

А.О. Руденький, здобув.

Житомирський інженерно-технологічний інститут

ТЕРМОДИНАМІЧНА БУДОВА РОЗПЛАВУ ТЕЛУРИДУ КАДМІЮ І P–T–X ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ Cd–Te

(Представлено д.ф.-м.н., проф. П.П. Москвіним)

У рамках теорії асоційованих розчинів із декількома комплексами різного складу в рідкій фазі проаналізовані фазові рівноваги в системі Cd–Te. Показано, що переважними комплексами в рідкій фазі є Te_2 , Cd_2Te , Cd_2Te_3 і $CdTe_2$. Визначено параметри комплексоутворення в рідкій фазі Cd–Te. Досягнуто задовільну відповідність розрахунків експерименту по P–T–X рівновагах у системі. Доведена застосовність моделі поліасоційованих розчинів до опису P–T–X рівноваг у системі Cd–Te.

У попередній нашій роботі [1] у рамках моделі поліасоційованих розчинів виконано аналіз P–T–X рівноваг у системі ртуть–телур. Досягнута задовільна відповідність розрахунків експериментам підтвердила застосовність уявлень теорії поліасоційованих розчинів при моделюванні енергетичного стану рідкої фази Hg–Te. Впливаючи з поставленої в роботі [1] мети про одержання даних для теоретичної побудови діаграми стану потрійної системи Cd–Hg–Te, необхідно виконати теоретичний аналіз фазових рівноваг у системі Cd–Te. Ця система, як і система Hg–Te, утворює вихідні компоненти змішування при формуванні твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$ – найважливішого матеріалу сучасної інфрачервоної електроніки.

Найбільш вірогідні експериментальні дані відповідно до робіт [2–4, 9–11] по ліквідусу системи кадмій–телур і тиску парів основних компонентів матеріалу над власним розплавом наведені на рис. 1–3.

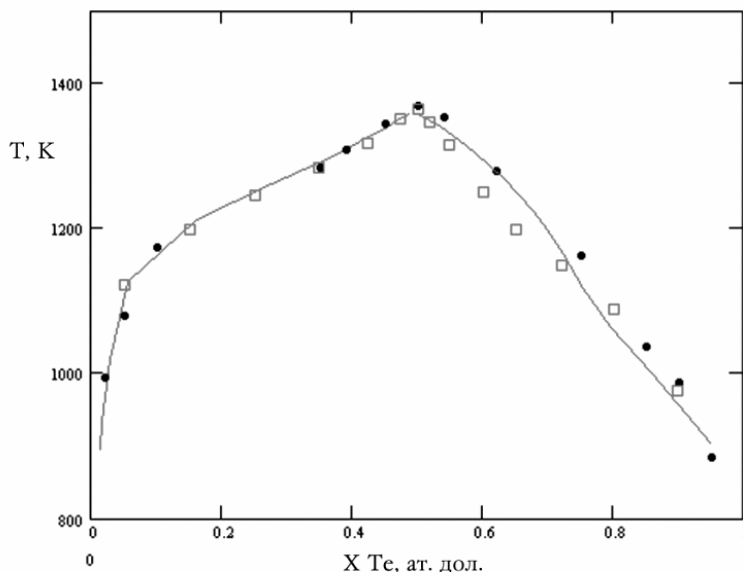


Рис.1. Ліквідус системи кадмій–телур.

