраційні залежності ширини забороненої зони показують її лінійну залежність як від вмісту MnTe, так і ZnTe. Дещо більший кутовий коефіцієнт нахилу прямої на рис. 14, а свідчить, що підвищення мольної частки MnTe на 0,1 приводить до збільшення ширини

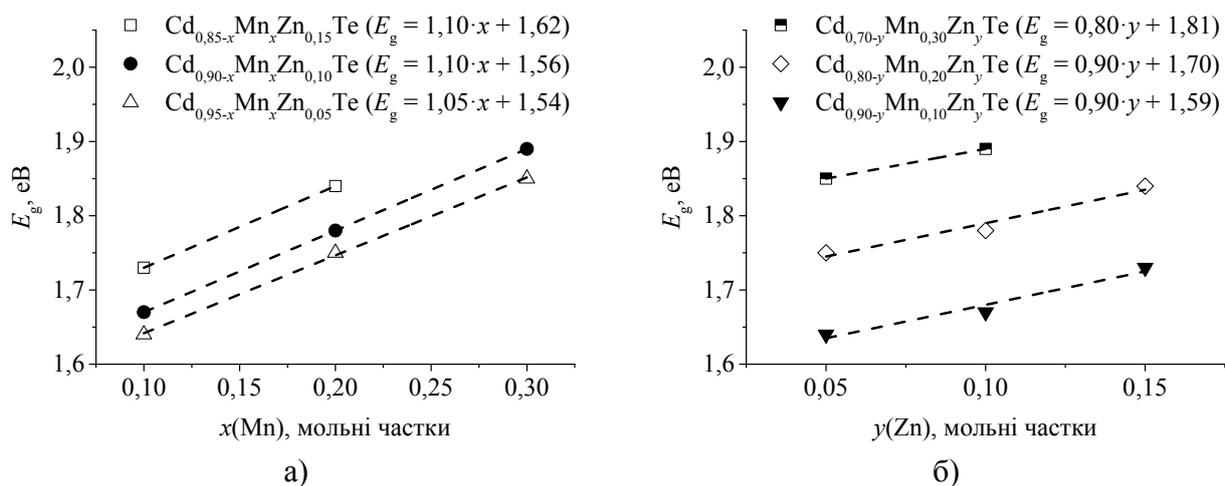
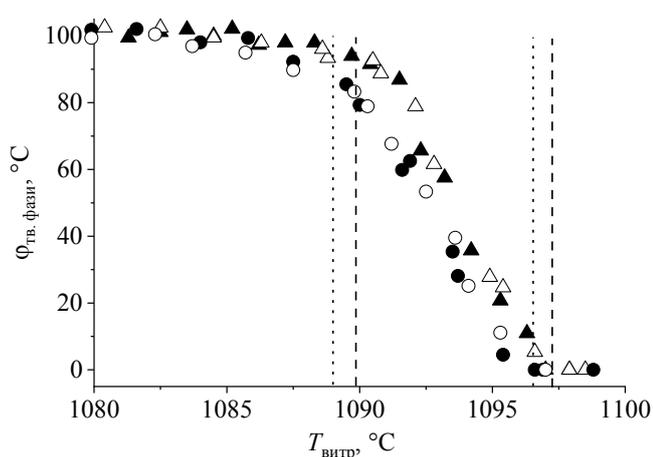


Рис. 14. Залежності оптичної ширини забороненої зони вирощених злитків $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ від вмісту MnTe (а) та ZnTe (б)

забороненої зони кристалу на 0,105-0,110 еВ, а таке ж підвищення мольної частки ZnTe збільшує ширину забороненої зони на 0,08-0,09 еВ (рис. 14, б). Порівняння цих даних для стопів твердих розчинів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ із аналогічними даними, отриманими для твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$, показує, що додавання цинку в стопи $Cd_{1-x}Mn_xTe$ приводить до зменшення кутового коефіцієнту нахилу концентраційної залежності E_g , що, в свою чергу, підтверджує зробленим вище висновок.

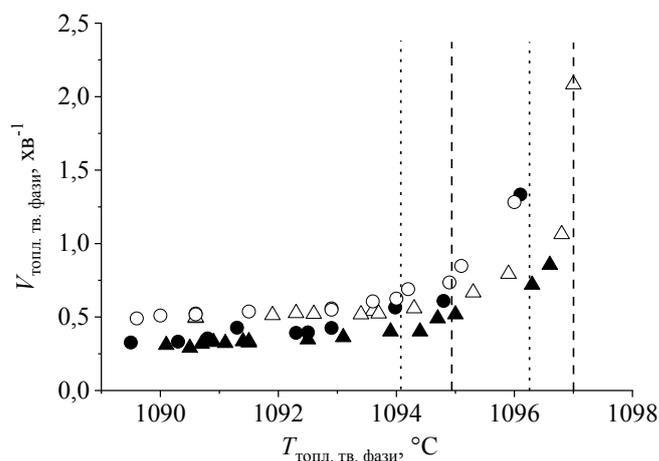
Оцінка питомого опору зразків кристалів досліджуваних твердих розчинів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ шляхом вимірювання їх вольт-амперних характеристик показала, що більшість злитків порівняно низькоомні ($\rho = 10^4-10^5$ Ом·см, табл. 1). Такого ж порядку величини питомого опору мали місце і для кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$, що свідчить про наявність в них неконтрольованих домішок.

Склад описаних вище стопів змінювався шляхом заміни атомів Cd на атоми Zn та Mn в катіонній підґратці CdTe. Для оцінки впливу заміщення атомів Te на атоми Se в аніонній підґратці на властивості твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ нами було досліджено закономірності топлення та кристалізації твердих розчинів $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{1-y}Se_y$ ($y = 0,02; 0,04$). Вивчення методом ДТА особливостей процесів топлення вказаних стопів показав, що збільшення частки Se в стопах з 0,02 до 0,04 практично не впливає на характер температурних залежностей об'ємної частки твердої фази (рис. 15), на кінетику її топлення (рис. 16) тощо. Якщо стоп $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,98}Se_{0,02}$ існує в двофазному стані (тверда фаза-розтоп) в інтервалі температур 1090-1097 °С (рис. 15) і найшвидше його рівноважна тверда фаза топиться в інтервалі температур 1095-1097 °С (рис. 16), то для стопу $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,96}Se_{0,04}$ такі ж інтервали зсунуті в сторону нижчих температур всього на 1-2 °С. Що ж стосується процесів кристалізації розтопів вказаних твердих розчинів, то відмінності тут більш значущі. Температурна залежність об'ємної частки рідкої фази (рис. 17) показує, що частка цієї фази зростає від 1089±1 °С до 1097±1 °С, вказуючи на гетерогенний стан стопу в цьому інтервалі температур, а гомогенним стоп стає лише за перегрівів вище 1097±1 °С. Що ж до залежності температури кристалізації розтопу в стопах $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{1-y}Se_y$ ($y = 0,02; 0,04$)



▲, △ Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,98}Se_{0,02}; ▲, ● V_{н/о} = 5 °C/хв
●, ○ Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,96}Se_{0,04}; △, ○ V_{н/о} = 10 °C/хв

Рис. 15. Температурні залежності об'ємної частки твердої фази в стопах Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{1-y}Se_y (y = 0,02; 0,04).

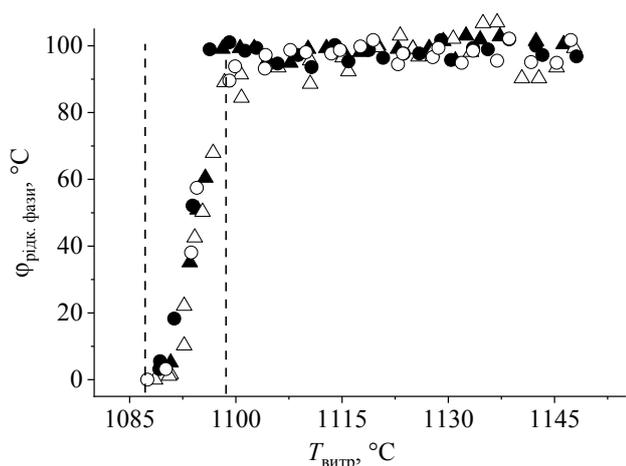


▲, △ Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,98}Se_{0,02}; ▲, ● V_{н/о} = 5 °C/хв
●, ○ Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,96}Se_{0,04}; △, ○ V_{н/о} = 10 °C/хв

Рис. 16. Залежність швидкості топлення твердої фази в стопах Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{1-y}Se_y (y = 0,02; 0,04) від температури її топлення.

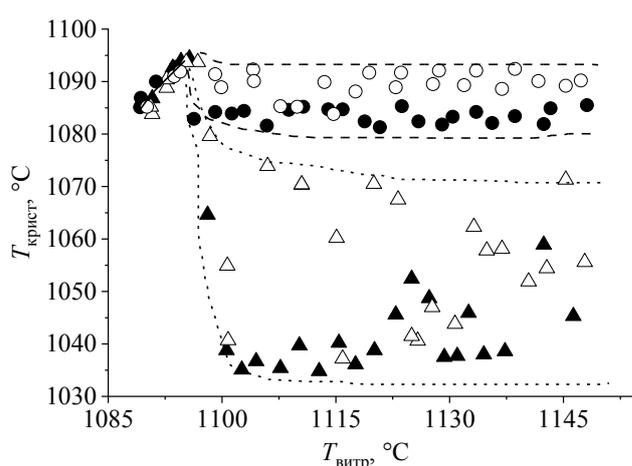
(рис. 18), то в обох випадках розтопи у гетерогенному стопі (T = 1089-1097±1 °C) починають кристалізуватися одразу ж після ввімкнення охолодження за температури витримки. Перегрітий вище 1097±1 °C гомогенний розтоп Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,96}Se_{0,04} кристалізується в температурному інтервалі 1080-1090°C, тобто практично або без переохолодження або з мінімальним переохолодженням (до 7 °C), в той час як гомогенний розтоп Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,98}Se_{0,02} кристалізується зі значним переохолодженням, величина якого може сягати 50 °C в порівнянні з температурою початку топлення стопу.

Для з'ясування впливу особливостей кристалізації стопів Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{1-y}Se_y (y = 0,02; 0,04) на властивості їх кристалів було вирощено методом Бріджмена по декілька злитків вказаних стопів. З представлених на рис. 19 фото вирощених



▲, △ Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,98}Se_{0,02}; ▲, ● V_{н/о} = 5 °C/хв
●, ○ Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,96}Se_{0,04}; △, ○ V_{н/о} = 10 °C/хв

Рис. 17. Температурні залежності об'ємної частки рідкої фази (розтопу) в стопах Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{1-y}Se_y (y = 0,02; 0,04).



▲, △ Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,98}Se_{0,02}; ▲, ● V_{н/о} = 5 °C/хв
●, ○ Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,96}Se_{0,04}; △, ○ V_{н/о} = 10 °C/хв

Рис. 18. Залежність температури кристалізації розтопу в стопах Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{1-y}Se_y (y = 0,02; 0,04) від температури витримки.

злитків $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,98}Se_{0,02}$ (а, в) видно, що останні характеризувалися наявністю блоків і механічно були достатньо крихкі. З вирощених злитків було вирізано шайби (рис. 19, б, г), які також легко розколювались на частини. Причиною цього могли бути термічні напруги в злитку, оскільки згідно результатів ДТА стопи цього складу здатні до значного переохолодження (до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) під час кристалізації, що може викликати значні структурні дефекти в кристалах. Вимірюванням спектрів оптичного пропускання зразків оцінено значення ширини забороненої в $1,56\text{ eV}$ та вимірюванням вольт-амперних характеристик – питомий опір, який складав $10^4\text{-}10^6\text{ Ом}\cdot\text{см}$.

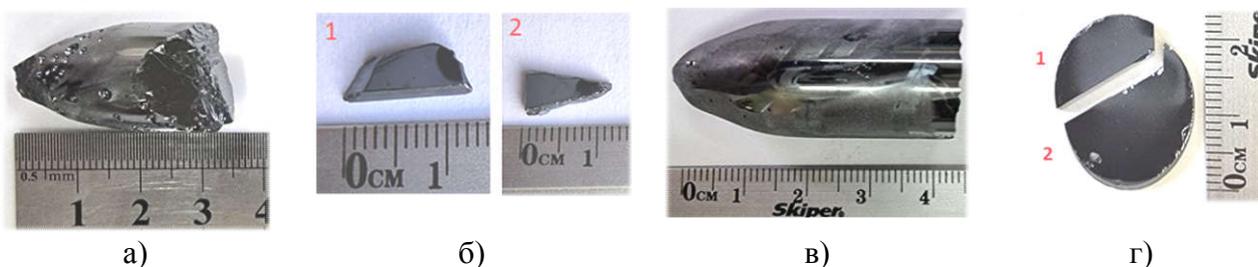


Рис. 19. Фотографії вирощених злитків $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,98}Se_{0,02}$ (а, в) та вирізаних із них шайб (б, г).

Вирощені злитки як нелегованого, так і легованих Індієм $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,96}Se_{0,04}$ (табл. 2) відрізнялись від попередніх відмінною механічною стійкістю, не сколювались, добре механічно оброблялись. Аналіз ІЧ-зображень показав, що розміри включень другої фази становили $7\text{-}20\text{ мкм}$ з густиною, помітно нижчою, ніж у типових кристалах твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ або $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Таблиця 2. Параметри вирощених злитків $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,96}Se_{0,04}$.

