

© Канак А.І., Копач О.В., Фочук П.М., 2014

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ДИФЕРЕНЦІЙНО-ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ СПЛАВІВ СИСТЕМИ CdTe - Al ($x(\text{Al}) = 2 \div 6$ МОЛ. %)

Підібрано методику синтезу сплавів системи CdTe-Al. Проведено дослідження процесів топлення та кристалізації зразків CdTe+Al із вмістом алюмінію 2, 4 та 6 мол.%. Установлено діапазони температур, при яких відбуваються процеси топлення та кристалізації вказаних сплавів. Досліджено вплив вмісту алюмінію на параметри фазових переходів у досліджуваних зразках.

Ключові слова: диференційно-термічний аналіз, CdTe, Al, температура витримки.

Вступ

Серед напівпровідникових матеріалів широко використовуються сполуки типу A^2B^6 і кадмій телурид зокрема в якості детекторів інфрачервоного випромінювання, рентгєнівського та γ -випромінювання за кімнатної температури, в оптоелектроніці, нелінійній оптиці, як перетворювачі сонячної енергії тощо [1,2]. Часто для виробництва приладів використовується легований CdTe, що дає можливість керувати оптичними й електричними властивостями матеріалу, а використання твердих розчинів на основі CdTe дозволяє задавати величину ширини забороненої зони напівпровідника.

Перспективна для таких цілей система твердих розчинів CdTe-Al. Алюміній може використовуватися для компенсації власних акцепторних дефектів – вакансій кадмію – при одержанні матеріалу з високим опором. Він перспективний для застосування його як легуючої донорної домішки для отримання матеріалу з n-типом провідності та з високим значенням опору [3]. Однак система CdTe-Al на сьогодні практично не досліджена, що, можливо, зумовлено складністю синтезу матеріалу такого типу та активною взаємодією алюмінію з киснем. Крім того, зважаючи на численні дослідження самої системи Cd-Te, все ж продовжуються дискусії, щодо розміщення її ліній солідусу та ліквідусу й уточнення температури топлення CdTe [4,5]. Зважаючи на це, метою нашої роботи було синтезувати сплави CdTe з Al різного складу та дослідити методом диференційно-термічного аналізу їх фазові перетворення при нагріванні/охолодженні в околі температури топлення CdTe, визначити інтервали температур їх топлення та кристалізації. Отримання таких даних важливе для передбачення властивостей та створення

методики синтезу напів-провідникового матеріалу на основі сплавів системи CdTe-Al.

Експериментальна частина

Синтез матеріалу для дослідження, з огляду на легку та швидку взаємодію алюмінію з киснем, проводився у поміщеному у вакуумовану кварцову ампулу графітовому тиглі. Матеріал синтезувався у кількості 500 мг, після чого кількісно переносився до графітованої ампули для вимірювань, яку було вакуумовано та запаяно з мінімізацією вільного об'єму над зразком. Для синтезу брався попередньо синтезований CdTe та металевий Al у відповідній кількості. Спроби синтезу сплаву з простих речовин Cd, Te та Al не увінчалися успіхом через інтенсивну взаємодію компонентів між собою під час проходження екзотермічної реакції, що спричинювало розбризкування розплаву та осідання його на стінках ампули.

Дослідження проводилися на сконструйованій на кафедрі неорганічної хімії автоматизованій прецизійній установці диференційно-термічного аналізу. Вимірювання проводились зі швидкістю нагріву/охолодження $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв.}$ з ізотермічними витримками за різних температур, тривалістю 10, 30 та 60 хв. Для визначення інтервалу температури топлення зразків після ізотермічної витримки здійснювався нагрів до температури $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, при якій весь зразок перебував у розплавленому стані. Після цього він охолоджувався до $800 \text{ }^\circ\text{C}$, і цикл вимірювань повторювався. Кожне вимірювання проводилося три рази.