Експериментальні результати: * – [10], • – зняті з рис. роботи [2]

Якщо представлені фрагменти лінії рівноваги температура–тиск за своєю формою незначно відрізняються від відповідних даних для телуриду ртуті, то ліквідус системи Cd–Te характеризується більш складною формою в порівнянні з розглянутим у [1] випадком. Дійсно, для ліквідусу системи, що аналізується, спостерігається наявність сильно вираженого сингулярного максимуму при температурах, близьких до температури плавлення матеріалу, існують специфічні області, де лінія ліквідусу має точки перегинів стосовно координатної осі складу (це інтервали температур 1250–1300 К в збагаченій кадмієм ділянці діаграми і діапазон 1150–1200 К для збагаченої телуром частини діаграми). Відзначимо, що таких ділянок ліквідусу не спостерігається в системі Hg–Te [1–4]. Очевидно, зазначені особливості ліквідусу

системи варто розглядати як прояв більш складної термодинамічної будови розплаву в порівнянні з випадком системи $Hg - Te$ [1–3]. Зазначені особливості повинні знайти своє відображення, у першу чергу, у більш складному асоціативному складі розплаву системи $Cd - Te$ у рамках моделі поліасоційованих розчинів і використовуватися при розрахунку положень характеристичних ліній рівноваг. Такий висновок випливає з відзначеного нами раніше факту, що форма розрахункового ліквідусу системи визначається в більшому ступені складом асоціатів і в меншому ступені залежить від величин констант їх дисоціації [1, 7].

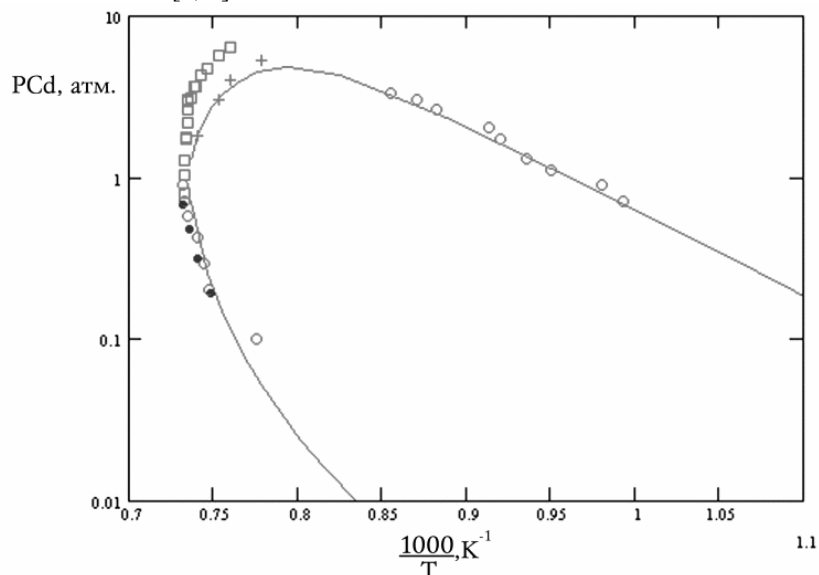


Рис.2. Залежність парціального тиску кадмію від температури уздовж лінії трифазної рівноваги в системі $Cd-Te$. Експериментальні результати:

• $-[9]$, $o - [2]$, $+ - [11]$, $* - [10]$

Відповідно до теорії асоційованих розчинів з декількома комплексами різного складу в рідкій фазі взаємозв'язок між загальною (валовою) концентрацією компонента і вмістом її утворюючих комплексів складу Cd_pTe_q у системі $Cd - Te$ мають вигляд [1]:

$$\begin{aligned} X_{Cd}G - \sum_{p=0} \sum_{q=0} p x_{Cd_pTe_q} &= 0; \\ X_{Te}G - \sum_{p=0} \sum_{q=0} q x_{Cd_pTe_q} &= 0; \\ G &= 1 + \sum_{p=0} \sum_{q=0} (p + q - 1) x_{Cd_pTe_q}, \end{aligned} \tag{1}$$

де X_{Cd} , X_{Te} – атомні долі кадмію і телуру в розплаві; $x_{Cd_pTe_q}$ – мол. долі комплексів складу Cd_pTe_q у рідкій фазі. Індекси p і q змінюються від $p = 0$, $q = 1$ і $q = 0$, $p = 1$, що відповідає телуру, і найбільш простим комплексам Te_2 ($p = 0$, $q = 2$) і $CdTe$ ($p = 1$, $q = 1$), і далі відповідають зростаючій складності складів асоціатів. Концентрації асоціатів пов'язані з концентрацією їх утворюючих вільних елементів вільним кадмію, рівняннями закону діючих мас:

$$\frac{x_{Cd}^p x_{Te}^q}{x_{Cd_pTe_q}} = K_{pq}(T), \tag{2}$$

де K_{pq} – константа дисоціації комплексу Cd_pTe_q .

