

© 2013 Канак А.І., Копач О.В., Левчук Є.В., Фочук П.М.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ ДИФЕРЕНЦІЙНО-ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ ВПЛИВУ ТИСКУ ПАРИ Cd НА ПАРАМЕТРИ ТОПЛЕННЯ ТА КРИСТАЛІЗАЦІЇ CdTe

Проведено дослідження параметрів фазових переходів стехіометричного CdTe під контрольованим тиском пари Cd на спеціально сконструйованій автоматизованій прецизійній установці диференційно-термічного аналізу. Досліджено вплив тиску пари Cd на процеси плавлення та кристалізації CdTe. Встановлено вплив тиску пари Cd на параметри додаткових ендотермічних ефектів під час топлення CdTe. Зокрема, при тиску пари Cd ~ 5 атм. додаткові ендотермічні ефекти вже не проявляються, що свідчить про зміну механізму топлення CdTe. Отримані дані порівняно з літературними даними з метою уточнення розміщень ліній трифазних рівноваг на проєкціях P-T-X-діаграми стану CdTe.

Ключові слова: диференційно-термічний аналіз, CdTe, тиск пари Cd, P-T-X-діаграма стану.

Вступ

Уже тривалий час чимраз більшу увагу привертають дослідження напівпровідникових матеріалів з метою виробництва на їх основі детекторів іонізуючого випромінювання, а також створення оптичних елементів, зокрема телурид кадмію. Досягнуто значного прогресу в технології вирощування високоомних кристалів, в розумінні властивостей цього матеріалу та виготовленні самих детекторів. На даний час найбільш продуктивним методом одержання об'ємного напівпровідникового матеріалу є вирощування його із розплаву або розчину-розплаву. Тому знання фазової діаграми систем напівпровідників важливе для розробки та вдосконалення техніки вирощування сполук із рідкої фази. Для поліпшення кристалографічних якостей кристалів CdTe та технології вирощування потрібно чітко розуміти суть процесів, які відбуваються при його фазових переходах, основну інформацію про які дають T-X- та P-T-X-діаграми системи Cd-Te. Однак вони не дають інформації про безпосередній перебіг процесів топлення та кристалізації CdTe, особливо беручи до уваги дані про неізотермічність фазових переходів між конденсованими фазами напівпровідників [1–2], що проявляється у ефекті післяплавлення. Сама P-T-X-діаграма стану останнім часом стала предметом перегляду в працях [2–3] з використанням більш сучасного обладнання. Крім того, дослідження P-T-X-діаграми системи Cd-Te показують, що тиск пари компонента має значний вплив на перебіг цих процесів і, контролюючи величину тиску пари компонента, можна впливати на протікання фазових переходів [4]. Тому прецизійне

дослідження систем розплавів напівпровідників методом ДТА під контрольованим тиском пари компонента викликає як практичний, так і теоретичний інтерес. Метою нашої роботи було дослідити вплив тиску пари Cd на процес топлення та кристалізації стехіометричного CdTe; порівняти отримані методом ДТА дані з літературними даними, отриманими в результаті непрямих досліджень [6–8], що були використані для побудови P-T-X-діаграми системи Cd-Te.

Методологічна частина

Дослідження проводилися на сконструйованій на кафедрі неорганічної хімії автоматизованій прецизійній установці диференційно-термічного аналізу (ДТА) (рис.1), яка дозволяє досліджувати параметри фазових переходів залежно від тиску пари компонента.

У пічному блоці на просту терморпару встановлювалася ампула зі зразком, на диференційну - з еталоном. Верхній та нижній отвори печі закривались теплоізоляторами через отвори, в яких проходили регулююча терморпара зони компонента з вимірюючою терморпарою температури компонента і проста та диференційна терморпари відповідно. Ампули зі зразком та еталоном у печі фіксувалися за допомогою кварцового штатива. Перший нагрів проводився від кімнатних температур, а решта нагрівів (термоциклювання 2–3 рази) – у робочому діапазоні температур (800–1150 °C), де ампули нагрівалися й охолоджувалися із заданою швидкістю, ставилися на ізотермічну витримку відповідно до заведених для зони зразка та зони компонента температурних програм.