Шифр злитку	CMTS-3	CMTS-4	CMTS-5	CMTS-6
Фотографія злитку				
Легуюча домішка, концентрація	Нелегований	In, $C_0=5\cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$	In, $C_0=1\cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$	In, $C_0=1\cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$
Температура росту (низ ампули), $^{\circ}\text{C}$	1130	1130	1130	1115
Тип провідності	p-тип	n-тип	p-тип	n-тип
Питомий опір, Ом·см (20°C)	$4\cdot 10^2$	5-10	$7\cdot 10^8$	2
Ширина забороненої зони, eV (товщина 1 мкм)	1,495	1,501	1,497	1,527
Діодна структура, коеф. випрямлення	Al/CMTS/Au, 10^4	Ni/CMTS/In $10^6\text{-}10^7$		Ni/CMTS/In 10^8

Ширина забороненої зони для кожного злитку визначалася із залежності коефіцієнта поглинання від енергії фотона для трьох зразків різної товщини. Величина E_g для зразків товщиною 1 мкм отримувалась шляхом лінійної апроксимації. Питомий опір визначали за лінійною ділянкою ВАХ, використовуючи

зразки з двома омичними контактами, виготовлені термічним напиленням нікелю для CMTS-3 та CMTS-5 і термічним напиленням індію для CMTS-4 та CMTS-6.

На низькоомних кристалах виготовлені також і випрямляючі бар'єрні структури типу Шоттки (табл. 2). Отримані структури показали хороші випрямляючі властивості та фоточутливість. Коефіцієнт випрямлення при напрузі $U=1$ В рівний 10^3 - 10^4 для CMTS-3, 10^6 - 10^7 для CMTS-4 та 10^8 для CMTS-6. Напруга розімкнутого кола при освітленні зразків лампою розжарювання потужністю 20 Вт досягала 0,5 В, $0,7^\circ\text{В}$ та $0,8^\circ\text{В}$ для CMTS-3, CMTS-4 та CMTS-6, відповідно. Отримані результати свідчать про можливість створення детекторів фото- та іонізуючого випромінювання з використанням цього матеріалу.

В другому розділі «**Особливості топлення та кристалізації плумбумвмісних галогенідних перовскітів**» описано закономірності встановлення рівноваги тверда фаза – розтоп в неорганічних перовскітах типу $\text{CsPbHal}^{\text{I}}_3$ та $\text{CsPbHal}^{\text{I}}\text{Hal}^{\text{II}}_2$ (Hal^{I} , Hal^{II} = Cl, Br, I). Для отримання об'ємних кристалів матеріалів такого типу перспективними є методи їх отримання із розтопу шляхом його напрямленої кристалізації. Для деяких перовскітних матеріалів вказаного типу є уже опублікована інформація про температури їх топлення та кристалізації, проте детальної інформації про особливості фазових рівноваг в околі температури топлення, закономірності переохолодження розтопів, тощо практично немає. Дослідження таких закономірностей проводилось методом ДТА за описаними в розділі 1 процедурами. Зразки для досліджень отримували шляхом стоплювання відповідних кількостей бінарних солей (CsCl , CsBr , CsI , PbCl_2 , PbBr_2) у попередньо евакуйованих до тиску не більше 10^{-1} Па та запаяних ампулах для ДТА.

З отриманих температурних залежностей об'ємної частки твердої фази та температури її топлення встановлено, що температурні інтервали існування стопів у двофазному стані (тверда фаза-розтоп) складають 559 - 569 ± 1 °С для CsPbBr_3 (згідно літературних даних є сполукою з відкритим максимумом з температурою топлення 567 °С), 540 - 559 ± 2 °С для CsPbBr_2Cl і 474 - 498 ± 2 °С для CsPbBr_2I (літературні дані 478 °С). Як видно, заміна одного атома Брому в CsPbBr_3 на атом Хлору незначно (на 20 °С) понижує і настільки ж розширює температурний інтервал існування CsPbBr_2Cl у двофазному стані. Така ж заміна, але на атом Йоду приводить до значного пониження (на 85 °С) та розширення (до 25 °С) температурного інтервалу існування CsPbBr_2I у двофазному стані (тверда фаза-розтоп). Для вказаних перовскітів досліджено і залежності швидкості топлення твердої фази від температури топлення. Інтерпретація цих результатів у ареніусівських координатах показала, що у всіх трьох випадках має місце зміна нахилу лінійних залежностей за певних температур (567 ± 1 °С для CsPbBr_3 , 555 ± 2 °С для CsPbBr_2Cl і 491 ± 2 °С для CsPbBr_2I), що вказує на зміну механізму топлення твердої фази із фрагментації на розчинення дрібних фрагментів з поверхні. Визначені енергії активації процесу топлення твердої фази показують (результати зведені у розділі 5, рис. 36, а), що розчинення фрагментів твердої фази з поверхні вимагає у 2-4 рази більшої енергії (на рис. 36, а точки з позначенням в легенді I), ніж власне фрагментація твердої фази (позначено в легенді II). Для CsPbBr_3 як фрагментація твердої фази, так і розчинення фрагментів твердої фази з поверхні вимагає найбільшої енергії активації в

порівнянні з CsPbBr_2Cl та CsPbBr_2I . Заміна одного атома Br в CsPbBr_3 на атом іншого галогену приводить до спотворення симетрії кристалічної решітки, зміни енергії зв'язків, і як результат до зменшення енергій активації обох процесів, причому найбільш радикальне зменшення має місце для процесу розчинення фрагментів твердої фази з поверхні, а саме в $\sim 1,5$ рази для CsPbBr_2Cl , та ~ 3 рази для CsPbBr_2I .

Особливості кристалізації розтопів перовскітів типу $\text{CsPbHal}^{\text{I}}_3$ та $\text{CsPbHal}^{\text{I}}\text{Hal}^{\text{II}}_2$ представлені на рис. 20 та рис. 21. Всі криві на приведених рисунках відповідно до температури витримки розбиті на декілька діапазонів. Діапазон I відповідає за кристалізацію розтопу за умови його співіснування з твердою фазою. За таких умов температура кристалізації розтопу практично відповідає температурі витримки, оскільки розтоп починає кристалізуватися на фрагментах твердої фази одразу ж після ввімкнення процесу охолодження стопу і кристалізація відбувається порівняно повільно через вирівнювання концентрації компонентів в обох фазах шляхом дифузії атомів. Як видно, найвужчі температурні інтервали перебування стопів у двофазному стані тверда фаза – розтоп (діапазон I) спостерігаються для CsPbCl_3 (594-605 °C, рис. 20, б) та CsPbBr_3 (558-569 °C, рис. 20, г), оскільки згідно літературних даних вони являють собою сполуки із конгруентним топленням. Заміна одного атома галогену в цих сполуках на атом іншого галогену (утворення твердих розчинів) приводить до зсуву температур витримок у область нижчих температур (вісь x для всіх діаграм на рис. 20 має однаковий температурний інтервал) та розширення температурного інтервалу діапазону I (рис. 20, а, в, д). На всіх наведених кривих відмічено діапазон IV – інтервал температур витримок, за яких стопи перебувають у гомогенному рідкому стані і кристалізація таких розтопів відбувається з переохолодженням по відношенню до температури початку топлення стопу із швидкістю, що в декілька разів перевищує швидкість кристалізації розтопів за температур витримок діапазону I. На приведених кривих для хлорвмісних перовскітів наявні діапазони II та III (як для CsPbCl_3 (рис. 20, б та рис. 21, б) та CsPbCl_2Br (рис. 20, а та рис. 21, а), або лише III (CsPbBr_2Cl (рис. 20, в та рис. 21, в)). Діапазон II цікавий тим, що температури витримок відповідають перебуванню стопу у гомогенному рідкому стані, проте температури кристалізації таких розтопів набувають максимальних значень, практично не змінюються із підвищенням температури витримки (рис. 20, а, б), а швидкості кристалізації – малих значень, співмірних зі швидкостями кристалізації розтопів за температур витримок діапазону I, або навіть менших (рис. 21, а, б.). Така поведінка розтопів пов'язана, ймовірно, із наявністю у розтопів структурних фрагментів (кластерів), які успадковують структуру твердої фази, але самі, як такі, твердою фазою уже не являються. Ці кластери, очевидно, є джерелом для утворення центрів кристалізації. Діапазон III характеризується поступовим пониженням температур кристалізації розтопів (рис. 20, а-в) та підвищенням швидкості їх кристалізації (рис. 21, а-в) за зростання температур витримок. Очевидно, температури зростають настільки, що кластери починають поступово руйнуватися, або змінювати склад та структуру. В розтопах CsPbBr_2Cl , де стехіометрично кількість атомів Броду вдвічі більша за кількість атомів Хлору, такі кластери, очевидно, менш стійкі, легше руйнуються, що і приводить до відсутності діапазону II на залежностях. Аналогічно до того, як

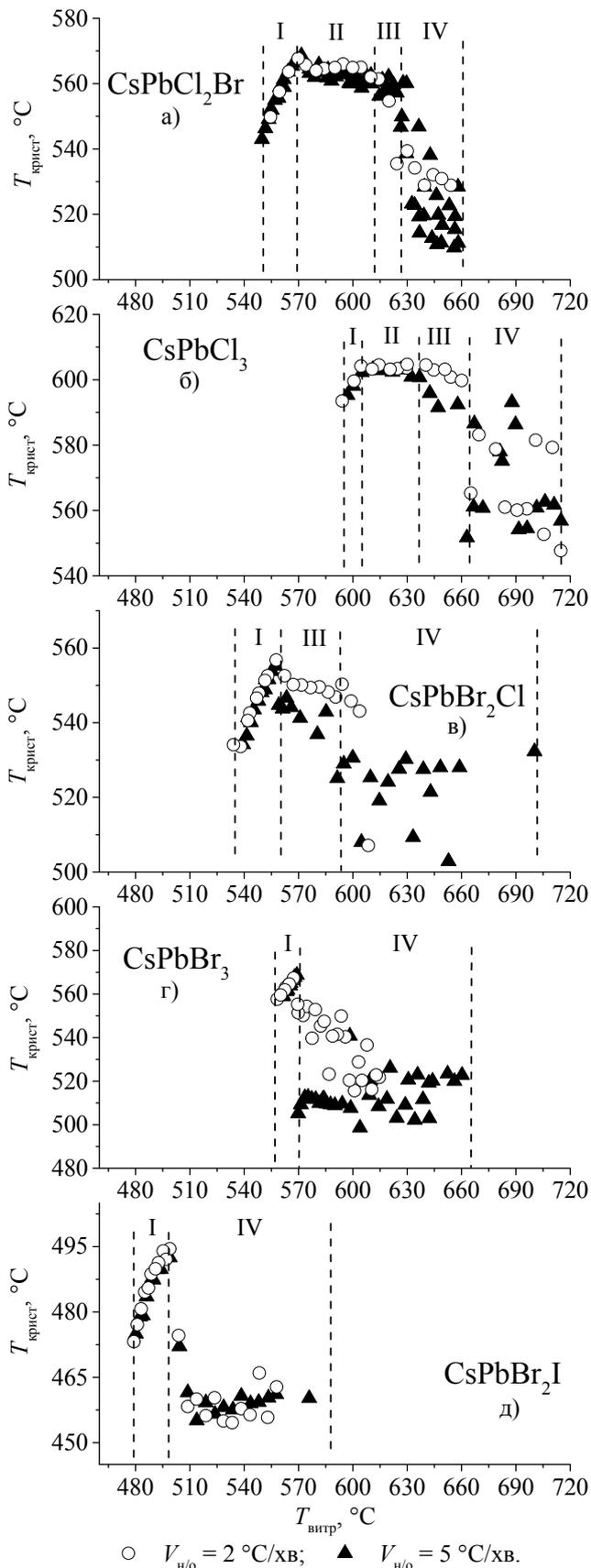


Рис. 20. Залежності температури кристалізації розтопів перовскітів типу $\text{CsPbHal}^{\text{I}}_3$ та $\text{CsPbHal}^{\text{I}}\text{Hal}^{\text{II}}_2$ від температури витримки ступу.

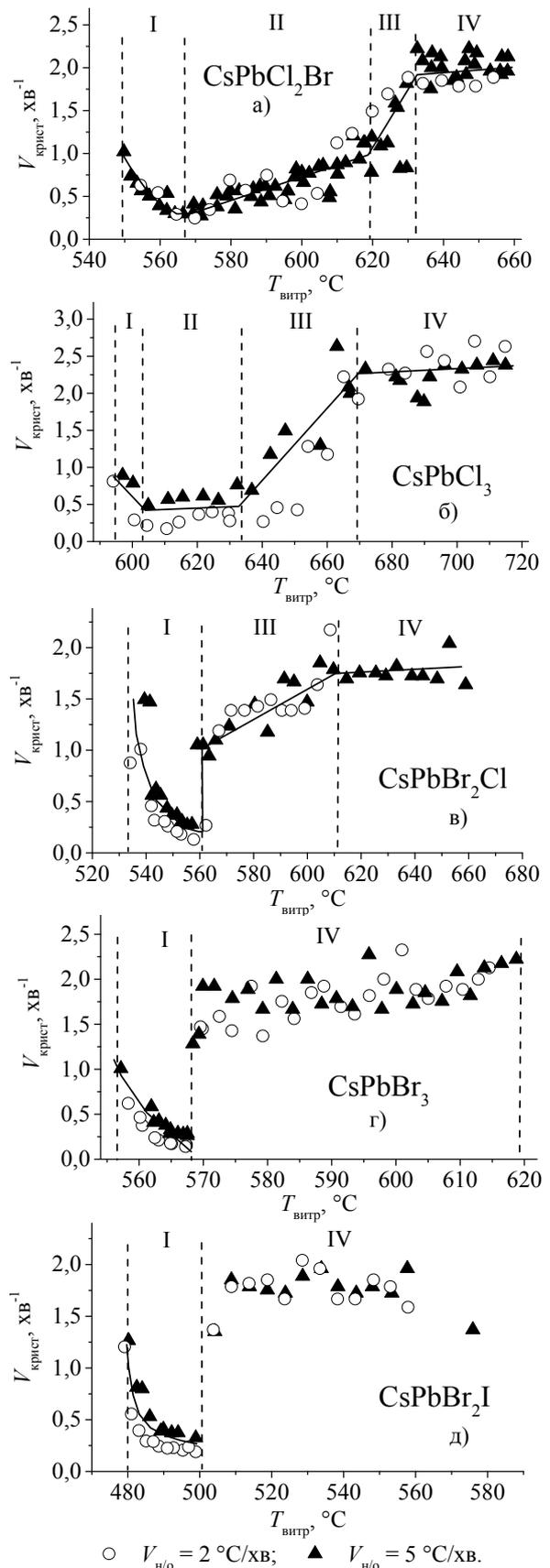


Рис. 21. Залежності швидкості кристалізації розтопів перовскітів типу $\text{CsPbHal}^{\text{I}}_3$ та $\text{CsPbHal}^{\text{I}}\text{Hal}^{\text{II}}_2$ від температури витримки ступу.