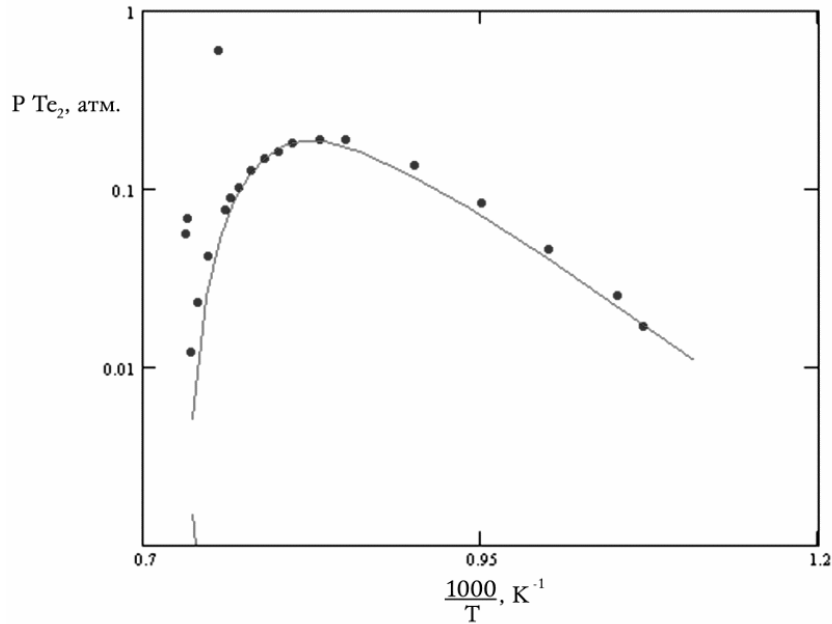


Рис. 3. Залежність парціального тиску телуру від температури уздовж лінії трифазної рівноваги в системі Cd–Te. Експериментальні результати • – [9]

У наближенні ідеального розчину асоціатів парціальні тиски телуру і кадмію над розплавом розраховуються відповідно до закону Рауля-Генрі. Цей закон, записаний стосовно концентрацій вільних атомів ртуті, атомарного і двоатомного телуру в рідкій фазі, має вигляд:

$$\begin{aligned} p_{Cd} &= x_{Cd} p_{Cd}^0(T); \\ p_{Te} &= (x_{Te}^2 + x_{Te_2}) p_{Te_2}^0(T), \end{aligned} \tag{3}$$

де p_{Cd}^0 і $p_{Te_2}^0$ – тиск насичення кадмію і двоатомного телуру при заданій температурі. У наведених формулах, як і раніше [1], передбачається, що пов'язані в рідкофазні асоціати атоми кадмію та телуру не впливають на загальний тиск газу в системі. Остання з формул враховує спільний внесок у загальний тиск телуру як атомарної, так і двоатомної його форми в розплаві.

Дані по тиску насиченої пари кадмію і двоатомного телуру при високих температурах були запозичені з роботи [2]:

$$\begin{aligned} \lg p_{Cd}^0 \text{ (атм)} &= -\frac{5317}{T} + 5,119; T > 594K; \\ \lg p_{Te_2}^0 \text{ (атм)} &= -\frac{5960,2}{T} + 4,7191; T > 723K. \end{aligned}$$

Вирази (2), (3) записані через концентрації відповідних компонентів розплаву, тобто в них відображено відмічену нами раніше в [1, 6, 7] властивість, що розплав асоціатів в системах A^2B^6 є ідеальним.