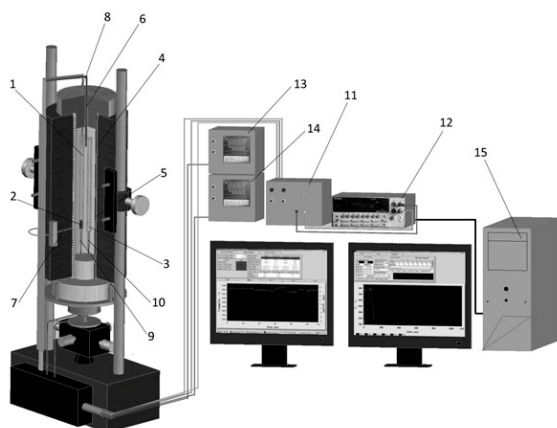


Рис. 1. Схема установки ДТА під контролем тиску пари компонента:

- 1 – ампула зі зразком; 2 – зразок; 3 – ампула з сталом; 4 – зона печі, для регулювання тиску пари компонента; 5 – зона печі, для регулювання температури зразка; 6,7 – термопари для регулювання температури зон печі;
- 8 – вимірювальна термопара температури компонента; 9 – проста термопара;
- 10 – диференційна термопара; 11 – комутатор (сканер) сигналів; 12 – вольтметр універсальний цифровий Keithley 2000; 13, 14 – терморегулятор прецизійний програмний Maxtermo MC2738;
- 15 – комп'ютер

Під час вимірювань спочатку встановлювалася стала задана температура верхньої зони пічного блока, задаючи цим конкретне стале значення тиску пари компонента в ампулі, а потім зі швидкістю 5 К/хв нагрівалась та охолоджувалась нижня зона пічного блока. Отже, процеси топлення та кристалізації відбувались за сталого значення тиску пари компонента. Тривалість усієї температурної програми складала близько 9 годин.

Вимірювання проводилися в межах значення тиску пари Cd від 1,5 до 8 атм. Нижня межа зумовлена тим, що при температурі топлення CdTe власне значення тиску пари Cd близьке до 1,5 атм. Тому при створенні менших додаткових тисків пари Cd відбувається сублимація зразка та кристалізація його на стінках ампули, що призвело до її непридатності для подальшого застосування. Верхня ж межа зумовлена міцністю стінок ампули та максимальним тиском, який вони могли витримати.

Для виключення похибок установки термопари попередньо калібрувалися по високочистих Au та Ag. У випадку відхилень робочих значень температур фазових

переходів вказаних речовин від табличних визначався кореляційний множник:

$$K_{кор.} = \frac{T_{табл.}}{T_{роб.}}$$

де $K_{кор.}$ – кореляційний множник; $T_{роб.}$ – робоче значення температури ефекту; $T_{табл.}$ – табличне значення температури ефекту. Після визначення кореляційного множника будувалася залежність $K_{кор.} = f(T_{роб.})$, визначалась математична формула цієї залежності (як правило, це поліноміальна залежність) і коефіцієнти залежності заносились у програму знімання.

Отримані термограми оброблялись за допомогою спеціально створеного на кафедрі програмного забезпечення. Всі дані зводились у таблиці. Методом статистичної обробки даних визначалося середньоквадратичне відхилення та довірчий інтервал отриманих результатів із довірчою ймовірністю 95 %.

Обговорення результатів

Порівнюючи одержані результати вимірювань з даними, отриманими на нашій кафедрі при проведенні ДТА в умовах мінімізованої ампули [9], де спостерігається практично ідентичність температур фазових переходів довідковим даним, ми бачимо, що тиск пари компонента, створений в ампулі, має безпосередній вплив на параметри фазових переходів. Зокрема, при тиску пари Cd у дві атмосфери (рис. 2) зафіксовано підвищення температури топлення CdTe до ~1110 °C у порівнянні з 1093 °C в умовах мінімізованої ампули. Це можна пояснити тим, що тиск пари Cd у цьому інтервалі (1,5–2 атм) в ампулі запобігає переходу атомів Cd із кристалічної структури CdTe в пароподібну фазу, під час якого порушується система

