

УДК 536.42:546.23:546.24:546.48

З. В. Лавринюк – завідувач лабораторії кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського державного університету імені Лесі Українки;

О. Ф. Змій – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського державного університету імені Лесі Українки

Фазові рівноваги у системі CdSe–CdTe

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВДУ ім. Лесі Українки

За результатами ДТА та РФА уточнено діаграму стану системи CdSe–CdTe. Ця діаграма є перитектичного типу. Підтверджено існування обмеженої розчинності між компонентами.

Ключові слова: халькогенідні напівпровідники, фазова діаграма, кристалічна структура.

Lavrynyuk Z. V., Zmiv O. F. The Phase Diagram of the CdSe–CdTe. The phase diagram of the CdSe–CdTe system has been detailed using the methods of differential thermal, X-ray phase analysis. The diagram corresponds to the peritectic type. The existence of the limited solid solutions on the basis of binary compounds has been established.

Key words: chalcogenide semiconductors, the phase diagrams, crystal structure.

Вступ

Серед перспективних напівпровідникових матеріалів особливе місце займають сполуки $A^{II}B^{VI}$, що широко застосовуються в напівпровідниковій техніці. Для створення матеріалів із заданими властивостями необхідно мати відомості про характер фізико-хімічної взаємодії компонентів у складних системах, саме тому цікаво уточнити діаграму стану системи CdSe–CdTe. Крім того, вибрана нами для дослідження взаємна квазіпотрійна система $CuInSe_2 + 2CdTe \rightleftharpoons CuInTe_2 + 2CdSe$ однією зі сторін чотирикутника має квазіподвійну систему CdSe–CdTe.

Ця система досліджувалась авторами [1–3]. Система CdSe–CdTe є квазібінарною, евтектичного типу з обмеженою взаємною розчинністю компонентів у твердому стані [1]. Евтектична точка відповідає 1364 К та 20 мол. % CdSe. Теоретично розрахована фазова діаграма, представлена авторами [3], передбачає наявність розшарування в твердому стані нижче 450 К. Автори [2] подають утворення неперервного ряду твердих розчинів у площині кристалізації з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані. Оскільки різниця між температурою плавлення CdTe та температурою проходження евтектичної реакції незначна, а також малий розрив між солідусом і ліквідусом у наведених варіантах діаграм стану [1–3], ми прийшли до висновку про більш імовірний перитектичний характер взаємодії компонентів у даній системі.

Сполука CdSe плавиться конгруентно з гострим максимумом, що вказує на незначну дисоціацію в рідкому стані, при температурі 1512 К. Сполука має поліморфне перетворення при 403 К [2–4]. Згідно з даними [3; 4], CdTe теж плавиться конгруентно з гострим максимумом, але при 1365 К. Відомості про кристалохімічні характеристики вихідних сполук в інтервалі температур дослідження наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Кристалохімічні характеристики сполук в інтервалі температур дослідження халькогенідів кадмію [4]

Сполука	Просторова група	Періоди елементарної комірки	
		<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм
CdSe	$R\bar{6}_3mc$	0,4309	0,7021
CdTe	$F\bar{4}3m$	0,6481	–

2. Експериментальна частина

Для дослідження квазіподвійної системи CdSe–CdTe було синтезовано 12 зразків у області концентрацій 0–100 мол. % CdSe (табл. 2). Синтез зразків досліджуваної системи здійснювався прямим однотемпературним методом у вакуумованих (до залишкового тиску $1,33 \times 10^{-2}$ Па) кварцових ампулах. Виготовлення шихти здійснювали з простих речовин високої чистоти (не менше 99,99 мас. % основного компонента) на аналітичних терезах ВЛР-200 із точністю 0,00005 г. Маса

наважки становила 2 г. Ампули з шихтою повільно нагрівалися (20 К/год) до температури 1430 К. При максимальній температурі сплави витримували 4 год, після чого їх повільно охолоджували (10 К/год) до 873 К. Для досягнення рівноважного стану сплави відпалювали при 873 К протягом 600 год із наступним гартуванням у 25%-й розчин NaCl. У результаті синтезу отримували компактні полікристалічні зразки сірого кольору.

Таблиця 2

Склад та термічні ефекти сплавів системи CdSe–CdTe

№ з/п	Склад зразків, мол. %		Термічні ефекти, К	
	CdSe	CdTe	ліквідус	солідус
1	100	0	–	–
2	75	25	–	–
3	60	40	–	1413
4	50	50	–	1398
5	45	55	1405	1391
6	40	60	1400	1386
7	30	70	1385	1378
8	25	75	1380	1375
9	20	80	1375	1370
10	15	85	1370	–
11	10	90	1368	1365
12	0	100	1365	–

Одержані зразки досліджували методами диференційного термічного та рентгенофазового аналізів. Диференційний термічний аналіз проводився на установці, що складалася з печі регульованого нагріву “Термодент” (Pt/Pt-Rh термopара) та двохкоординатного самописця Н307/1. Порошкові рентгенограми були отримані на дифрактометрі ДРОН-4-13 з використанням Ni-фільтрованого CuK_α -випромінювання.