Для повного опису $P-T-X$ рівноваг в двокомпонентній системі вирази (1)–(3) доповнюються рівнянням рівноваги кристал–розплав. Згідно з [4, 5, 8] ці вирази мають вигляд:

$$\Delta S^F (T^F - T) + RT \ln \frac{x_{Cd} x_{Te}}{x_{Cd}^{sl} x_{Te}^{sl}} = 0, \tag{4}$$

де T^F , ΔS^F – температура й ентропія плавлення $Cd - Te$. Індекс sl відноситься до рідкої фази стехіометричного складу.

У наведеному виразі в описі рівноваги розплав–кристал перевага віддана, як і в [1], найпростішій квазіхімічній реакції кристалізації виду: $(Cd)_L + (Te)_L = (CdTe)_S$.

Відповідно до виконаних нами в роботі [1] оцінок, вплив розходження теплоємностей контактуючих рідкої та твердої фаз вносить погрішності в розрахунках положення ліквідусу менш 3K. Тому на даному етапі розрахунків, як і у випадку системи $Hg - Te$, розходженням теплоємностей в аналізі зневажали. Тому в формулах (4) компонента, пов'язана з різницею теплоємностей контактуючих фаз, відсутня.

Як вихідні параметри при розрахунках ліній $P-T-X$ рівноваги в розрахунках приймалося для температури й ентропії плавлення сполуки $CdTe$ значення: $T^F = 1365K$, $\Delta S^F = 9.25$ е.о. [2, 3]

Теоретичний пошук складів асоціатів, що в найбільшій кількості існують у рідкій фазі, здійснювався із застосуванням зазначених в [1] основних закономірностей поведінки рішень рівнянь гетерофазної рівноваги, що відповідає моделі поліасоційованих розчинів. Ця процедура починалася, як і в роботі [1], з обробки даних по фазових рівновагах у збагаченої металом частини діаграми стану. Складна форма ліквідусу системи з наявністю точки перегину в цій області діаграми не може бути описана монотонно зростаючою залежністю константи дисоціації найпростішого комплексу $CdTe$ від температури. Для досягнення задовільного опису лінії ліквідусу в цьому діапазоні потрібен облік наявності в розплаві комплексу більш складного складу. Найбільш ймовірним кандидатом для цього випадку є асоціат Cd_2Te . Дійсно, тільки асоціат з високим атомарним вмістом розчинника може бути присутнім у розплаві у великій кількості і, отже, істотно впливати на положення розрахункових ліній рівноваги. Впливаючи з відзначеного нами раніше принципу про зростання концентрації комплексів складного складу при зниженні температури в системі [1], поява багатоатомного комплексу Cd_2Te в значній концентрації нами була зафіксована в розплаві при низьких температурах. Згідно з отриманими даними, виявилось цілком достатнім для задовільного опису ліквідусу системи прийняти для утворення комплексу $CdTe$ наступну залежність константи дисоціації від температури $K(CdTe) = \exp(64.53 - 1.946 \cdot 10^5 / T + 1.34 \cdot 10^7 / T^2)$. При цьому константа дисоціації комплексу Cd_2Te виявилася незалежною від температури і її значення склало $K(Cd_2Te) = 0.015$. Зазначений складний комплекс впливав на хід лінії рівноваги при температурах нижче $1100K$ і його концентрація ставала дуже незначною при подальшому підвищенні температури.