Обробка отриманих термограм здійснювалась на спеціально створеному на кафедрі неорганічної хімії програмному забезпеченні. Температури топлення та кристалізації визначалися безпосередньо з отриманих термограм за місцем згину базової лінії сигналу

диференційної термопар. Об'ємна частка твердої фази у розплаві (ϕ) визначалась як відношення площі піка топлення після проміжної ізотермічної витримки при нагріві до 1150 °С (S_i) до загальної площі піка топлення при нагріві до температури, за якої процес топлення проходить повністю (S_g). Аналогічно визначалась об'ємна частка рідкої фази у розплаві (λ), що власне є відношенням площі піка кристалізації розплаву після нагріву до температур, при яких топлення зразка ще не проходить до кінця (D_i) до загальної площі піка кристалізації розплаву після нагріву до температури, за якої весь зразок перебуває в розтопленому стані (D_g).

$$\phi = \frac{S_i}{S_g} \times 100\%; \quad \lambda = \frac{D_i}{D_g} \times 100\%.$$

Переохолодження розплаву визначалось як різниця між температурою початку топлення досліджуваного зразка та температурою його кристалізації.

Результати й обговорення

Порівнюючи термограми топлення та кристалізації сплавів системи CdTe - Al, (рис.1, *a-b*) з термограмами топлення/кристалізації чистого CdTe (рис.1, *d*) [6], бачимо більш пологий згин базової лінії диференційного сигналу під час процесу топлення, що характерно для систем з твердими розчинами.

При збільшенні вмісту алюмінію в системі спостерігається збільшення пологості згину лінії. Це утруднює, а за кількості алюмінію 6 мол.% фактично унеможливує визначення чіткої точки початку топлення зразка на термограмі. На термограмах даних трьох складів системи CdTe-Al відсутній додатковий ендотермічний ефект топлення, що зазвичай спостерігається при топленні стехіометричного CdTe (рис. 1. *d*) [7, 8]. З цього можна зробити висновок про відмінність у механізмі топлення, тобто у розриві зв'язків кристалічної ґратки в системах Cd-Te та CdTe-Al.

Цікаве порівняння залежностей вмісту твердої фази в розплаві від температури витримки для трьох зразків (рис. 2).

Із вмістом алюмінію в 2 мол. % бачимо, що графік має S-подібну форму, із двома точками згину, що схоже із ситуацією для чистого CdTe та CdTe з додаванням 2 мол. % Ge чи Sn [8, 9].

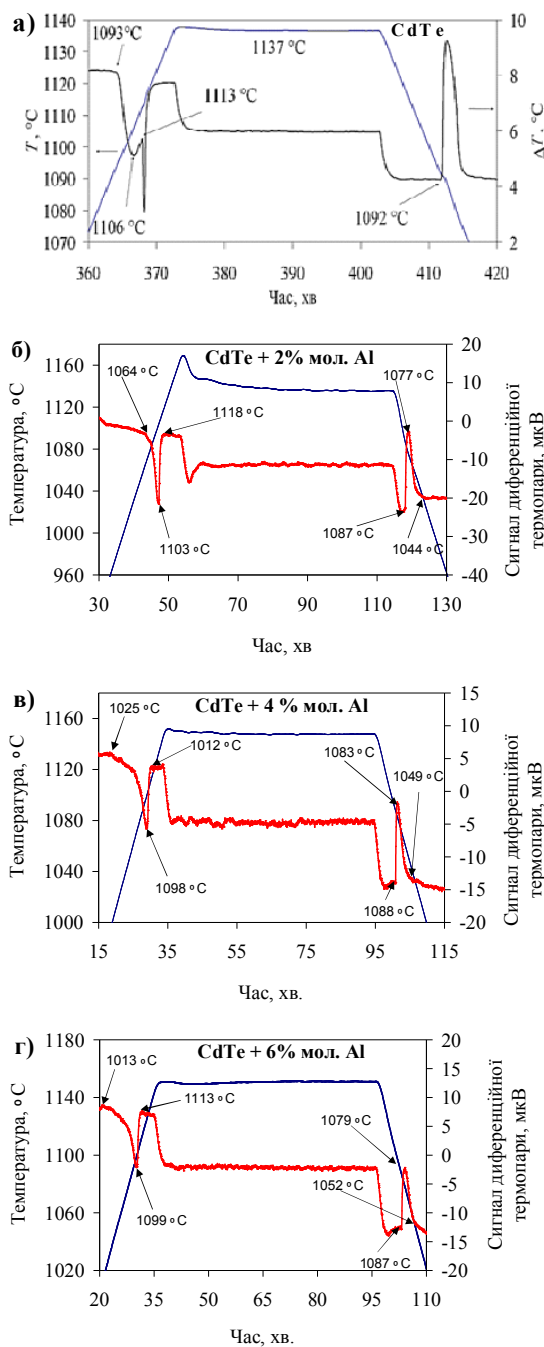


Рис.1. Типові термограми топлення/кристалізації стехіометричного CdTe [6] (а) та сплавів системи CdTe-Al (б-г).