визначено енергії активації процесів топлення фази, визначено і енергії активації процесів кристалізації розтопів, результати яких підсумовано у розділі 5 (рис. 36, б).

Дані показують, що найвищою енергією активації процесу кристалізації (діапазон І) характеризується CsPbBr_3 . Збільшення кількості атомів Хлору у перовскіті приводить до зниження енергії активації процесу кристалізації розтопу, що, очевидно, пов'язано із більшою міцністю хлорвмісних зв'язків.

Третій розділ «Вплив термообробки на властивості кристалів твердих розчинів $\text{Cd}(\text{Zn},\text{Mn})\text{Te}$ » присвячений дослідженню впливу термообробки за різних умов на електричні та оптичні властивості нелегованих та легованих кристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Відомо, що властивості напівпровідникових кристалів, особливо тих, що містять у своєму складі легкі компоненти, можна модифікувати не лише під час їх вирощування, але і в результаті післяростової обробки, змінюючи тим самим дефектну структуру кристалу. Вибір експериментальних факторів, що впливатимуть на зміну властивостей кристалу в процесі термообробки, достатньо широкий, як от, наприклад, тип легкого компонента, в атмосфері пари якого проводиться термообробка; інтервал зміни температури як зразка, так і легкого компонента; швидкість зміни температури; тривалість витримок за заданої температури, проведення термообробки у режимі термоциклювання тощо.

Важливою проблемою в кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ є наявність вкраплень Te , які можуть слугувати пасками для носіїв заряду, погіршуючи тим самим ефективність як детектора іонізуючого випромінювання. Оскільки кристали $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ детекторного класу зазвичай вирощують за умови надлишку Te , для зменшення розмірів та кількості вкраплень Te використовують їх післяростовий термічний відпал під тиском пари Cd як в однорідному температурному полі, так і в градієнті температур. Проведені нами експерименти показують, що підвищення температури термообробки приводить до пришвидшення руйнування вкраплень Te . Так відпал зразків $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ за температури 830°C протягом 60 хв приводить до зникнення усіх дрібних вкраплень (до $10\ \mu\text{m}$) і майже всіх великих ($10\text{--}30\ \mu\text{m}$). Крім того, на рис. 22 показано еволюцію вкраплень Te за 830°C за різних тривалостей відпалу. Очевидно, що вкраплення Te різних розмірів видалялися за рахунок подовження тривалості відпалу.

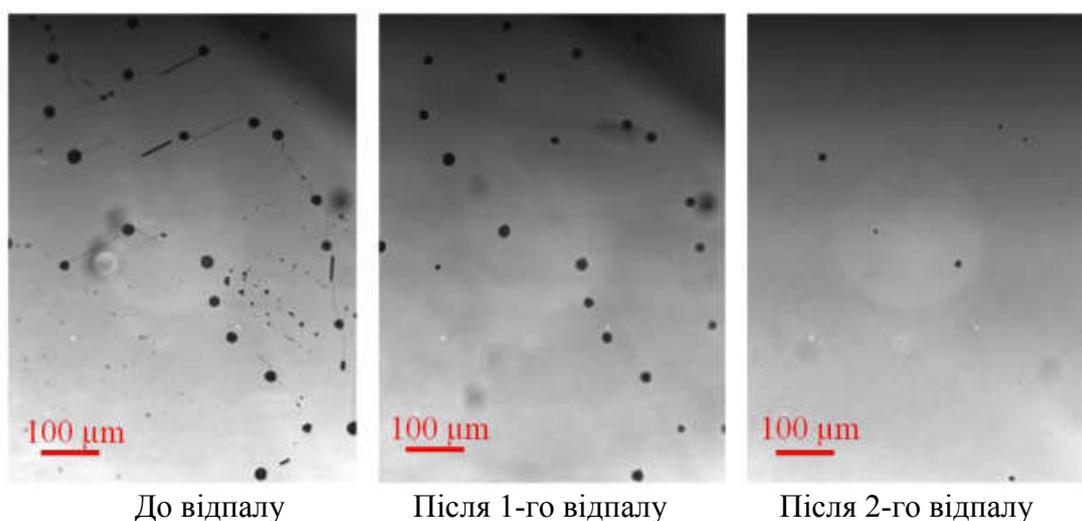


Рис. 22. ІЧ-зображення зразка $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ до і після 1-го ($T = 830^\circ\text{C}$, $t = 15$ хв) і 2-го ($T = 830^\circ\text{C}$, $t = 15$ хв) відпалів під тиском пари Cd і загартуванням на повітрі

На додаток до ізотермічного відпалу за однорідного температурного поля, міграційна поведінка вкраплень Te в градієнті температур є ще однією цікавою задачею, оскільки вона надає привабливий спосіб видалення вкраплень Te шляхом виведення їх на поверхню з наступним поліруванням поверхні. За умови градієнту температури близько $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ на зразку $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ великі вкраплення Te ($15\text{--}30\text{ }\mu\text{м}$) мігрували до високотемпературного кінця, причому витягнулися у вузькі смуги під час міграції, залишаючи невеликі чорні плями (рис. 23). Коли температура відпалу вища за температуру топлення Te, тобто вище $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ вкраплення Te перетворюються на краплі рідини, багаті Te. На високотемпературному краю телурового вкраплення твердий $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ розчиняється і, навпаки, $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ твердне на холодному кінці крапель. Отже, вкраплення Te рухатимуться до високотемпературного кінця.

У порівнянні з міграцією великих вкраплень Te відносно важко спровокувати міграцію його малих вкраплень за того ж градієнту температури. Можливою причиною може бути вищий поверхневий натяг дрібних вкраплень Te, а також, мала різниця температур між його краями, що недостатня для реалізації термоміграції. Відпал зразків $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ в атмосфері пари Cd дозволяє усунути вкраплення Te, проте така термічна обробка зазвичай тягне за собою втрату питомого опору у зразках $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ детекторного класу (до 6 порядків). Така зміна перетворює напівізоляційний напівпровідниковий матеріал на матеріал, що практично не детектує високоенергетичне випромінювання. Вважається, що компенсація між глибокорівневими антиструктурними дефектами Te, міжвузловими атомами Cd, вакансіями Cd і комплексами з вакансіями Cd є причиною високого питомого опору $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Введення додаткових міжвузлових атомів Cd під час відпалу може привести до порушення такої компенсації, тим самим зміщуючи рівень Фермі до нижньої частини зони провідності або до верхньої частини валентної зони. Одним із підходів, що пропонується для відновлення високого опору злитків є наступний відпал зразків в атмосфері пари Te для компенсації введених під час першого етапу термообробки міжвузлових атомів Cd.

Дослідження ефекту Хола та електропровідності у широкому інтервалі температур дозволяють слідкувати за зміною питомого опору зразка, концентрації, типу та рухливості носіїв заряду у зразку. Проведені дослідження закономірностей встановлення рівноваги точкових дефектів під тиском пари Cd на властивості кристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ слабологованих Індієм ($C_0(\text{In}) = 3 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$) виявили значні зміни у електричній поведінці досліджуваних зразків. У процесі

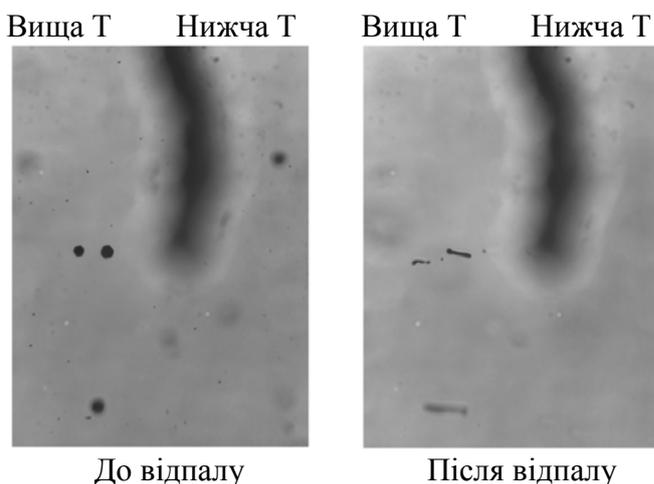


Рис. 23. Типові ІЧ-зображення вирощеного та відпаленого кристала $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ у полі температурного градієнта, що демонструють міграцію вкраплень Te. (Температура відпалу $670\text{ }^{\circ}\text{C}$, тривалість 50 годин, атмосфера пари Cd, температурний градієнт $\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$.)
Площа фото $0,66 \times 0,90\text{ мм}^2$.

нагрівання зразка до 400 °С з наступним охолодженням до 200 °С мала місце зміна типу провідності з *n* на *p* (вихідні зразки були високоомні ($\rho > 10^9$ Ом·см) *n*-типу), проте тип провідності відновився під час наступного циклу нагрівання до 400 °С і уже не змінювався за час наступних циклів термообробки, незважаючи на значні зміни рухливості носіїв заряду (електронів). Виходячи із теорії Крегера про квазіхімічну взаємодію дефектів, природу таких змін можна описати наступними процесами: 1) формування міжвузлових донорів Cd_i^{2+} ($\text{Cd}(\text{g}) \leftrightarrow \text{Cd}_i^{2+} + 2e^-$) та $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ ($\text{Cd}(\text{g}) \leftrightarrow \text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + \text{V}_{\text{Te}}^{2+} + 2e^-$) внаслідок дифузії атомів Кадмію з парової фази у кристал; 2) анігіляція вакансій кадмію, що спричиняють діркову провідність зразка ($\text{Cd}(\text{g}) + \text{V}_{\text{Cd}}^{2-} \leftrightarrow \text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + 2e^-$); 3) руйнування асоціатів, що зумовлює високий опір кристалів завдяки самокомпенсації ($\text{Cd}(\text{g}) + (\text{In}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-}) \leftrightarrow \text{In}_{\text{Cd}}^+ + \text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + 2e^-$).

Нами було проведено дослідження впливу відпалів під тиском пари Телуру на розміри та концентрацію вкраплень Te в $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ в широкому інтервалі температур від 500 до 700 °С. Не зафіксовано змін у формі вкраплень Te до 550 °С, що підтверджує ідею, що вкраплення не є чистим Te, а радше розчином $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, в розтопі Te. Швидкість термоміграції вкраплень Te залежить не тільки від температури відпалу та величини градієнта температури, але й від розміру самих вкраплень. Невеликі вкраплення зазнають незначних змін складу, тому важко спостерігати їх явища термоміграції, навіть якщо відпал проводився за високої температури. Термоміграцію крупних вкраплень зафіксовано після термообробки за 600 °С протягом 5 год за надлишкового тиску Te_2 (рис. 24).

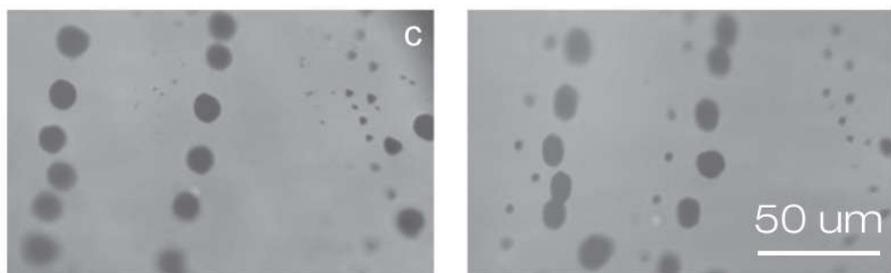


Рис. 24. ІЧ-зображення зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ до та після відпалу в градієнті температури під надлишковим тиском Te протягом 5 годин та температур 600 °С для $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ та 760 °С для компонента Te.

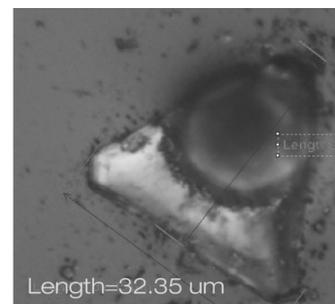


Рис. 25. Зображення порожнечі у вкрапленні Te, зроблене мікроскопом із поляризованим фільтром.