Необхідно відзначити, що при пошуку функціональних залежностей констант дисоціації від температури відбувалося відповідне корегування і концентрацій комплексів у рідкій фазі стехіометричного складу, тобто параметрів X^{St} рівняння (4). Останні величини повинні забезпечувати не тільки необхідний хід лінії ліквідусу системи, але й описувати тиск компонентів газової фази при температурі плавлення матеріалу. Задовольняючим цим вимогам значення X^{St} мали значення $X_{Cd}^{St} = 0,0463$ мол. дол. і $X_{Te}^{St} = 0.04351$ мол. дол. Ці дані отримані при спільному розв'язуванні рівнянь рівноваги розплав–газ (3) і умов балансу компонентів розплаву, коли склад рідкої фази в рівняннях (1) відповідає стехіометричному ($X_{Cd}^{St} = X_{Te}^{St} = 0.5$ ат. дол.).

Принципові труднощі стали виникати при спробах описати P – T – X рівноваги в збагаченій телуrom частині діаграми стану. Необхідно відразу відзначити, що з подібною ситуацією ми зіткнулися і при опису фазових рівноваг у системі Hg – Te [1] при температурах близьких до температури плавлення сполуки, тобто при концентрації телуру в розплаві X_{Te} на рівні 0.5 – 0.65 ат. дол. Саме в цій температурно-концентраційній частині діаграми спостерігалася найгірша відповідність теорії експериментам. Обмеження теоретичної моделі у цьому випадку пов'язувались з необхідністю забезпечення високого тиску телуру над розплавом, що досягається високим ступенем дисоціації рідкої фази, з одночасною вимогою наявності досить різкого ходу ліквідусу при цих умовах. Останнє, навпаки, припускало збільшення ступеня асоціації розплаву. У роботі [1] це протиріччя розв'язувалося застосуванням у розрахунках досить різко зростаючої з температурою константи дисоціації комплексу $HgTe_2$. Спроба описати лінію ліквідусу в цьому інтервалі температур у системі Cd – Te за допомогою підходу роботи [1] і набору асоціатів виду Te_2 , $CdTe$ і $CdTe_2$ не привела до бажаних результатів. На кривій ліквідусу при задовільному описі P – T рівноваг у найбільш критичному інтервалі температур спостерігався явно виражений екстремум. Спроба корегування інших констант дисоціації в моделі поліасоційованих розчинів не приводила до істотного поліпшення розрахунків експерименту. Єдиний вихід з ситуації, що складається та не суперечить фізичній основі моделі асоційованої рідкої фази, зв'язувався з введенням у розгляд ще одного рідкофазного комплексу. Цей асоціат повинний забезпечити різкість спаду лінії ліквідусу при складах розплаву, близьких до екіатомного, зберігаючи при цьому необхідний тиск компонентів у системі. Відзначимо, що саме більш високий ступінь асоціації рідкої фази є атрибутом появи різкого максимуму на лінії ліквідусу систем при температурах, близьких до температури плавлення [5].

Цим умовам відповідає комплекс Cd_2Te_3 . Склад такого асоціату за співвідношенням атомів у рідкофазній молекулі на один атом кадмію має вигляд $CdTe_{1.5}$. Тому його появу в розплаві в максимальній концентрації варто очікувати саме поблизу екіатомного складу рідкої фази, тобто в розглядуваному концентраційному інтервалі діаграми стану. Висловлені розуміння знайшли своє підтвердження у виконаних розрахунках, якщо ліквідус і тиск парів компонентів розраховувалися з урахуванням наявності в розплаві асоціатів Te_2 , $CdTe$, Cd_2Te_3 і $CdTe_2$. Так, на рис. 1–3 наведені

результати розрахунків ліквідусу і парціальних тисків телуру і кадмію уздовж лінії $P-T-X$ рівноваги в системі. Найкраща відповідність розрахунків експерименту спостерігалася при використанні наступних термодинамічних функцій дисоціації розплаву від температури:

$$K(Cd_2Te) = \exp(7.659 - 4.319 \cdot 10^4 / T + 2.194 \cdot 10^7 / T^2);$$

$$K(Cd_2Te) = 3.7 \exp(-5419 / T); K(Te_2) = 5.$$

Згідно з даними рис. 1–3 можна стверджувати, що знайдений набір термодинамічних функцій і сама модель поліасоціативних розчинів, у цілому, забезпечує гарну відповідність теорії експерименту. Розбіжність розрахунків та експериментів, що спостерігається при цьому, не перевищує $10 - 15 K$, що цілком прийнятно для термодинамічного аналізу.