Порівнюючи результати за різної тривалості витримки оцінюємо час, необхідний для встановлення рівноваги тверде-рідке в системі після початку топлення. Початок процесу топлення сплаву спостерігається при 1056 °С, а кінець - при 1100 °С.

Зі збільшенням кількості алюмінію у сплавах до 4 мол. % (рис.2.б.) спостерігається деяке згладження вигинів на графіку, але S-подібна форма зберігається, що також свідчить про зміну механізму топлення

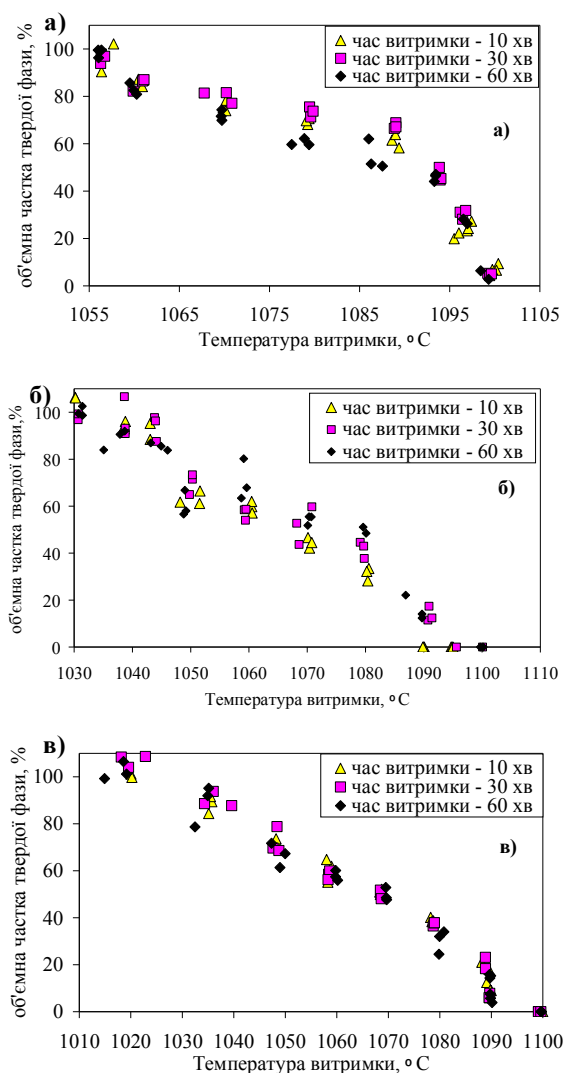


Рис.2. Залежність об'ємної частки твердої фази у розплаві від температури ізотермічної витримки. а) CdTe+2 мол. %Al, б) CdTe+4 мол. % Al, в) CdTe+6 мол. % Al

при підвищенні температури. Між даними, отриманими за різної тривалості ізотермічної витримки, різниці практично не спостерігається, що може свідчити про зміну механізму топлення порівняно зі сплавом з 2 мол. % Al та про можливу зміну структури твердої фази. Початок топлення зразка спостерігається при температурі 1030 °C, а кінець при ~1095 °C. Переходячи від 2 до 4 мол. % алюмінію в системі, відбувається підвищення температурного діапазону топлення.