3. Результати та їх обговорення

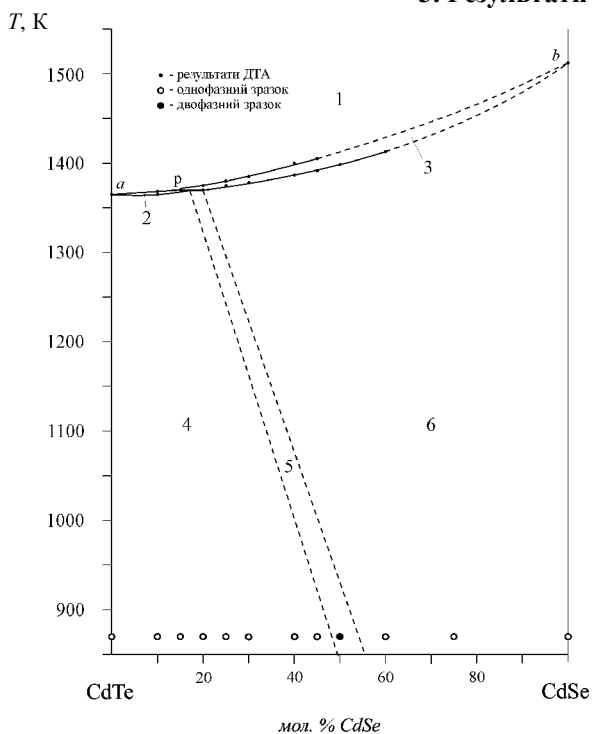


Рис. 1. Діаграма фазових рівноваг системи CdSe–CdTe 1 – L; 2 – L+α; 3 – L+β; 4 – α; 5 –

За результатами наших досліджень було побудовано діаграму фазових рівноваг системи CdSe–CdTe, яка є діаграмою 4-го типу за класифікацією Розебома (рис. 1).

Лінія ліквідусу складається з двох частин: *ap* – початок кристалізації α-твердих розчинів на основі CdTe та *pb* – початок кристалізації β-твердих розчинів на основі CdSe. Перитектичний процес $L+\beta\rightleftharpoons\alpha$ проходить при температурі 1370 К. Координати перитектичної точки: 15 мол. % CdSe. Протяжність перитектичної горизонталі, якій відповідає трифазна рівновага $L+\beta\rightleftharpoons\alpha$, 15–20 мол. % CdSe. У системі підтверджено існування твердих розчинів великої протяжності на основі вихідних сполук: α-тверді розчини зі структурою сфалериту на основі CdTe, β-тверді розчини зі структурою вюрцити на основі CdSe.

Особливістю представленої діаграми є вузький інтервал температур кристалізації як α-, так і β-твердих розчинів. На термограмах зразків в області 40–100 мол. % CdTe термічні ефекти початку і закінчення кристалізації практично накладаються. У сплавах, що знаходяться

в межах 50–100 мол. % CdSe, ліквідус зафіксувати не вдалося через високу температуру плавлення зразків. Рентгенофазовий аналіз, проведений за дифрактограмами зразків, відпалених при 873 К, показав, що при цій температурі розчинність на основі CdTe перевищує 45 мол. % CdSe. Двофазна область є вузькою, її ширина при 873 К складає близько 7 мол. % і відповідає 47–54 мол. % CdSe. Протяжність твердих розчинів на основі гексагональної модифікації CdSe зменшується при зниженні температури. При температурі відпалу області існування обох твердих розчинів стають практично однакові. Незвичайним є зростання області існування α -твердих розчинів зі зменшенням температури.

Утворення широких областей твердих розчинів заміщення ми пояснюємо малою різницею ($\Delta r=0,020$ нм) ковалентних радіусів Se (ковалентний радіус становить 0,117 нм [5]) та Te (ковалентний радіус 0,137 нм [5]).

4. Висновки

За результатами дослідження зразків системи CdSe–CdTe уточнено діаграму стану даної системи. Вона являє собою діаграму 4-го типу за класифікацією Розебома з координатами перитектичної точки 15 мол. % CdSe. Підтверджено існування широких областей твердих розчинів як на основі CdTe (α -тверді розчини), так і на основі CdSe (β -тверді розчини).

Література

1. Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$. – К.: Наук. думка, 1982. – С. 69.
2. Мизецкая И. В., Олейник Г. С., Буденная Л. Д., Томашик В. Н., Олейник Н. Д. Физико-химические основы синтеза монокристаллов полупроводниковых твердых растворов соединений $A^{II}B^{VI}$. – К.: Наук. думка, 1986. – С. 18.
3. Sanitarov V. A., Aleksandrova L. A., Kalinkin I. P. The ranges of isomorphous substitutions in thin films of solid solutions // Thin Solid Films. – 1982. – P. 205–214.
4. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В., Скуднова Е. В., Чижевская С. Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975. – С. 219.
5. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1977. – С. 24.

Статтю подано до редколегії
18.10.2007 р.