Необхідно особливо відзначити, що знайдена температурна залежність параметра $K(Cd_2Te_3)$ усе-таки зі зниженням температури від точки плавлення сполуки має тенденцію до зменшення. Такий результат відповідає фізичним принципам моделі про зростання тенденції рідкої фази до комплексоутворення при зниженні температури. У той же час при температурах нижче $1000K$ надана функціональна залежність починає зростати. Однак такий температурний хід розглянутої функції не суперечить загальній закономірності утворення комплексів у рідкій фазі, що більш докладно обговорювалося в [1]. Дійсно, зі зниженням температури, починаючи від $1000K$, на форму ліквідусу починає істотно впливати асоціат складу $CdTe_2$, концентрація якого істотно зростає в міру наближення до телурового кута діаграми стану. Подібна конкурентна взаємодія між асоціатами при зниженні температури спостерігалась і в роботі [1], при аналізі ліквідусу в збагаченій металом частині діаграми стану системи $Hg-Te$. Задовільна відповідність розрахунків експерименту для цього матеріалу спостерігалась, коли константа дисоціації двоатомного комплексу $HgTe$ зростала зі зниженням температури, у той час як константа $K(HgTe_2)$ зменшувалася. Такий вид температурних залежностей констант дисоціації комплексів забезпечував загальне зростання багатоатомних асоціатів $Hg-Te_2$ із зниженням температури при зменшенні вмісту простого комплексу $HgTe$.

Рішення задачі за досягненням задовільної відповідності теорії експерименту можливо і з використанням більш складних апроксимуючих функцій для температурної залежності константи дисоціації комплексу $CdTe_2$. Така спроба була здійснена в теперішній роботі. Однак отримана залежність виявилася складною, з наявністю явного екстремуму на своїй температурній залежності. З огляду на те, що на практиці найбільш широко використовується функціональна залежність саме використаного в роботі виду, і, впливаючи за шляхом збереження послідовності моделі поліасоціатованих розчинів, у роботі було прийняте рішення про введення в розгляд ще одного комплексу, а саме Cd_2Te_3 .

На рис. 4 надані розрахункові залежності концентрацій комплексів у розплаві уздовж лінії ліквідусу системи $Cd-Te$. У рамках обраного наближення для розглянутих в аналізі рідкофазових комплексів основні тенденції зміни їх концентрацій уявляються цілком природними. Як і очікувалось, найбільш складна картина взаємодії асоціатів спостерігається в збагаченій телуром частині діаграми стану. Саме тут починають у значній концентрації з'являтися комплекси Te_2 , Cd_2Te_3 і $CdTe_2$. При цьому, якщо концентрація двоатомного комплексу телуру починає позначатися на формі ліній ліквідусу при $X_{Te} > 0,5$, монотонно збільшуючи свою частку в рідкій фазі, то аналогічна концентраційна залежність для комплексів $CdTe$, Cd_2Te_3 , $CdTe_2$ має екстремальний характер (рис. 4). Як і очікувалось, валовий склад рідкої фази, що відповідає максимальним концентраціям зазначених комплексів, знаходиться поблизу еківатомного складу розплаву. Відзначимо, що навіть у присутності асоціатів Te_2 , Cd_2Te_3 , Cd_2Te і $CdTe_2$ найбільш численним комплексом у розплаві є $CdTe$, і саме він визначає основні параметри ліній фазових рівноваг в системі. У той же час з рис. 4 впливає і те, що присутність тільки комплексу $CdTe$ не зможе забезпечити асиметрію ліквідусу в збагаченій металом і металоїдним компонентом частині діаграми стану відносно еківатомного складу. Тому облік в аналізі присутності складних асоціатів у рідкій фазі в рамках даної моделі необхідний.