Для сплаву CdTe + 6 мол. % Al (рис. 2. в.) графік залежності вмісту твердої фази в розплаві від температури ізотермічної витримки практично набуває вигляд прямої лінії з діапазоном топлення від початку при ~1018 °C та з кінцем при ~1090 °C. Цікава

його кінцева ділянка при температурі ізотермічної витримки 1090 °C. Тут спостерігається різкий злам лінії та зменшення до нуля об'ємної частки твердої фази в розплаві, що може свідчити про існування в системі іншої фази з температурою топлення, яка приблизно дорівнює 1090 °C і з розтопленням якої система переходить у рідкий стан. Аналогічна ситуація може спостерігатися й у сплаві з 4 мол. % Al (рис.2.б.), де при 1090 °C з тривалістю ізотермічної витримки 10 хв. об'ємна частка твердої фази також дорівнює нулю. Цікаво, що в сплаві з 2 мол. % Al (рис.2. а.) один зі згинів лінії, що описує експериментальні дані, якраз появляється приблизно при 1090 °C. З цього можна зробити припущення про присутність і тут іншої фази, відносна кількість якої із проходженням процесу топлення збільшується і вона починає відігравати провідну роль у подальшому процесі топлення.

На рис. 3. зображено залежності об'ємної частки рідкої фази у сплавах при різних ізотермічних витримках та з різною тривалістю витримки. Розглядаємо розплав як мікрогетерогенну систему після початку топлення. У сплавах з 2 мол. % Al (рис.3 а.) збільшення кількості рідкої фази після ізотермічних витримок відбувається досить стрімко в інтервалі температур від 1095 °C до 1116 °C. При вищій температурі весь зразок перебуває в рідкому стані. У зразках з 4 та 6 мол. % Al при нижчих температурах ізотермічної від 1080 °C до 1090 °C спостерігається дуже повільне поступове збільшення об'ємної частки рідкої фази у сплаві.

Після ж 1090 °C відбувається стрибкоподібне зростання кількості розплаву в сплаві, яке знову змінюється на поступове збільшення досягаючи температури витримки 1097-1100 °C. Вище витримки в 1110 °C весь зразок перебуває в розплавленому стані. Причиною такого стрибка у двох останніх випадках може бути якраз присутність у сплаві другої фази у твердому стані, яка топиться при температурі в околі 1090 °C, що узгоджується з графіками на рис.2. Можна припустити, що ділянка графіків на рис.3, б-в в інтервалі витримки приблизно від 1080 °C до 1090 °C відповідає за кристалізацію тієї фази, топлення якої відображено на графіках рис. 2, в-г різким згином базової лінії при 1090 °C.

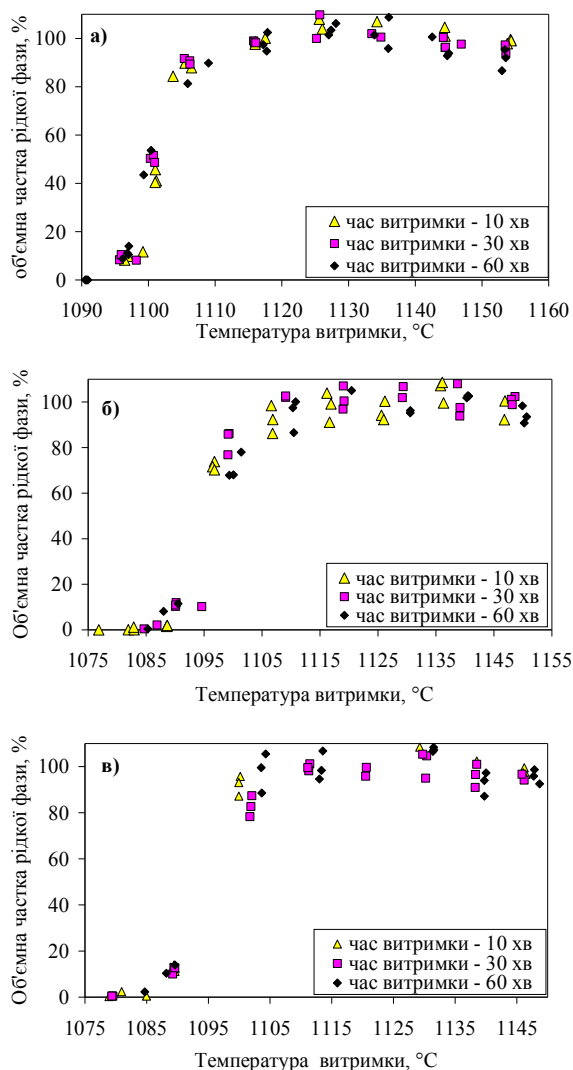


Рис.3. Залежність об'ємної частки рідкої фази у розплаві від температури ізотермічної витримки.
 а) CdTe+2 мол. % Al, б) CdTe+4 мол. % Al,
 в) CdTe+6 мол. % Al