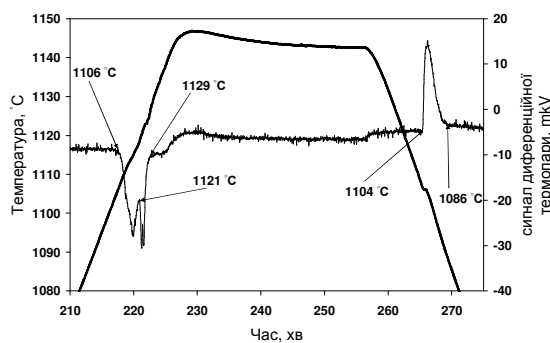


Рис. 2. Термограма топлення та кристалізації CdTe при $p_{Cd} = 2$ атм. $T_{випр.} = 1126$ °C. Має місце "гаряча" кристалізація розплаву CdTe ($T_{крисст.} > T_{топл.}$)

зв'язків у кристалі, що призводить до легшого її руйнування при високих температурах. Таким чином, підвищений тиск пари Cd послаблює процес сублімації Cd із кристала CdTe, що приводить до зменшення його дефектності, а отже, і вищої температури топлення.

На отриманій термограмі чітко видно додатковий ендотермічний ефект (ДЕЕ) під час топлення CdTe, що свідчить про кластерний механізм топлення сполуки в обох випадках. При найменшому перегріві розплаву (1126 °C) спостерігається його негативне переохолодження, тобто відбувається кристалізація «гарячих» кристалів, що пояснюється збереженням кластерів, які утворилися і слугують центрами кристалізації у розплаві. При збільшенні перегріву бачимо, що з'являється поступове переохолодження розплаву (2–3 °C) (рис. 3), що, ймовірно, пояснюється зміною механізму фрагментації кластерів на їх розчинення, в результаті чого кластери стають меншим за критичні розміри центрів кристалізації і кристалізація розплаву відбувається з переохолодженням.

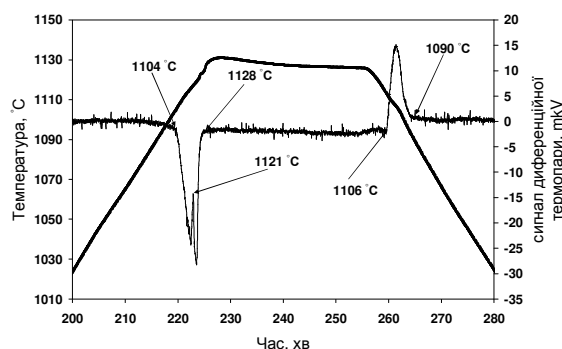
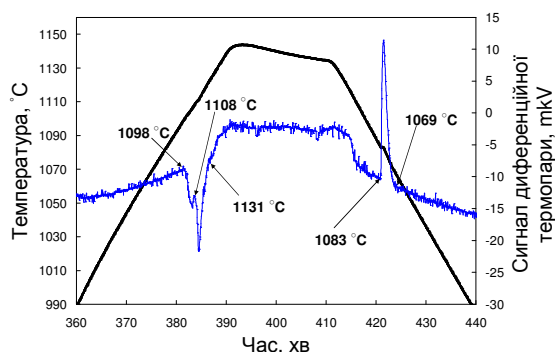
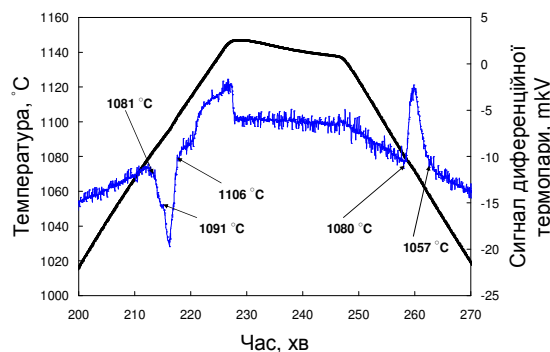


Рис. 3. Термограма топлення та кристалізації CdTe при $p_{Cd}=2$ атм. $T_{витр.}=1143^{\circ}C$. Має місце невелике переохолодження при кристалізації розплаву CdTe ($T_{крисст.} < T_{топл.}$)