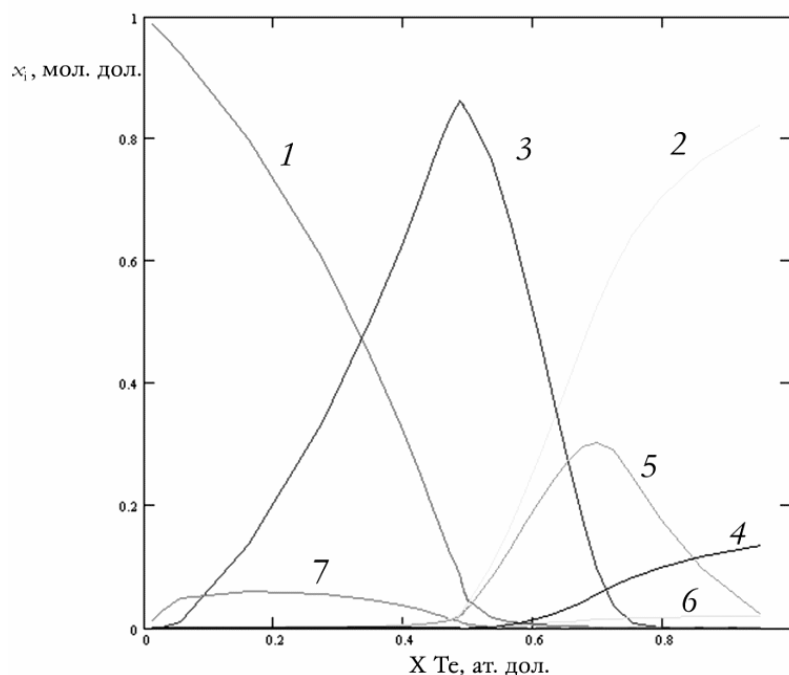


Рис. 4. Залежність концентрації комплексів у розплаві від загального вмісту телуру в рідкій фазі уздовж лінії ліквідусу системи $Cd-Te$:
 1. – Cd ; 2. – Te ; 3. – $CdTe$; 4. – Te_2 ; 5. – Cd_2Te_3 ;
 6. – $CdTe_2$; 7. – Cd_2Te

У роботі здійснювалися спроби збільшити вірогідність опису $P-T-X$ рівноваг за рахунок більш коректного вибору функціональних залежностей констант дисоціації. Однак виявилось, що навіть при їх істотній варіації значно змінити хід $P-T-X$ залежності не вдається. Цей факт свідчить про істотну стійкість моделі до вибору параметрів, що є позитивним фактом. У той же час для подальшого збільшення вірогідності опису, очевидно, потрібен чи істотний перегляд асоціативного складу розплаву, чи ж застосування інших засобів.

Таким чином, у дійсній роботі кількісно доведена застосовність моделі поліасоціативних розчинів до опису фазових рівноваг у напівпровідниковій системі $Cd-Te$. Знайдено склад та параметри комплексоутворення в рідкій фазі $Cd-Te$ і створена теоретична основа для теоретичної побудови характеристичних ліній $P-T-X$ рівноваг у трикомпонентній системі $Cd-Hg-Te$.