Аналізуючи залежності величини переохолодження розплаву від величини його перегріву для всіх трьох зразків, бачимо схожу ситуацію (рис. 4, а-в.) У всіх трьох сплавах спостерігається негативне переохолодження, тобто розплав кристалізується при вищій температурі, ніж відбувається його топлення. При відносно невеликих перегрівках ($\sim 9^\circ\text{C}$) переохолодження наближається до нуля. Зі збільшенням перегріву відбувається відповідне зростання негативного переохолодження. Така тенденція спостерігається до перегріву величиною в $44 \div 46^\circ\text{C}$, де переохолодження досягає значення $-30 \div -35^\circ\text{C}$. В цьому інтервалі спостерігається чітка залежність переохолодження від перегріву. Із збільшення перегріву вище $\sim 46^\circ\text{C}$ переохолодження практично не змінюється,

однак спостерігається коливання його значень в різних межах залежно від тривалості витримки. Для зразка з 2 мол. % Al (рис.4.а.) при витримці тривалістю 60 хв. переохолодження коливається в межах від -4°C до -27°C , при 30 хв - у межах від -9°C до -31°C , а при витримці 10 хв. - у межах від -18°C до -45°C . Отже, спостерігається зсув у значеннях переохолодження в область більш від'ємних значень при зменшенні тривалості витримки. Це може бути пояснене існуванням залишків твердої фази в системі при меншій тривалості витримки, яка руйнується при довших витримках. Для зразків з 4 мол. % та 6 мол. % Al бачимо схожу картину, однак відмінність від попереднього полягає в тому, що для зразка з 4 мол. % Al значення переохолодження при тривалості витримки 10 хв. коливається в межах від -32°C до -22°C , діапазони же значень переохолодження при витримці 30 хв. та 60 хв. практично накладаються між собою і знаходяться в межах від -53°C до -30°C . У зразку з 6 мол. % Al спостерігається накладання всіх трьох діапазонів переохолодження при різних тривалостях ізотермічної витримки розплаву. Коливання відбувається в межах від -49°C до -20°C . Той факт, що по всьому температурному інтервалу кристалізації розплавів цих трьох зразків спостерігається від'ємне переохолодження (що є власне різницею між температурою кристалізації та температурою топлення сплаву), може свідчити про те, що в розплаві навіть за високих температур витримки можуть існувати на основі алюмінію певні структурні утворення або форми самоупорядкування атомів рідини, що слугують передумовою зародження кристалічної фази в розплаві і, відповідно, полегшують цей процес, призводячи до кристалізації при вищих температурах, ніж температура топлення. Цікавими є ділянки графіків з перегрівом до 46°C , де спостерігається послідовне зниження переохолодження. Це можна пояснити процесом дроблення кристалічної фази у розплаві та, відповідно, збільшенням кількості центрів кристалізації, що призводить до проходження кристалізації «гарячих кристалів», або ж виникненням областей розплаву з певним ближнім порядком і взаємодії між ними, які можуть служити основою для зародження твердої фази при кристалізації.