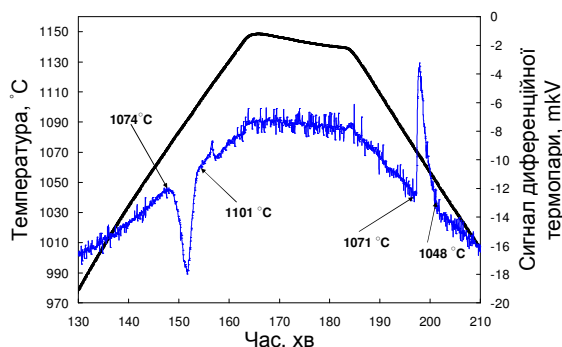
Крім того, із підвищенням тиску пари Cd до більше 5 атм. при топленні CdTe не проявляються ДЕЕ. На рис. 4 наведені ДТА – термограми, зняті при різних тисках пари Cd. Бачимо, що при зростанні тиску пари Cd тенденція до появи ДЕЕ зникає. Це може бути пов'язано зі зміною механізму топлення CdTe під безпосереднім впливом тиску пари Cd. За високих тисків при топленні, зв'язки в кристалічній ґратці CdTe руйнуються під впливом



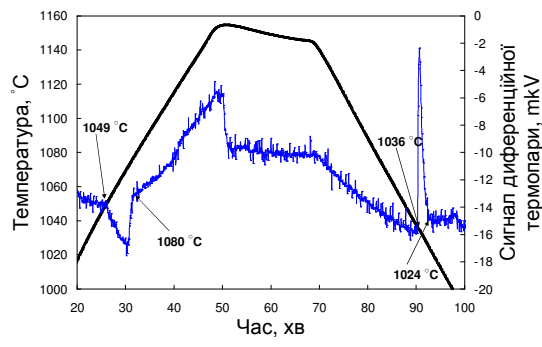
а) тиск пари Cd 3,26 атм.



б) тиск пари Cd 4,76 атм.



в) тиск пари Cd 5,26 атм.



г) тиск пари Cd 7,82 атм.

Рис. 4. ДТА-термограми, зняті за різних тисків пари Cd. Температура витримки $\approx 1145^{\circ}C$: а–б – ДЕЕ наявний, в–г – ДЕЕ відсутній

двох чинників, а саме високої температури та впровадження в міжвузля атомів Cd із пароподібної фази. Імовірно, при топленні CdTe в умовах надлишкового тиску пари Cd не утворюються відносно великі кластери на основі Te, подальше топлення яких і призводило б до виникнення ДЕЕ на термограмах. Це припущення також підтверджується тим, що при тисках пари Cd приблизно 7–8 атм. ефекти топлення на термограмах фіксуються нечітко, а згин базової лінії, за яким визначалась температура топлення, стає дуже плавним, що призводить до утруднення визначення температури топлення CdTe.

Для порівняння отриманих під час виконання роботи результатів із результатами інших авторів [6–8] на рис. 5 подано узагальнені результати на P–T-проекції P–T–X-діаграми системи Cd–Te. На наведеному графіку видно, що точки лінії трифазної рівноваги на P–T-проекції отримані нами методом ДТА, зміщені до вищих температур та тисків у порівнянні з даними вищезгаданих авторів, що були отримані не прямими методами вимірювань і можуть мати значну похибку. З огляду на це, з'являється можливість до перегляду побудови P–T–X-діаграми системи Cd–Te з більш точним визначенням положення її ліній фазових рівноваг.

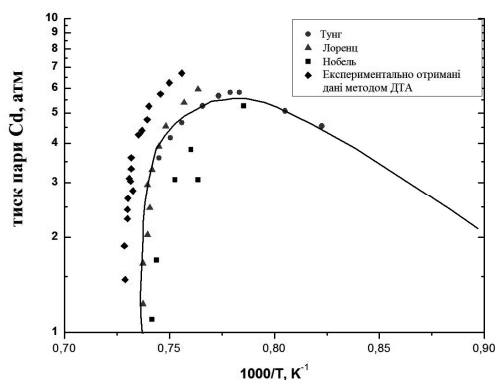


Рис. 5. P–T-проекція P–T–X-діаграми системи Cd–Te відповідно до даних, отриманих різними авторами, та з наведеними експериментально отриманими в роботі даними

Висновки:

1. Методом ДТА досліджено закономірності топлення та кристалізації CdTe в умовах контрольованого тиску пари Cd, що дозволило підтвердити теорію про неізотермічність фазових переходів тверде – рідке в CdTe.