ІЧ-зображення зразків ілюструють наявність невеликої темної плями після термоміграції великорозмірних вкраплень Te. Крім того, подібна темна пляма спостерігається в початкових положеннях вкраплень після їх зникнення під час відпалу під тиском пари Cd. Відпал цього ж зразка ще протягом 5 годин усунув усі вкраплення, проте залишились темні плями на місці початкового положення вкраплення. Встановлено, що великі за об'ємом вкраплення Te містять помітні внутрішні порожнечі (рис. 25). Ми вважаємо, що ці темні плями є частками пустот, які зазвичай спостерігаються у великих вкрапленнях Te. Такі порожнечі могли виникнути або через механічні напруги навколо вкраплень Te, тому що коефіцієнт теплового розширення Te значно вищий, ніж у $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, або за рахунок коалесценції вакансій Cd на багатій Te вторинній фазі. Під час міграції великих

вкрапель Te порожнечі не рухаються разом з основною частина вкрапель, тому залишаються невеликі плями, які розсіюють ІЧ-світло. Як і у випадку відпалів зразків у атмосфері пари Cd, нами з'ясовано, що після відпалу у атмосфері пари Te питомий опір зразків $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ також зменшується на три-шість порядків від початкового значення. Очевидно, що і відпал під тиском пари телуру приводить до часткового руйнування комплексів між антиструктурними дефектами Te та вакансіями Cd у кристалах $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Вплив вкрапель Te в кристалах CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ на зміну їх параметрів встановлено і при дослідженні електричних властивостей вказаних кристалів у широкому інтервалі температур в атмосфері пари компонента. Під час ізотермічного відпалу в постійних термодинамічних умовах (температури 450-500 °С, за максимального тиску пари кадмію) ми фіксували стрибкоподібне збільшення електропровідності після кількох годин нагрівання, необхідного для стабілізації електричних параметрів зразка. Значення питомої провідності та концентрації вільних носіїв раптово зросли до десяти разів і зберігалися на цих рівнях протягом подальшої витримки (рис. 26). Водночас електропровідність зразка стала нечутливою до стехіометричних змін у кристалі. Ми пояснюємо цей ефект як відображення раптового переформатування власної/чужої структури точкових дефектів зразка. Це перетворення оцінено та математично апроксимовано в рамках моделі топлення Te-вмісних вкрапель другої фази. Цей процес вивільняє домішки з вкрапель, відповідні дифузійні «хмари» ростуть, і в момент їх взаємного просочування (інфільтрації) спостерігається своєрідне «коротке замикання» з різкою зміною електричних параметрів кристалів.

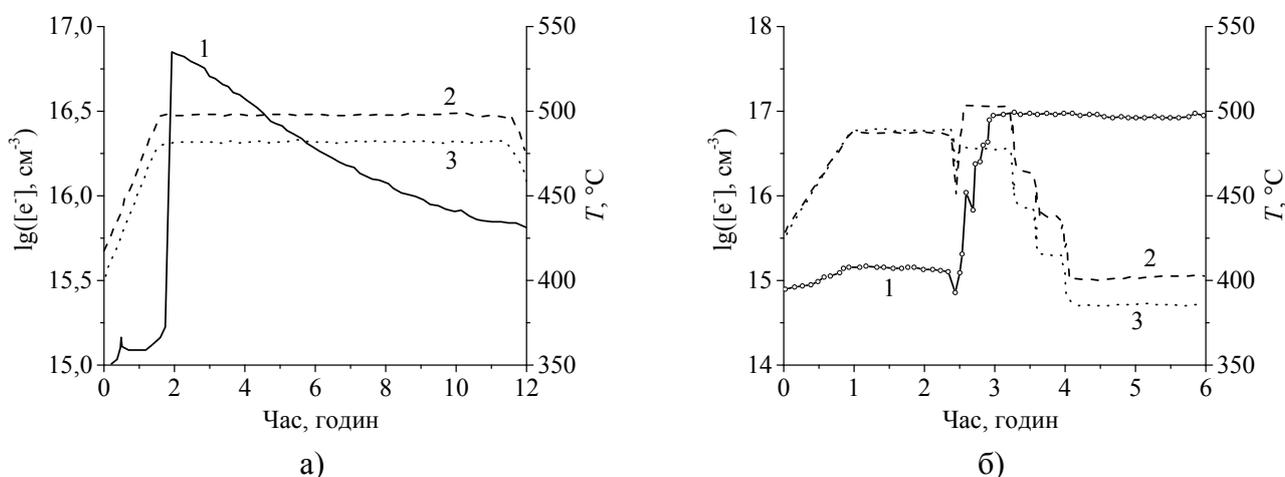


Рис. 26. Часові залежності концентрації носіїв заряду (крива 1), температури зразка (крива 2) та температури Cd (крива 3) для зразків $Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te$ (а) та $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ (б).

Температура 500 °С є важливою для відпалів кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Обробка зразка за цієї температури дає матеріал, що може мати необхідні параметри за кімнатної температурі, тобто низьку концентрацію електронів, провідність n-типу та високу рухливість. Це перетворення може відбуватися внаслідок зворотного концентрування домішок у вкрапленнях, інших структурних дефектах або на поверхні, таким чином очищаючи кристалічну решітку. Тривалий (40 годин) відпал за 500 °С під надлишковим тиском Cd зменшує концентрацію електронів майже до власних значень. У той же час рухливість електронів за 190 °С була близькою до

максимально можливого значення. Така обробка є перспективною для отримання детекторів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ високої якості.

Експериментальні результати та їх теоретичні розрахунки забезпечують більш глибоке розуміння механізму перетворень твердих вкраплень іншої фази під час відпалу кристалів CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, що може бути корисним у розробці вдосконалених процедур для отримання високоомного матеріалу детекторного класу, який не містить таких вкраплень.

У четвертому розділі «**Вплив мікроструктури на властивості детекторів на основі $\text{Cd}(\text{Zn})\text{Te}$** » описано результати досліджень впливу структурної якості кристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ на їх детектуючі властивості. Кристали твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ виготовляються промислово такими компаніями як Kromek, Siemens, Redlen Technologies. Зразки з таких кристалів були використані для побудови детекторів γ -випромінювання на їх основі та оцінки впливу дефектів структури на їх властивості. Нами було досліджено вплив просторових дефектів, а саме поверхневих (зерна, субзерна та двійникові межі) та лінійних (дислокації та дислокаційні сітки). Пов'язані з дислокаціями дефекти та вкраплення Te захоплюють менші частки заряду з електронної хмари, порівняно з об'ємними та поверхневими, але разом і на великих відстанях дрейфу вони спричиняють коливання зібраного заряду та, як наслідок, зміну відгуку пристрою. Існує тісний зв'язок між дислокаціями і межами субзерен: останні складаються з окремих дислокацій, розташованих уздовж площин або поверхонь, що мають різну форму, включаючи коміркові структури. В напівпровідникових матеріалах дислокації і, отже, межі зерен накопичують високі локальні концентрації домішок, які захоплюють носії заряду подібно до точкових дефектів, але зі значно більшою швидкістю через відносно високу концентрацію центрів захоплення. Для виявлення розширених дефектів в кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ використано інфрачервону мікроскопію, широкосмугову рентгенівську дифракційну топографію (ШСРДТ) і хімічне травлення поверхонь кристалів, наприклад, розчином Накагави. Останні два можуть виявити межі субзерен і двійників, а також дефекти, пов'язані з дислокаціями, що виходять на поверхню кристала, і які не можуть бути візуалізовані за допомогою ІЧ-або видимою мікроскопією. На рис. 27 (верхнє фото) показана ділянка кристала $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, витравленого травником Накагави, з межами багатьох субзерен, які видно як темні вигнуті лінії, і вкраплення Te , представлені темними плямами, розташованими біля поверхні. Топографічне зображення, отримане за допомогою ШСРДТ на рис. 27 (нижнє фото) показує поверхню того ж кристала (після полірування витравленої поверхні) з темними та білими лініями (контрасти), що ідентифікують межі субзерен, і великі білі плями, що відповідають призматичном дислокаціям, які зазвичай утворюються навколо вкраплень Te під час росту злитка або його відпалу після росту. На рис. 28 показано фото кристалу отримане за допомогою ІЧ-мікроскопії з виявленими межами двійників, декорованими вкрапленнями Te .

Для оцінки впливу цих дефектів на процес переносу носіїв заряду було використано колімований рентгенівський промінь для отримання карт відгуку ефективності збору заряду, виміряних з мікронною роздільною здатністю, які потім були співвіднесені з геометричними зображеннями дефектів, ідентифікованих

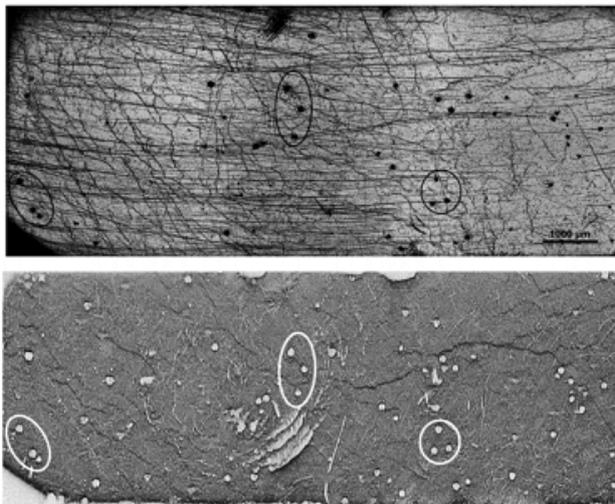


Рис. 27. Фото поверхні кристалу $Cd_{1-x}Zn_xTe$, витравленого травником Накагави (верхнє фото) та топограма ШСРДТ цього ж кристалу (нижнє фото). Розмір ділянки $9 \times 3 \text{ мм}^2$.

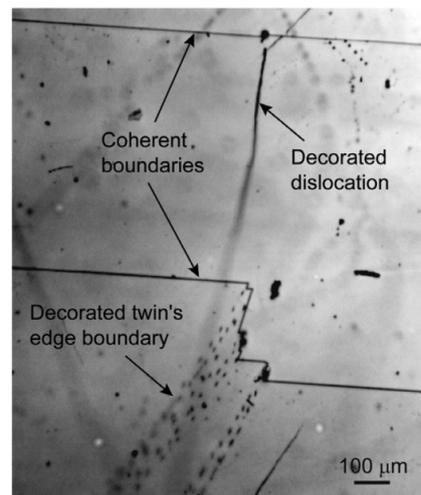


Рис. 28. ІЧ-фото декорованих вкрапленнями Те меж двійників та дислокацій в кристалах $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

вищезгаданими методами. На основі отриманих даних карт відгуку проведено моделювання, яке дозволяло передбачити реакцію детектора на гамма-промені та їх енергетичну роздільну здатність, за умови наявності інформації про розмір і концентрацію вкраплень Те. Якщо розміри вкраплень Те набагато менші за типовий розмір електронної хмари, вони зменшують амплітуди зібраних сигналів заряду пропорційно часу дрейфу електронних хмар. Крім того, вони викликають некорельовані флуктуації сигналів заряду. Безперервні втрати заряду безпосередньо впливають на ширину фотопіків (енергетичну роздільну здатність). Рис. 29 ілюструє цей ефект, змодельований для ідеального детектора товщиною 15 мм (рис. а) та детектора із вкрапленнями розміром від 10 до 20 мкм у діаметрі (рис. б), опроміненого гамма-променями з енергією 662 кеВ.

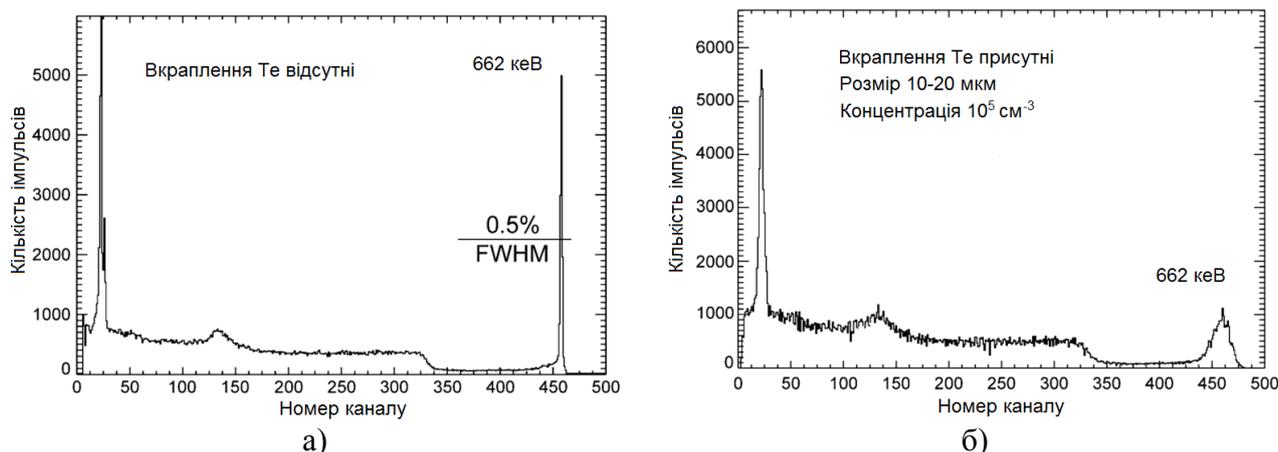


Рис. 29. Спектральний відгук ідеального 15-мм детектора (а), опроміненого гамма-променями з енергією 662 кеВ та того ж детектора, що містить вкраплення Те з розмірами від 10 до 20 мкм і загальною концентрацією 10^5 см^{-3} (б).

Для оцінки впливу розмірів вкраплень Те на спектральні відгуки детекторів нами досліджено детектори із меншими за розмірами (до 15 мкм) та більшими (до 25 мкм) вкрапленнями Те. І в першому, і в другому випадку мало місце розширення

фотопіку, проте у першому випадку за рахунок менших вкраплень Те це розширення становить не більше 0,8% ширини на піввисоті піка і практично не змінювалось зі збільшенням концентрації вкраплень, в той час як протилежному розширення фотопіку збільшувалось в межах 0,8-1,8 % ширини на піввисоті піка зі збільшенням концентрації вкраплень Те від $2 \cdot 10^5$ до $5 \cdot 10^5$ см⁻³.