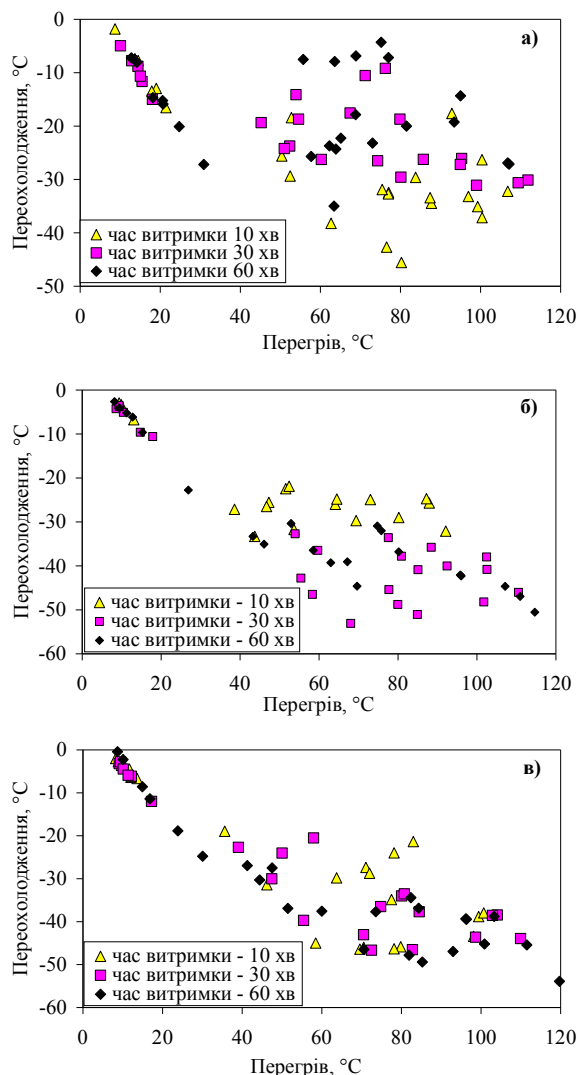


Рис.4. Залежність переохолодження розплаву від величини його перегріву.
а) CdTe+2 мол. % Al, б) CdTe+4 мол. % Al,
в) CdTe+6 мол. % Al

Добре узгоджуються з висуненими припущеннями графіки залежностей температури кристалізації розплаву від температури ізотермічної витримки (рис.5). У зразках з 4 та 6 мол. % алюмінію ці залежності мають практично однаковий вигляд. Кристалізація розпочинається при температурі ~ 1071 °C після витримки розплаву при 1076-1079 °C. При підвищенні температури витримки в інтервалі до 1100-1104 °C спостерігається зростання температури кристалізації до 1087-1089 °C.

Із подальшим зростанням температури витримки температура кристалізації практично не змінюється і залишається на рівні 1087-1089 °C. Розглядаючи ж цю залежність для зразка з 2 мол. % Al бачимо відмінність від двох інших. Зокрема, при збільшенні температури витримки від 1095 °C спостерігається

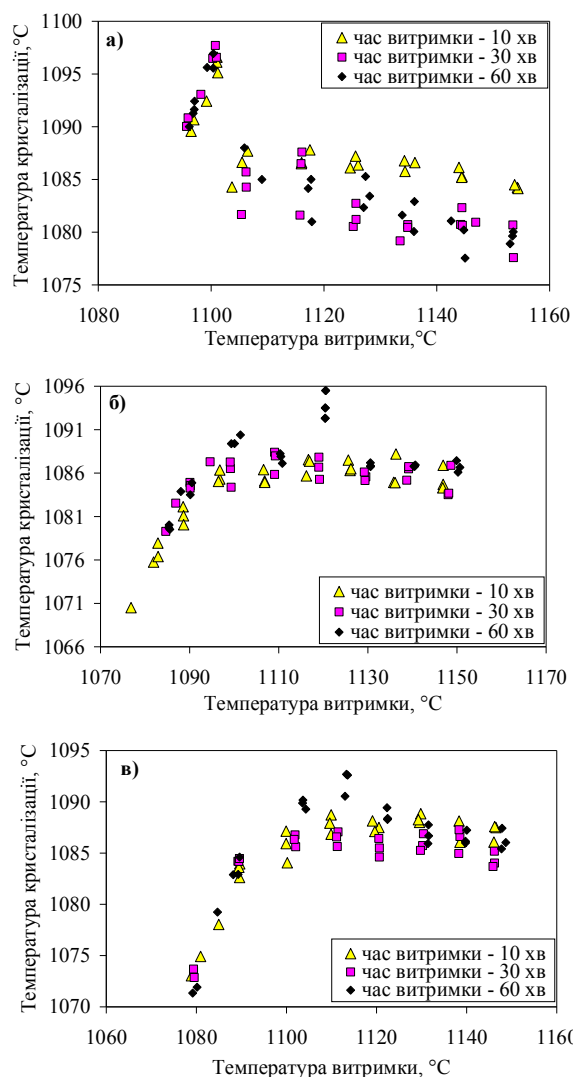


Рис.5. Залежність температури кристалізації розплаву від величини ізотермічної витримки.
а) CdTe+2 мол. % Al, б) CdTe+4 мол. % Al,
в) CdTe+6 мол. % Al