Автор дякує д.ф.-м.н., проф. Москвіну П.П. за консультації із застосування теорії асоційованих розчинів до опису фазових рівноваг.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Руденький А.О. Термодинаміка фазових рівноваг у системі ртуть–телур // Вісник ЖІТІ. – 2001.
2. Tse Tung, Ching-Hua Su, Pok-Kai Liao, Brebrick R.F. Measurement and Analysis of the Phase Diagram and Thermodynamic Properties In the $Hg - Cd - Te$ system. J. Vac.Sci.Technol., V. 21. – № 1. – 1982. – P. 117–124.
3. Brebrick R.F. Thermodynamic Modeling of the $Hg - Cd - Te$ and $Hg - Zn - Te$ Systems. J. Crystal Growth, V.86. – 1988. – P. 39–48.
4. Jordan A.S. Theory of Regular Associated Solutions Applied to the Liquidus Curves of the $Zn - Te$ and $Cd - Te$ Systems. Metal.Transactions, V.1. – 1970. – P. 239–249.
5. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. – М.: Металлургия, 1980. – 560 С.
6. Кузнецов В.В., Миронов К.Е., Москвин П.П. Полиассоциативная термодинамическая модель для построения Р–Т–Х диаграмм халькогенидов. IV Всесоюзн.конф. "Термодинамика и материаловедение полупроводников". – М. МИЭТ, 1989. – Т. 2. – С. 395.
7. Zhovnir G.I. Rashkovetsky L.V., Kavertsev S.V., Moskvina P.P. Calculation of the phase equilibrium in A^2B^6 systems in approximation of the Ideal Associated Solution in the Liquid Phase. V Internat. Confer. Material Science & Material Properties for Infrared Optoelectronics, 22–24 May, 2000, Kyiv, abst. – P. 119.
8. Кейси Х., Паниш М. Лазеры на гетероструктурах. Т.2. Материалы и рабочие характеристики. – М.: Мир, 1981. – 364 С.
9. Brebrick R.F. Partial pressures in the $Cd - Te$ and $Zn - Te$ systems. J. Electrochem. Soc. V118. – 1971. – P. 2014–2020.
10. Lorenz M.R. Phase equilibria in the system $Cd - Te$. J. Phys. Chem. Solids. V. 23. – 1962. – P. 939–947.
11. De Nobel D. Philips Res. Rep. V.14. – 1959. – P. 488.

РУДЕНЬКИЙ Андрій Олександрович – здобувач наукового ступеня кандидата наук Житомирського інженерно-технологічного інституту.

Наукові інтереси:

- моделювання технологічних процесів отримання багатокомпонентних напівпровідникових кристалів та шарів;
- напівпровідникові оптоелектронні прилади на базі багатокомпонентних напівпровідникових твердих розчинів.

Подано 17.09.2001

Руденький А.О. Термодинамічна будова розплаву телурида кадмію і р-т-х діаграма стану системи $Cd - Te$

Руденький А.А. Термодинамическое строение расплава теллурида кадмия и Р-Т-Х диаграмма состояния систем Cd-Te. Висник ЖИТИ,

Rudenyk A.O. Thermodynamic of $CdTe$ solution & $P - T - X$ phases diagram of Cd-Te system

УДК 621.315:548.52:541.123

Термодинамическое строение расплава теллурида кадмия и Р-Т-Х диаграмма состояния систем Cd-Te / А.А. Руденький

В рамках теории ассоциированных растворов с несколькими комплексами разного состава в жидкой фазе проанализированы фазовые равновесия в системе $Cd - Te$. Показано, что преобладающими комплексами в жидкой фазе являются ассоциаты $CdTe$, Cd_2Te_3 , $CdTe_2$ и Te_2 . Найдены параметры комплексообразования в расплаве. Достигнуто удовлетворительное соответствие расчетов эксперименту по $P - T - X$ равновесиям в системе. Доказана применимость модели ассоциированных растворов к описанию $P - T - X$ равновесий в системе $Cd - Te$.

УДК 621.315:548.52:541.123

Thermodynamic of $CdTe$ solution & $P - T - X$ phases diagram of Cd-Te system / A.O. Rudenyk

According to the theory of associated solution with several complexes of different composition in liquid the phase equilibrium in the system $Cd - Te$ was analysed. It was shown, that the main complexes in melt are $CdTe$, Cd_2Te_3 , $CdTe_2$ & Te_2 . The parameters of complexes formation was determined. Good agreement between the experimental results and the theory was achieved.