Експериментальні дані карти відгуку ефективності збору заряду використано і для оцінки впливу поверхневих дефектів на реакцію детектора на дію гамма-випромінювання. Вимірювання демонструють, що вплив меж субзерен на перенесення заряду в основному пов'язаний із домішками, вторинними фазами та вкрапленнями Те, накопиченими в дислокаціях, розташованих на їх межах. Результати сильно залежать від геометричної орієнтації границь щодо напрямків дрейфу електронних хмар. Межі субзерен з високою густиною дислокацій можуть захоплювати значну частку заряду, і в той час як самі мережі меж субзерен уловлюють заряд таким чином, що нагадують дію невеликих вкраплень Те, чий кумулятивні ефекти стають сильнішими зі збільшенням товщини детектора. На рис. 30 зображено спектральні відгуки, виміряні для двох детекторів розмірами $6 \times 6 \times 15$ мм³ з різними типами меж зерен, виявлених методом ШСРДТ. На рис. 30, а зображено топограму детектора із кількома добре розділеними межами субзерен. Як видно, ширина фотопіка (рис. 30, б) дуже вузька, 1,1% ширини на піввисоті піка за 662 кеВ, що цілком пояснюється кумулятивним ефектом вкраплень Те, які також зустрічаються в цьому зразку. Одночасно спостерігається помітне розширення низькоенергетичної області спектру, що відображає захоплення заряду межами субзерен. Детектор, топограма якого проілюстрована на рис. 30, в, характеризується наявністю субзерен з високою щільністю дислокацій, і його спектр (рис. 30, г) ілюструє випадок, коли захоплення заряду межами субзерен в більшій мірі розширює фотопик до 2,9% ширини на піввисоті піка.

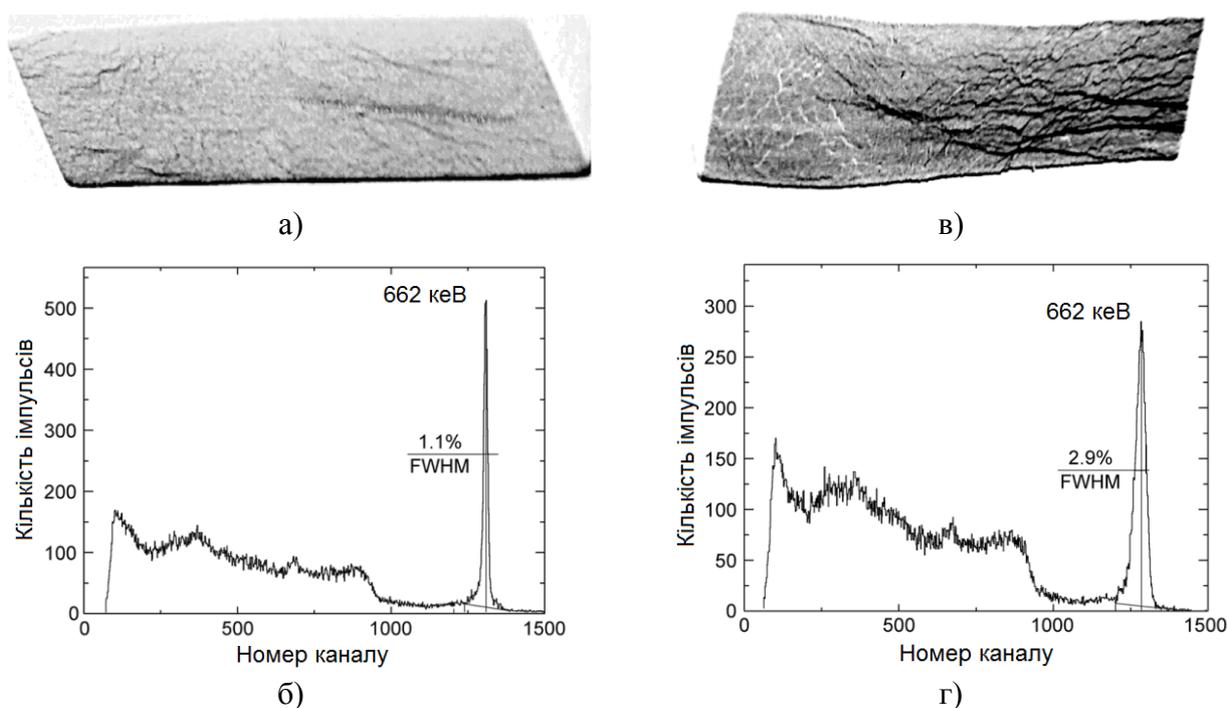


Рис. 30. Дифракційні топограми, отриманих методом широкосмугової рентгенівської дифракційної топографії, для детекторів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (а, в), та їх спектральні відгуки на гамма-випромінювання з енергією 662 кеВ (б, г).

Проведені дослідження демонструють, що найбільш критичними дефектами в сучасному комерційному матеріалі $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ є вкраплення Te та межі субзерен. Перші можна розглядати як сферичні області полікристалічного матеріалу, диспергованого в об'ємі $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, які є непрозорими для електронних хмар, а другі – як геометричні поверхні з високими концентраціями домішок і вторинних фаз, які діють як потенційні бар'єри та стінки для захоплення заряду електронних хмар. Вони особливо критичні для великих (об'ємних) детекторів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, де їх сукупна роль дуже негативна.

П'ятий розділ «Компенсаційний ефект у дифузійних процесах і процесах фазових переходів у стопах як основі CdTe, так і перовскітів» присвячений кореляційному аналізу між передекспоненційним фактором (A) та енергією активації (E_a) як кінетичними характеристиками дифузійних процесів та процесів топлення та кристалізації досліджуваних стопів.

Нами знайдено лінійні кореляції між логарифмами передекспоненціального фактора ($\ln D_0$) та енергією активації (ΔE_a) дифузії домішок у CdTe, що трактується як компенсаційний ефект або правило Мейера-Нейделя. Для роботи використано масив даних опублікованих на сьогоднішній день параметрів рівняння Арреніуса для процесів самодифузії та дифузії домішок I-VII груп у решітці CdTe. Отримано лінійні залежності, що відповідають компенсаційному ефекту для дифузії точкових дефектів і самодифузії Cd (рис. 31) (а також для ізовалентної домішки Hg), для донорів III групи (Ga, In, Tl), і для амфотерних елементів Ge і Sn (IV група, рис. 32), для Cl з VII групи; у всіх випадках отримано задовільні лінійні апроксимації. Ці кореляції можна інтерпретувати як доказ взаємозв'язку між ентальпією та ентропією процесів дифузії, які, як вважають, є головними параметрами компенсаційного ефекту. Навпаки, дані для швидкодифундуючих елементів Cu, Ag і Au, донорів

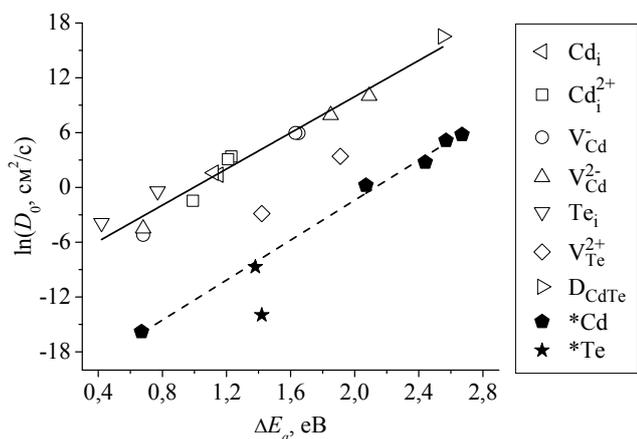


Рис. 31. Графік залежності передекспоненціальної сталої D_0 від енергії активації ΔE_a самодифузії в кристалах CdTe.

Пунктирна лінія:

$$\ln D_0 = (9,8 \pm 0,6) \Delta E_a - (9,6 \pm 0,8), R^2 = 0,96;$$

Суцільна лінія:

$$\ln D_0 = (11,0 \pm 0,3) \Delta E_a - (23,3 \pm 0,7), R^2 = 0,99$$

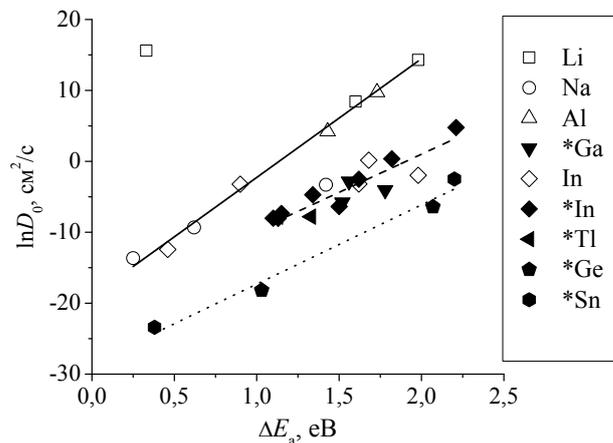


Рис. 32. Залежності $\ln D_0$ від ΔE_a для коефіцієнта дифузії домішок I, III та IV груп у кристалах і тонких плівках CdTe.

Суцільна лінія (Li, Na та Al):

$$\ln D_0 = (16,7 \pm 0,5) \Delta E_a - (19 \pm 1), R^2 = 0,99.$$

Пунктирна лінія (домішки IIIA групи):

$$\ln D_0 = (11 \pm 1) \Delta E_a - (21 \pm 2), R^2 = 0,85.$$

Точкова лінія (Ge та Sn)

$$\ln D_0 = (11 \pm 1) \Delta E_a - (29 \pm 2), R^2 = 0,97.$$

бром, йоду та аніон-ізовалентних домішок халькогенів O, S і Se, а також для магнітних домішок Mn, Co і Fe не дозволили зробити висновки про компенсаційний ефект в цих випадках. Широкий розкид даних ΔE_a , і особливо D_0 , для певних легуючих елементів може відображати можливі експериментальні труднощі, викликані природою сполуки, яка складається з легких компонентів, а не неправильністю використаних аналітичних методів. Таким чином, відповідність параметрів дифузії домішок компенсаційному ефекту залишається сумнівною і потребує більшої уваги дослідників. З іншого боку, концепція цього ефекту може бути корисним інструментом інтерпретації при спробі систематизації експериментальних даних.

В роботі розглянуто особливості процесів нуклеації та кристалізації розтопів CdTe та твердих розчинів на його основі (CdTe–Ge (In, ZnTe)) шляхом аналізу температурних залежностей в'язкості їх розтопів. Оцінено, що динамічна залежність в'язкості охолоджуваних розтопів від температури може бути описана за допомогою рівняння Арреніуса $\eta = \eta_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$. Логарифм передекспоненціального множника $\ln \eta_0$ та енергія активації E_a цього рівняння для розтопів CdTe з різними відхиленнями від стехіометрії і розтопів CdTe + 2 мол.% Ge (In), як і розтопів CdTe + 4 (або 10) мол.% ZnTe мають прямолінійний взаємозв'язок (рис. 33), який можна описати рівнянням $\ln \eta_0 = -8,56 \cdot 10^{-2} \cdot E_{a,\eta} + 1,60$. Лінійність зв'язку між параметрами температурної залежності в'язкості розтопів дозволила зробити висновок, що збільшення енергії активації процесу в'язкої течії, пов'язане зі зменшенням передекспоненціального фактору.

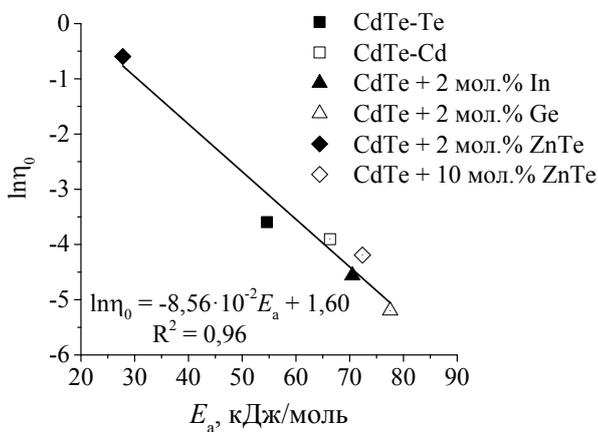


Рис. 33. Кореляція між параметрами рівняння Арреніуса (передекспоненціальний фактор η_0 та енергія активації в'язкої течії E_a) для розтопів на основі CdTe.