зростання температури кристалізації від 1090 °C і при 1100 °C вона досягає свого максимального значення 1098 °C, однак потім температура кристалізації спадає до ~ 1086 °C. Це може бути пов'язано зі структурною зміною розплаву при вищих температурах. В інтервалі температур витримки 1095-1100 °C значення температур кристалізації збігаються для всіх трьох випадків з різною тривалістю витримки 10, 30 та 60 хв. При вищих температурах витримки експериментальні точки температури кристалізації з тривалістю витримки 10 хв. лежать вище точок з витримкою 30 та 60 хв., що практично знаходяться в однаковому діапазоні температур. Зі зростанням температури витримки спостерігається певне зменшення температури кристалізації.

Висновки

Уперше проведено дослідження методом диференційно-термічного аналізу сплавів системи CdTe-Al із вмістом алюмінію 2, 4 та 6 мол. %. Визначено температурні інтервали їх топлення та кристалізації. Установлено, що зі збільшенням кількості алюмінію температура топлення сплаву зменшується від 1056 С для зразка з 2 мол. % Al до 1030 °С для 4 мол. % та 1018 °С для зразка з 6 мол. % Al. Оцінено залежність величини переохолодження розплаву від температури витримки та її тривалості. Висунено припущення про гетерофазну природу досліджуваних сплавів у твердому стані, а саме про наявність другої фази із температурою топлення близько 1090°С.

Список літератури

1. State of the art of (Cd,Zn)Te as gamma detector / M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt, M. Rogallond, K.W. Benz, J. // J. Cryst. Growth – 1999. – Vol. 197 – P. 635—640.
2. Investigation into the properties of CdTe detectors for in-situ measurements / J. Kastlander, C. Bargholtz // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2008. – Vol. 596 – P. 409–416.
3. Вплив водню на оптичні та електричні властивості CdTe:Al і CdTe:Cl. / Цюцюра Д.І., Пелешак Р.М., Пігур-Пастернак О.М., Корбутяк Д.В., Вахняк Н.Д. //Актуальні проблеми фізики, математики та інформатики. – 2009. – №1. – С.23-27.
4. The Cd-Te (Cadmium-Tellurium) System / R.C. Sharms and Y.A. Chang // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1989. – Vol. 10(4) – P. 334-339
5. Robert F. Brebrick . The Cd-Te phase diagram // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2010. – Vol. 34 – P. 434–440
6. Копач, О. В. Структурні перетворення в нелегованому та легovanому кадмій телуриді поблизу температури топлення: дис. ... к.х.н.: 02.00.01. / Олег Вадимович Копач. – Чернівці, 2003. – 187 с.
7. The correlation between superheating and supercooling in CdTe melts during unseeded Bridgman growth / M. Mühlberg, P. Rudolph, M. Laasch // J. Cryst. Growth. – 1993. – Vol. 128 – P. 571-575
8. Pre- and postmelting of cadmium telluride / Shcherbak L.P., Feichouk P.I., Plevachouk Yu.A., Kopach O.V., Turyanska L.T. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. - 1999. - Vol. 2, N 4. - P. 76-80
9. Fine structure of the melting process in pure CdTe and in CdTe with 2 mol% of Ge or Sn / L. Shcherbak, P. Feychuk, O. Kopach, O. Panchuk, E. Hayer, H. Ipser // Journal of Alloys and Compounds. – Vol. 349 – P. 145–151.

Summary

Kanak A., Kopach O., Fochuk P.

DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF CdTe - Al SYSTEM ALLOYS (X(Al) = 2÷6 MOL. %)

The method of CdTe - Al alloys synthesis has been proposed. A study of melting and crystallization processes of the CdTe with 2, 4 and 6 mol.% Al samples was conducted. The temperature ranges of melting and crystallization processes of the samples were determined. The influence of the aluminum concentration on the CdTe phase transitions parameters' was established.