2. Зафіксовано підвищення температури топлення CdTe під тиском пари Cd у 2 атм., що пояснюється зменшенням його дефектності внаслідок перешкоджання сублімації Cd зі зразка завдяки додатково створеному його тиску в ампулі.
3. Досліджено вплив тиску пари Cd на проявлення додаткових ендотермічних ефектів і показано, що підвищення тиску пари Cd спричинює менш чітке їх проявлення на термограмах, а зростання тиску до 5 атм. призводить до того, що ДЕЕ на піках топлення CdTe не проявляється взагалі. Це свідчить про зміну механізму топлення CdTe під впливом тиску пари Cd.
4. Порівняння отриманих даних із даними, отриманими іншими авторами з непрямих досліджень, показує, що з'являється можливість до перегляду побудови P–T–X-діаграми системи Cd–Te з більш точним визначенням положення її ліній фазових рівноваг, використовуючи метод диференційно-термічного аналізу з чітко контрольованим тиском пари компонента.

Список літератури

1. The correlation between superheating and supercooling in CdTe melts during unseed Bridgman growth / Rudolph P., Muhlberg M., Laasch M., Treser E. // *J. Cryst. Growth.* – 1993. – Vol. 128, № 1 – 4. – P. 571–575.
2. Shcherbak L. Peculiarities of CdTe phasetransitions / Shcherbak L. // *J. Cryst. Growth.* – 1998. – Vol. 184. – P. 1057–1060.
3. Greenberg J. H. Vapor pressure scanning implications of CdTe crystals growth / Greenberg J. H. // *J. Cryst. Growth.* – 1999. – Vol. 197. – P. 406–412.
4. P–T–X-фазовые равновесия в системе Cd–Te / Гринберг Я.Х., Гуськов В.Н., Лазарев, В.Б., Зельвенский М.Я. // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* – 1989. – Т. 21, № 12. – С. 1991–2004.
5. Turkevych I. Differential Thermal Analysis of Supercooling in CdTe / Turkevych I., Franc R., Grill P. [et al] // *Journal of Electronic materials.* – 2003. – Vol. 33, №6. – P. 658–661.
6. Tung T. Measurement and analysis of the phase diagram and thermodynamic properties in the Hg–Cd–Te system / T. Tung [et al] // *Journal of Vacuum Science & Technology.* – 1982. – Vol. 21. – P. 117–115.
7. Lorenz M. R. The solid-vapor equilibrium of

- CdT / Lorenz M. R. // J. Phys. Chem. Solids. – 1962. – Vol. 23 – P. 939.
8. Nobel D. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride / Nobel D. // Phil. Res. Repts. – 1959. – Vol.14. – P. 361–387.
9. Копач О.В. Структурні перетворення в нелегованому та легваному кадмій телуридї поблизу температури топлення : дис. ... к.х.н. : 02.00.01 / Копач Олег Вадимович. – Чернівці, 2003. – 187 с.

Summary

Kanak A., Kopach O., Levchuk E., Fochuk P.

INFLUENCE OF Cd VAPOR PRESSURE ON THE PARAMETERS OF CdTe MELTING AND CRYSTALLIZATION

The parameters of phase transitions of stoichiometric CdTe under controlled Cd vapor pressure on the specially designed differential thermal analysis automated setup have studied. We investigated the influence of the Cd vapor pressure on the CdTe melting and crystallization processes. The influence of Cd vapor pressure on parameters of additional endothermic effects during CdTe melting also was determined. At a Cd vapor pressure ~ 5 atm additional endothermic effects are not observed, indicating the changes in the CdTe melting mechanism. The position of three-phase equilibrium lines on the projections of CdTe P–T–X-phase diagram was improved comparing our experimental data was with the literature one.

Key words: differential thermal analysis, CdTe, Cd vapor pressure, P–T–X-phase diagram.