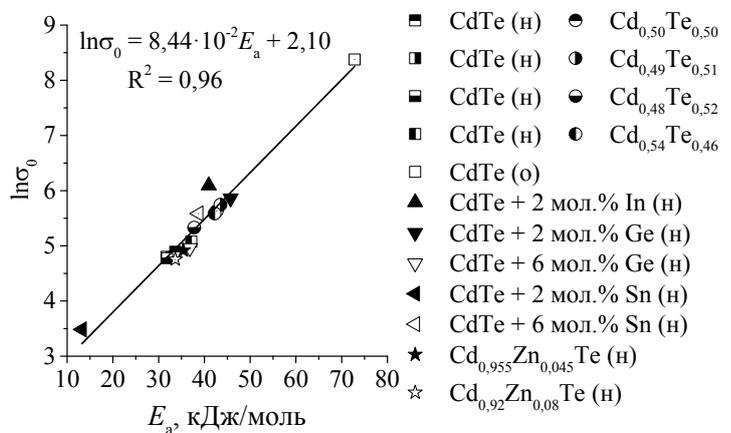


Рис. 34. Кореляція між передекспоненціальним фактором σ_0 та енергією активації електропровідності $E_{a,\sigma}$ розтопів на основі CdTe (позначення: n – нагрівання, o – охолодження)

Було також проаналізовано опубліковані результати вимірювань температурних залежностей електропровідності $\sigma(T)$ розтопів як нелегованого CdTe, так і легуваного In, Ge, Sn, а також розтопів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ на предмет їх відповідності рівнянню Арреніуса. Встановлено, що параметри електропровідності температурних залежностей $\sigma(T)$ для розтопів CdTe, досліджених у різних термодинамічних і кінетичних умовах різними експериментальними методами (рис. 34), також показують свою відповідність компенсаційному ефекту. Кореляція між енергією

активації $E_{a,\sigma}$ і передекспоненціальним фактором $\ln\sigma_0$ може бути описана задовільно як $\lg\sigma_0 = 8,44 \cdot 10^{-2} \cdot E_{a,\sigma} + 2,10$. Рис. 33 та 34 демонструють хорошу узгодженість між абсолютними значеннями отриманих кутових коефіцієнтів відповідних компенсаційних залежностей.

Як описано в розділі 1, в роботі досліджено методами термічного аналізу закономірності встановлення рівноваги тверда фаза - розтоп в потрійних ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) та четверних ($\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$) твердих розчинах, в тому числі обчислено енергії активації різних процесів. Використовуючи залежності ареніусівського типу, як от рівняння Кіссінджера (див. розділ 1), рівняння температурної залежності об'ємної частки твердої фази в стопі $\Phi_{\text{тв.фази}} = \Phi_{\text{тв.фази},0} \cdot \exp(-E_a/RT)$, рівняння температурної залежності швидкості топлення твердої фази $V_{\text{топл}} = V_{\text{топл},0} \cdot \exp(-E_a/RT)$ та швидкості кристалізації розтопу $V_{\text{крист}} = V_{\text{крист},0} \cdot \exp(-E_a/RT)$ встановлено залежність між енергією активації відповідного процесу (E_a) та логарифмом передекспоненціального множника ($\ln A$ або $\ln\Phi_{\text{тв.фази}}$ або $\ln V_{\text{топл}}$ або $\ln V_{\text{крист}}$). На рис. 35 нанесено точки, що характеризують енергетичні параметри процесів топлення твердих розчинів на основі CdTe, і вони добре описуються лінійною залежністю, причому знову має місце хороша узгодженість між абсолютними значеннями отриманих кутових коефіцієнтів з рис. 33 та 34.

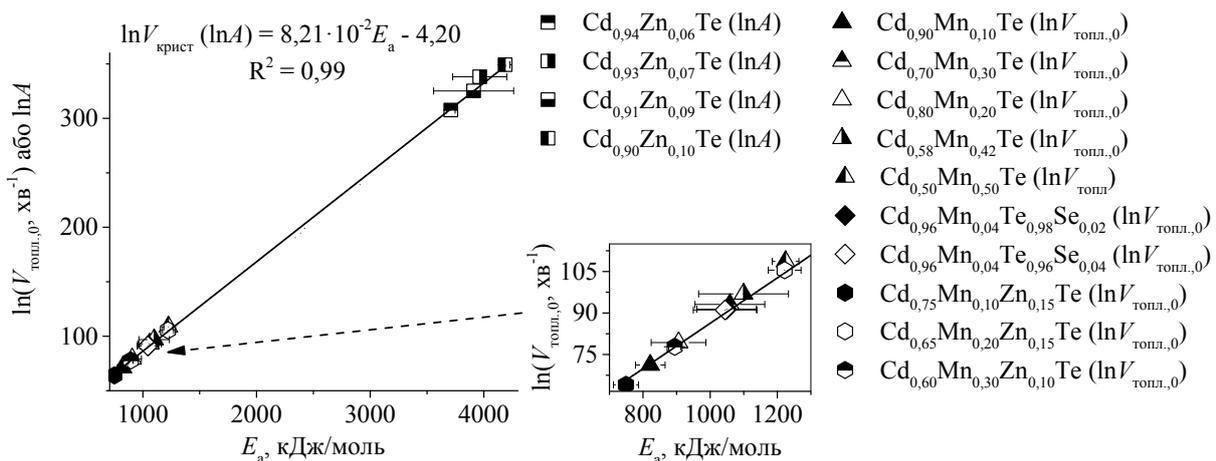


Рис. 35. Залежність між параметрами рівняння Кіссінджера ($\ln A$, E_a) або рівняння температурної залежності швидкості топлення твердої фази ($\ln V_{\text{топл},0}$, E_a) у стопах твердих розчинів на основі CdTe.

Ідентичність кутового коефіцієнта k в отриманих експериментальних залежностях $\ln A = k \cdot E_a - b$ для всіх розглянутих процесів інтерпретується як доказ взаємозв'язку між ентальпією та ентропією процесів топлення та кристалізації. Такі дані можна інтерпретувати як доказ наявності в розтопах на основі CdTe більш складних структурних одиниць, порівняно з бінарними, з великою енергією зв'язку між атомами. Збільшення енергії активації процесу дисоціації кластерів супроводжується невеликими змінами ентропії системи.

У роботі проаналізовано аналогічні залежності і для плюмбум цезій галоген-вмісних перовскітів. Як і у випадку CdTe-вмісних стопів має місце лінійна залежність між енергією активації процесу топлення твердої фази (кристалізації розтопу) та передекспоненціальним множником (рис. 36). Кутовий коефіцієнт такої залежності для перовскітів у 1,7 рази більший, ніж у випадку стопів твердих розчинів на

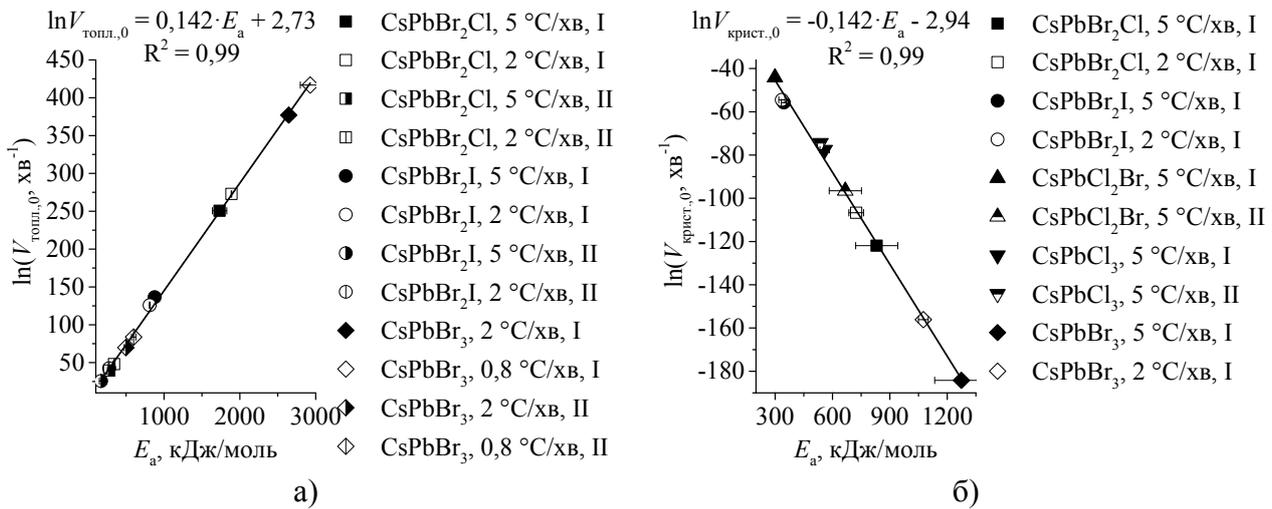


Рис. 36. Залежність між параметрами рівнянь температурних залежностей швидкості топлення твердої фази (а) та швидкості кристалізації розтопу (б) у п्लомбум цезій галогенвмісних перовскітах (передекспоненціальний фактор та енергія активації процесу).

основі CdTe. Це означає, що збільшення енергії активації процесу дисоціації та руйнування твердої фази в перовскітах призводить до більших змін ентропії системи. Це, очевидно, пов'язано із складнішою кристалічною структурою перовскітів, що спричиняє і складнішу структуру тих фрагментів твердої фази (кластерів), що існують в рівновазі із розтопом, а також більшу варіативність таких структур.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлено результати досліджень параметрів рівноваги між твердою фазою та розтопом в процесі топлення та кристалізації стопів Mn- та Zn-вмісних твердих розчинів CdTe, перовскітів типу $\text{CsPbHal}^{\text{I}}_3$ та $\text{CsPbHal}^{\text{I}}\text{Hal}^{\text{II}}_2$ ($\text{Hal}^{\text{I}}, \text{Hal}^{\text{II}} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), а також параметрів післяростової термообробки їх кристалів, що дозволило сформулювати наукові основи вирощування та модифікування властивостей кристалічних матеріалів для створення детекторів іонізуючого випромінювання вищої якості та кращою роздільною здатністю.

1. Встановлено, що збільшення мольної частки ZnTe в стопах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ до 0,1 приводить до збільшення енергії активації утворення рідкої фази, а від CdTe успадковуються особливості топлення, пов'язані з утворенням у розтопі фрагментів з структурою, подібною до структури твердої фази. Збільшення мольної частки MnTe в стопах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ від 0,1 до 0,5 приводить до зниження на 20°C як температур солідусу, так і ліквідусу за умови майже постійного інтервалу в $15\text{-}18^\circ\text{C}$ між ними, і до помітного зменшення переохолодження під час кристалізації їх розтопів. Температурний інтервал між ліквідусом та солідусом для досліджуваних стопів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ достатньо вузький і не перевищує $13\text{-}15^\circ\text{C}$, а величина максимального переохолодження розтопів має тенденцію до зменшення зі збільшенням як частки MnTe, так і ZnTe. Для систем CdTe–MnTe та CdTe–MnTe–ZnTe в передсолідусній області встановлено наявність зони передтоплення, яка має тенденцію до розширення зі зменшенням частки CdTe в стопах.

2. Вперше вирощено серію монокристалів системи CdTe–MnTe–ZnTe зі сторони CdTe. Встановлено, що оптимальними в процесі вирощування таких кристалів є помірний перегрів (до 25 °C) та градієнт температур 5-9 °C/см на фронті кристалізації. Визначено, що стала ґратки, а також ширина забороненої зони в кристалах прямолінійно зменшуються як зі збільшенням частки MnTe, так і ZnTe. На монокристалах стопів $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ ($y = 0,02; 0,04$) показано негативний вплив значного переохолодження на їх структуру та механічну стійкість. На зразках нелегованих та легуваних In кристалах $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}_{0,96}\text{Se}_{0,04}$ виготовлено випрямляючі бар'єрні структури типу Шоткі. Отримані структури показали хороші випрямляючі властивості та фоточутливість, що вказує на можливість створення детекторів іонізуючого випромінювання з використанням цього матеріалу.
3. Вперше встановлено температурні області існування у двофазному стані тверда фаза – розтоп перовскітів типу $\text{CsPbHal}^{\text{I}}\text{Hal}^{\text{II}}_2$ ($\text{Hal}^{\text{I}}, \text{Hal}^{\text{II}} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Показано, що для сполук CsPbCl_3 та CsPbBr_3 ця область не перевищує 10 °C, заміщення ж атомів галогену в цих сполуках на атом іншого галогену приводить до розширення цієї області та пониження її температур. Кристалізація перегрітих вище температури ліквідусу розтопів CsPbBr_3 та CsPbBr_2I відбувається лише із переохолодженням, в той час як кристалізація перегрітих вище температури ліквідусу розтопів CsPbCl_3 та CsPbCl_2Br може відбуватися без переохолодження, за температур ліквідусу, що пов'язано наявністю у розтопів структурних фрагментів (кластерів), які успадковують структуру твердої фази. Таких кластери можуть виступати як будівельні блоки для зародків в процесі кристалізації, що стабілізує розтоп від переохолодження та понижує енергію активації процесу його кристалізації.
4. Встановлено, що термообробка кристалів $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ в однорідному температурному полі за температур 830 °C протягом 1 години під тиском пари Cd дозволяє якісно усунути вкраплення Te. За умови градієнту температури близько 30 °C/см в зразку $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ має місце міграція вкраплень Te в область вищих температур як за час термообробки під тиском пари Cd, так і Te, причому великі вкраплення Te (15–30 мкм) мігрують в більшій мірі, ніж малі. Термообробка кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ детекторного класу приводить до значного зниження (до 6 порядків) їх питомого опору, причиною чого може бути як міграція із домішок із вкраплень Te у об'єм кристалу, так і порушення компенсації між глибокорівневими антиструктурними дефектами Te, міжвузловими атомами Cd, вакансіями Cd і комплексами з вакансіями Cd.
5. З'ясовано, що найбільш критичними дефектами в сучасному комерційному матеріалі $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ є вкраплення Te та межі субзерен, причому їх сукупна негативна роль дуже посилюється для великих (об'ємних) детекторів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Виявлено, що збільшення концентрації малих (до 15 мкм) вкраплень Te в меншій мірі розширює спектральний відгук детектора (не більше 0,8% ширини на піввисоті піка), в той час як за такого ж зростання концентрації крупніших (до 25 мкм) вкраплень Te ширина спектрального відгуку на піввисоті піка зростає у 2,5 рази. Межі субзерен з високою щільністю дислокацій можуть захоплювати значну частку заряду, і в той час як самі мережі меж субзерен уловлюють заряд

нагадуючи дію невеликих вкраплень Te, що приводить до розширення як спектрального відгуку детектора, так і низькоенергетичної області спектру.

6. Встановлено прямолінійну кореляцію між логарифмами передекспоненціального фактора та енергією активації для процесів дифузії домішок у CdTe, а також подібну залежність для в'язкості, електропровідності, швидкостей топлення топлення твердої фази та кристалізації розтопів, тощо, у стопах як систем на основі CdTe, так і пльомбум цезій галогенвмісних перовскітах. Такі залежності трактуються як компенсаційний ефект або правило Мейера-Нейделя та ілюструють взаємозв'язок між ентальпією та ентропією відповідних процесів. Кутовий коефіцієнт встановлених залежностей для перовскітів у 1,7 рази більший, ніж у випадку стопів твердих розчинів на основі CdTe, тобто збільшення енергії активації процесу дисоціації та руйнування твердої фази в перовскітах призводить до більших змін ентропії системи.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в іноземних Scopus-індексованих виданнях:

1. Shcherbak, L.; Feychuk, P.; Plevachuk, Yu.; Dong, Ch.; **Корач, О.**; Panchuk, O.; Siffert, P. Structure rearrangement of the $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($0 < x < 0.1$) melts. *J. Alloys Compd.* **2004**, 371, 186-190. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
2. Shcherbak, L. P.; **Корач, О. V.**; Fochuk, P. M.; Kanak, A. I.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Melting and cooling processes in CdTe-ZnTe near the CdTe-rich side. *Proc. SPIE* **2011**, 8142, 81421L1-L7. (Q4) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, виконання експерименту, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
3. **Корач, О.**; Корач, V.; Fochuk, P.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Melting and crystallization peculiarities of $Cd_{0.50}Mn_{0.50}Te$ solid solutions. *Proc. SPIE* **2023**, 12696, 126960J1-J7. (Q4) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення експериментальних досліджень, аналіз експериментальних даних, написання статті).
4. Корач, V.; **Корач, О.**; Fochuk, P.; Shcherbak, L.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Kinetic parameters of $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ alloys melting and crystallization processes. *Phys. Stat. Sol. C* **2014**, 11 (9), 1533-1537. (Q3) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
5. Корач, V.; **Корач, О.**; Shcherbak, L.; Fochuk, P.; Filonenko, S.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Vertical Bridgman growth and characterization of $Cd_{0.95-x}Mn_xZn_{0.05}Te$ ($x=0.20, 0.30$) single-crystal ingots. *Proc. SPIE* **2017**, 10392, 1039214-1-8. (Q4) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
6. Корач, V.; **Корач, О.**; Kanak, A.; Shcherbak, L.; Fochuk, P.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Properties of $Cd_{0.90-x}Mn_xZn_{0.10}Te$ ($x = 0.10, 0.20$) crystals grown by Vertical Bridgman method. *Proc. SPIE* **2018**, 10762, 1076212-1-8. (Q4) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).

7. **Корач, О.**; Корач, V.; Fochuk, P.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Phase Transformations in $\text{Cd}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Te}_{0.98}\text{Se}_{0.02}$ Solid Solutions. *J. Phase Equilib. Diffus.* **2024**, *45*, 612–620. (Q2) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, написання статті).
8. Skliarchuk, V.; **Корач, О.**; Fochuk, P.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Electro-physical properties of $\text{Cd}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04}$ surface-barrier diodes. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2024**, *71* (9), 2189–2193. (Q2) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експериментальних досліджень та аналізі експериментальних даних, участь у написанні статті).
9. Kanak, A.; **Корач, О.**; Kanak, L.; Levchuk, Ie.; Isaiev, M.; Brabec, C. J.; Fochuk, P.; Khalavka, Yu. Melting and Crystallization Features of CsPbBr_3 Perovskite. *Crystal Growth & Design.* **2022**, *22* (7), 4115-4121. (Q2) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
10. **Корач, О.**; Корач, V.; Fochuk, P.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Peculiarities of CsPbBr_3 perovskite melting in quasi-equilibrium conditions. *Proc. SPIE* **2024**, *13151*, 131510N-1-6. (Q4) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення експериментальних дослідженнях, участь у аналізі експериментальних даних та написанні статті).
11. Fochuk, P.; Nykonyuk, Ye.; Verzhak, Ye.; **Корач, О.**; Panchuk, O.; Bolotnikov A.; James. R. B. Dopant Content and Thermal Treatment of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}\langle\text{In}\rangle$: Effects on Point-Defect Structures. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2009**, *56* (4), 1784-1790. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, участь у написанні статті).
12. Yang, G.; Bolotnikov, A. E.; Fochuk, P. M.; Camarda, G. S.; Cui, Y.; Hossain, A.; Kim, K.; Horace, J.; McCall, B.; Gul, R.; Xu, L.; **Корач, О. V.**; James, R. B. Study on thermal annealing of cadmium zinc telluride (CZT) crystals. *Proc. SPIE* **2010**, *7805*, 780507-1-8. (Q4) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
13. Yang, G.; Bolotnikov, A. E.; Fochuk, P. M.; Cui, Y.; Camarda, G. S.; Hossain, A.; Kim, K. H.; Horace, J.; McCall, B.; Gul, R.; **Корач, О. V.**; Egarievwe, S. U.; James, R. B. Effects of Thermal Annealing on the Structural Properties of CdZnTe Crystals. *Proc. SPIE* **2011**, *8142*, 814217-1-6. (Q4) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
14. Yang, G.; Bolotnikov, A. E.; Fochuk, P. M.; Cui, Y.; Camarda, G. S.; Hossain, A.; Kim, K. H.; Horace, J.; McCall, B.; Gul, R.; **Корач, О. V.**; Egarievwe, S. U.; James, R. B. Post-growth Annealing of Cadmium Zinc Telluride Crystals for Room-Temperature Radiation Detectors. *J. Electron. Mater.* **2012**, *41* (10), 2912-2916. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
15. Fochuk, P.; Grill, R.; **Корач, О.**; Bolotnikov, A. E.; Belas, E.; Bugar, M.; Camarda, G.; Chan, W.; Cui, Y.; Hossain, A.; Kim, K. H.; Nakonechnyi, I.; Panchuk, O.;

- Yang, G.; James, R. B. Elimination of Te Inclusions in Crystals by Short-term Thermal Annealing. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2012**, 59 (2), 256-263. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
16. Kim, K. H.; Suh, J.; Bolotnikov, A. E.; Fochuk, P. M.; **Корач, О. В.**; Camarda, G. S.; Cui, Y.; Hossain, A.; Yang, G.; Hong, J.; James, R. B. Temperature-gradient annealing of CdZnTe under Te overpressure. *J. Cryst. Growth* **2012**, 354, P.62-66. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
17. Yang, G.; Bolotnikov, A. E.; Fochuk, P. M.; **Корач, О.**; Franc, J.; Belas, E.; Kim, K. H.; Camarda, G. S.; Hossain, A.; Cui, Y.; Adams, A. L.; Radja, A.; Pinder, R.; James, R. B. Post-growth thermal annealing study of CdZnTe for developing room-temperature X-ray and gamma-ray detectors. *J. Cryst. Growth.* **2013**, 379, 16-20. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
18. Fochuk, P.; Nakonechnyi, I.; Panchuk, O.; **Корач, О.**; Nykonyuk, Y.; Grill, R.; Belas, E.; Kim, K. H.; Bolotnikov, A. E.; Yang, G.; James, R. B. Changes in the Electrical Parameters of CdTe-based Crystals During Isothermal Annealing. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2015**, 62 (3), 1239-1243. (Q2) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
19. Fochuk, P.; Nykoniuk, Y.; Zakharuk, Z.; **Корач, О.**; Kovalenko, N.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Microinhomogeneities in Semi-Insulating Cd(Zn)Te. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2017**, 64 (10), 2725-2728. (Q2) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
20. Zakharuk, Z.; Dremlyuzhenko, S.; Solodin, S.; Nykonyuk, E.; Rudyk, B.; **Корач, О.**; Opanasyuk, A.; Fochuk, P. Purification of the Cd(Mn)Te crystals for X-ray detector by special annealing. *J. Nano-Electron. Physics* **2017**, 9 (6), 06004-1 -5. (Q3) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
21. Bolotnikov, A. E.; Babalola, S.; Camarda, G. S.; Cui, Y.; Gul, R.; Egariyevwe, S. U.; Fochuk, P. M.; Fuerstnau, M.; Hossain, A.; Jones, F.; Kim, K. H.; **Корач, О. В.**; Marchini, L.; Raghothamachar, B.; Taggart, R.; Yang, G.; Xu, L.; James, R. B. Correlations between crystal defects and performance of CdZnTe detectors. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2011**, 58 (4), 1972-1980. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь у експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
22. Shcherbak, L.; **Корач, О.**; Fochuk, P. Solid-liquid Cd(Zn)Te phase transition correlative analysis. *J. Cryst. Growth* **2011**, 320, 6-8. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).

23. Shcherbak, L.; **Корач, О.**; Fochuk, P.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Empirical Correlations Between the Arrhenius' Parameters of Impurities' Diffusion Coefficients in CdTe Crystals. *J. Phase Equilib. Diffus.* **2015**, *36* (2), 99-109. (Q2) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та аналізу літературних даних, участь у написанні статті).
24. Корач, V.; **Корач, О.**; Shcherbak, L.; Fochuk, P.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Thermodynamics and crystal growth of $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0.10, 0.20, y=0.15$). *Proc. SPIE* **2021**, *11838*, 1183819-1-7. (Q4) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).

Статті в українських фахових виданнях:

25. Shcherbak, L.; Feychuk, P.; **Корач, О.** Thermogravimetric monitoring of structure transformations in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0: 0.04; 0.1$) melts. *Func. Mater.* **2005**, *12* (4), 793-796. (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
26. Канак, А. І.; Канак, Л. М.; Солодін, С. В.; **Корач, О. В.** Дослідження процесів топлення та кристалізації $CsPbBr_3$ методом диференційно-термічного аналізу. *Наук. вісник ЧНУ. Хімія.* **2019**, *818*, 29-34. (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).

Статті в іноземних Scopus-індексованих виданнях, в яких додатково відображені наукові результати дисертаційної роботи

27. Shcherbak, L. P.; **Корач, О. V.**; Fochuk, P. M.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Thermographic analysis of the growth of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ single crystals. *Proc. SPIE* **2010**, *7805*, 78051B1-B7. (Q4) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
28. Skliarchuk, V.; **Корач, О.**; Fochuk, P.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Electro-physical properties of surface-barrier diodes on low-resistance $n-Cd_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ crystals. *Proc. SPIE* **2024**, *13151*, 131510M-1-7. (Q4) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експериментальних досліджень та аналізі експериментальних даних, участь у написанні статті).
29. Fochuk, P.; Grill, R.; Nakonechnyi, I.; **Корач, О.**; Panchuk, O.; Verzhak, Ye.; Belas, E.; Bolotnikov, A. E.; Yang, G.; James, R. B. Effect of $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$: In crystals annealing on their high-temperature electrical properties. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2011**, *58* (5), 2346-2351. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, участь у написанні статті).
30. Davydov, L.; Fochuk, P.; Zakharchenko, A.; Kutny, V.; Rybka, A.; Kovalenko, N.; Sulima, S.; Terzin, I.; Gerasimenko, A.; Kosmyna, M.; Sklyarchuk, V.; **Корач, О.**; Panchuk, O.; Pudov, A.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Improving and Characterizing (Cd,Zn)Te Crystals for Detecting Gamma-Ray Radiation. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2015**, *62* (4), 1779-1784. (Q2) (Особистий внесок здобувача: участь у експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).

31. Bolotnikov, A. E.; Butcher, J.; Camarda, G. S.; Cui, Y.; Egarievwe, S. U.; Fochuk, P. M.; Gul, R.; Hamade, M.; Hossain, A.; Kim, K.; **Kopach, O. V.**; Petryk, M.; Raghathamachar, B.; Yang, G.; James, R. B. Effects of the networks of subgrain boundaries on spectral responses of thick CdZnTe detectors. *Proc SPIE* **2011**, 8142, 814206-1-6. (Q4) (Особистий внесок здобувача: участь у експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
32. Fochuk, P.; Nakonechnyi, I.; **Kopach, O.**; Verzhak, Ye.; Panchuk, O.; Komar, V.; Terzin, I.; Kutnij, V.; Rybka, A.; Nykoniuk, Ye.; Bolotnikov, A. E.; Camarda, G. S.; Cui, Y.; Hossain, A.; Kim, K. H.; Yang, G.; James, R. B. High-temperature treatment of In-doped CZT crystals grown by the high-pressure Bridgman method. *Proc. SPIE* **2012**, 8507, 85071L-1-9. (Q4) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі та експериментальних дослідженнях, участь у написанні статті).
33. Skliarchuk, V.; Fochuk, P.; **Kopach, O.**; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. CsPbBr₃ perovskite single crystals for X- and γ -radiation detectors. *Proc. SPIE* **2023**, 12696, 126960K-1-7. (Q4) (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).

Тези доповідей

1. **Kopach, O.**; Kopach, V.; Fochuk, P.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Correlative analysis of CsPbBr₂Hal (Hal = Cl, Br, I) melt-crystallization parameters. In *Abstract Booklet, IEEE Nuclear Science Symposium, Medical Imaging Conference and Room Temperature Semiconductor Detector Conference*, October 26 – November 2, 2024, Tampa, Florida, USA, p. 1094, Paper # 1513.
2. Kopach, O.; Kopach, V.; Fochuk, P. Thermodynamic and kinetic features of CsPbBr₂Cl crystallization processes. In *Book of abstracts, XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine (XXI ICICU)*, June 3-6, 2024, Uzhhorod, Ukraine, pp. 129-130.
3. **Kopach, O.**; Kopach, V.; Fochuk, P.; Bolotnikov, A. E.; James, R. B. Melting and crystallization peculiarities of CsPbBr₂I perovskite. In *Abstract Booklet, IEEE Nuclear Science Symposium, Medical Imaging Conference and Room Temperature Semiconductor Detector Conference*, November 04-11, 2023, Vancouver, Canada, p. 1091, Paper # 1428.
4. Kopach, V.; **Kopach, O.**; Fochuk, P. Correlation between composition of the Cd_{0.80-y}Mn_{0.20}Zn_yTe (y=0.05-0.15) crystals and their structure. In *Book of Abstracts, School and Conference on Analysis of Diffraction Data in Real Space ADD2022*, October 16-22, 2022, Grenoble, France, Abstract ID: 127.
5. Kopach, V.; **Kopach, O.**; Shcherbak, L.; Fochuk, P. Structural properties of Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe (x=0.05-0.30, y=0.05-0.15) crystals. In *Proceedings, 10th International Conference of the Hellenic Crystallographic Association*, October 15 - 17, 2021, Athens, Greece, pp. 91-92.
6. Копач, В. В.; Сухар, П. О.; **Копач, О. В.**; Фочук, П. М.; Щербак, Л. П. Вирощування монокристалів Cd_{0.75}Mn_{0.20}Zn_{0.05}Te та Cd_{0.75}Mn_{0.20}Zn_{0.05}Te:In методом Бріджмена. В *Збірнику тез, Наукова конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2017»*, 5-7 квітня 2017 р., Київ, Україна, С. 30-31.

7. **Копач, О. В.**; Копач, В. В.; Щербак, Л. П.; Фочук, П. М. Поведінка сплавів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x=0,05-0,25$, $y=0,10-0,15$) в околі інтервалу температур топлення. В *матеріалах, Науково-технічна конференції «Фізика, Електроніка, Електротехніка» ФЕЕ: 2016*, 18-22 квітня 2016 р., Суми, Україна, С. 138.
8. Солодін, С. В.; **Копач, О. В.**; Опанасюк, А. С.; Фочук, П. М. Міграція включень в кристалах $Cd(Mn)Te$. В *матеріалах, Науково-технічна конференції «Фізика, Електроніка, Електротехніка» ФЕЕ: 2016*, 18-22 квітня 2016 р., Суми, Україна, С. 135.
9. Солодін, С. В.; **Копач, О. В.**; Фочук П. М. Усунення включень 2-ої фази з кристалів $Cd(Mn)Te$. В *матеріалах, Наукова конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2016»*, 6-8 квітня 2016 р., Київ, Україна, С. 98.
10. Копач, В. В.; **Копач, О. В.**; Канак, А. І.; Фочук, П. М.; Щербак, Л. П. Особливості кристалізації сплавів твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xZn_yTe$ ($x=0,05-0,25$; $y=0,10-0,15$). В *матеріалах, Наукова конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2016»*, 6-8 квітня 2016 р., Київ, Україна, С. 74-75.
11. Fochuk, P.; **Kopach, O.**; Verzhak, Ye.; Shcherbak, L.; Panchuk, O.; Bolotnikov, A.; James, R. V. The inclusions' behavior in $Cd(Mn,Zn)Te$ crystals. In *proceedings, XV International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XV»*, May 11-16, 2015, Ivano-Frankivsk, Ukraine, P. 318.
12. Nakonechnyi, I. J.; Verzhak, Ye. V.; Petrashchak, S. V.; Malovaniuk, V. V.; **Kopach, O. V.**; Fochuk, P. M.; Panchuk, O. E. $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Single Crystals As The Promising Materials For Optoelectronics. In *proceedings, Sixth international workshop «Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials RNAOPM'2012»*, May 25-29, 2012, Lutsk, Ukraine, P. 137.
13. Канак, А.; **Копач, О.** Особливості кристалізації $CdTe$. В *матеріалах, VI Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні і акустооптичні процеси і матеріали RNAOPM'2012»*, 25-29 травня 2012 р., Луцьк, Україна, С. 146-147.
14. **Копач, О. В.**; Малованюк, В. В.; Канак, А. І. Автоматизована установка диференційно-термічного аналізу. В *збірнику тез, Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми інформатики та комп'ютерної техніки»*, 3-5 травня 2012 р., Чернівці, Україна, С. 68-69.
15. Shcherbak, L. P.; **Kopach, O. V.** Correlation between Arrhenius' equation parameters concerning to $Cd(Zn)Te$ melting and crystallization processes. In *abstracts book, III International Conference «Crystal Materials' 2010 (ICCM'2010)»*, May 31 – June 03, 2010, Kharkiv, Ukraine, P. 127.
16. **Копач, О. В.**; Дремлюженко, С. Г.; Захарук, З. І.; Галочкін, О. В.; Паренко, І. М. Процеси плавлення та кристалізації твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0.1 \leq x \leq 0.55$). In *abstracts book, III International Conference «Crystal Materials' 2010 (ICCM'2010)»*, May 31 – June 03, 2010, Kharkiv, Ukraine, P. 210f.
17. Feychuk, P. I.; Shcherbak, L. P.; **Kopach, O. V.** $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0, 0.04, 0.10$) melts structure transformations monitoring. In *abstracts book, International Conference «Crystal Materials' 2005 (ICCM'2005)»*, May 30 – June 02, 2005, Kharkiv, Ukraine, P. 135.

Патенти

1. Фочук, П. М.; **Копач, О. В.**; Панчук, О. Е.; Наконечний, І. Й.; Вержак, Є. В. Спосіб усунення включень другої фази з кристалів на основі CdTe. Патент на корисну модель № 79780 від 25.04.2013 р.
2. Феш, Р. М.; Фочук, П. М.; Гешл, П.; **Копач, О. В.** Пристрій для вирощування монокристалів з контрольованим відхиленням від стехіометрії. Патент на корисну модель №65585 від 12.12.2011 р.

АНОТАЦІЯ

Копач О. В. Фізико-хімічні закономірності структурно-фазових перетворень у багатокомпонентних телуридах та перовскітах. – дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.21 – хімія твердого тіла. – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича Міністерства освіти і науки України, Чернівці, 2025.

У роботі представлено результати комплексного дослідження закономірностей встановлення рівноваги між твердою фазою та розтопом у процесі топлення та кристалізації плюмбум цезій галогенідних перовскітів і стопів твердих розчинів на основі CdTe, а також впливу параметрів вирощування та термообробки на властивості їх монокристалів. Запропоновано методику застосування методу диференціального термічного аналізу в режимі термоцилювання за спеціальними програмами для встановлення температур ліквідусу та солідусу.

Проведено прецизійні дослідження параметрів топлення та кристалізації стопів твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$), $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($0,05 \leq x \leq 0,30$, $0,05 \leq y \leq 0,15$), $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{1-y}Se_y$ ($y = 0,02; 0,04$). Вперше з'ясовано положення ліній ліквідусу та солідусу для стопів системи CdTe–MnTe–ZnTe зі сторони CdTe. Встановлено зменшення переохолодження під час кристалізації розтопів вказаної системи зі збільшенням як частки MnTe, так і ZnTe. Для систем CdTe–MnTe та CdTe–MnTe–ZnTe в передсолідусній області встановлено наявність зони передтоплення, яка має тенденцію до розширення зі зменшенням частки CdTe в стопах. Показано негативний вплив значного переохолодження розтопів на структуру та механічну стійкість вирощених з них монокристалів твердих розчинів $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{1-y}Se_y$.

Розроблено методики вирощування монокристалів твердих розчинів на основі CdTe. Вперше вирощено серію монокристалів системи CdTe–MnTe–ZnTe зі сторони CdTe та досліджено їх структурні, оптичні та електричні властивості. Встановлено, що в процесі вирощування монокристалів системи CdTe–MnTe–ZnTe оптимальними є помірний перегрів (до 25 °C) та градієнт температур 5-9 °C/см на фронті кристалізації. Визначено, що стала ґратки, а також ширина забороненої зони в кристалах прямолінійно зменшуються зі збільшенням частки як MnTe, так і ZnTe. Показана можливість створення детекторів фото- та іонізуючого випромінювання з використанням кристалів твердих розчинів $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,96}Se_{0,04}$.

Встановлено температурні області існування у двофазному стані (тверда фаза – розтоп) перовскітів типу $CsPbHal^I_3$ та $CsPbHal^IHal^{II}_2$ ($Hal^I, Hal^{II} \equiv Cl, Br, I$). Показано, що для сполук $CsPbCl_3$ та $CsPbBr_3$ ця область не перевищує 10 °C, заміщення ж

атомів галогену в цих сполуках на атом іншого галогену приводить до розширення цієї області та пониження її температур.

Встановлено параметри термообробки кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, за допомогою якої можна усунути вкраплення Te , а також параметри термообробки, що забезпечує міграцію вкраплень Te у градієнті температур. З'ясовано причину зміни електричних параметрів кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ після термообробки, що пов'язана із топленням вкраплень Te з наступною міграцією домішок із них в об'єм кристалу.

З'ясовано, що найбільш критичними дефектами в сучасному комерційному матеріалі $Cd_{1-x}Zn_xTe$ є вкраплення Te та межі субзерен, причому їх сукупна негативна роль значно посилюється для об'ємних детекторів $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Встановлено пряmolінійну кореляцію між логарифмами передекспоненціального фактора та енергією активації для процесів дифузії домішок у $CdTe$. Подібну залежність також з'ясовано для в'язкості, електропровідності, швидкостей топлення твердої фази та кристалізації розтопів тощо у стопах як систем на основі $CdTe$, так і п'юмбум цезій галогенвмісних перовскітах.

Ключові слова: багатокомпонентні телуриди, перовскіти, фазові рівноваги, топлення, кристалізація, переохолодження, дефекти, вкраплення, детектори високоенергетичного випромінювання, компенсаційний ефект.

SUMMARY

Корач О. В. Physico-chemical regularities of structural and phase transformations in multicomponent tellurides and perovskites. – thesis for the scientific degree of Doctor of Chemical Sciences by speciality 02.00.21 – Solid state chemistry. – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, 2025.

The thesis is devoted to a comprehensive study of the regularities of establishing equilibrium between the solid phase and the melt in the process of melting and crystallization of lead cesium halide perovskites and melts of solid solutions based on $CdTe$, as well as the influence of growth parameters and heat treatment on the properties of their single crystals. The method of applying the method of differential thermal analysis in the thermocycling mode according to special programs for setting the liquidus and solidus temperatures is proposed.

Precise studies of the melting and crystallization parameters of solid solutions of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$), $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$, $0.05 \leq y \leq 0.15$), $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te_{1-y}Se_y$ ($y = 0.02; 0.04$) were conducted. The positions of the liquidus and solidus lines for the alloys of the $CdTe-MnTe-ZnTe$ system from the $CdTe$ side were defined. A decrease in supercooling during crystallization of melts of the specified system with an increase in both the fraction of $MnTe$ and $ZnTe$ was established. For the $CdTe-MnTe$ and $CdTe-MnTe-ZnTe$ systems, the presence of a premelting zone in the presolidus region has been established, which tends to expand with a decrease in the fraction of $CdTe$ in the melts. The negative effect of significant supercooling on the structure and mechanical stability of single crystals of $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te_{1-y}Se_y$ solid solutions is shown.

Methods of growing single crystals of solid solutions based on $CdTe$ have been developed. A series of single crystals of the $CdTe-MnTe-ZnTe$ system was grown and their structural, optical, and electrical properties were investigated. It was established that

in the process of growing single crystals of the CdTe–MnTe–ZnTe system, moderate overheating (up to 25 °C) and a temperature gradient of 5–9 °C/cm at the crystallization front are optimal. It was determined that the lattice constant, as well as the width of the band gap in the crystals, decrease linearly both with an increase in the fraction of MnTe and ZnTe. The possibility of creating photo and ionizing radiation detectors using Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te_{0.96}Se_{0.04} solid solution crystals is shown.

The temperature regions of existence in the two-phase state (solid phase – melt) of perovskites of the CsPbHal^I₃ and CsPbHal^IHal^{II}₂ type (Hal^I, Hal^{II} = Cl, Br, I) have been established. It is shown that for the CsPbCl₃ and CsPbBr₃ compounds this region does not exceed 10 °C, while the replacement of halogen atoms in these compounds by another halogen atom leads to an expansion of this region and a decrease in its temperature.

The parameters of the heat treatment of Cd_{1-x}Zn_xTe crystals, which can be used to eliminate Te inclusions, as well as the heat treatment parameters that ensure the migration of Te inclusions in a temperature gradient, have been established. The reason for the change in the electrical parameters of Cd_{1-x}Zn_xTe crystals after heat treatment, which is associated with the melting of Te inclusions with the subsequent migration of impurities from them into the crystal volume, has been clarified.

It was found that the most critical defects in the modern commercial Cd_{1-x}Zn_xTe material are Te inclusions and subgrain boundaries, and their cumulative negative role is greatly enhanced for large Cd_{1-x}Zn_xTe detectors.

A straight-line correlation was established between the logarithms of the pre-exponential factor and the activation energy for the processes of diffusion of impurities in CdTe, as well as a similar dependence for viscosity, electrical conductivity, rates of solid phase melting and crystallization of melts, etc., in melts of both CdTe-based systems and lead cesium halogen-containing perovskites.

Keywords: multicomponent tellurides, perovskites, phase equilibria, melting, crystallization, supercooling, defects, inclusions, high-energy radiation detectors, compensation effect.