

© 2004 р. Н.В. Лесина, С.Г. Дремлюженко, М.Л. Ковальчук,
В.Г. Іваніцька, Н.Д. Рудик

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, Чернівці

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ Cd–CdTe–Sb

Побудовано поверхню ліквідусу системи Cd–CdTe–CdSb. Для оптимізації експерименту розрахунків поверхні ліквідусу проводили сумісним рішенням ізобар розчинності та методом симплексних ґраток.

Liquidus surface of Cd–CdTe–CdSb system have been found. For optimization of experiment the calculation of liquidus surface was carried out by simultaneous solution of solubility isobars and simplex cells method.

У сучасній техніці все більшого значення набувають матеріали із заздалегідь заданими властивостями. Створення таких матеріалів вимагає вивчення фізико-хімічних основ їх синтезу – дослідження характеру взаємодії компонентів в системах, побудов діаграм стану. При вивченні потрійних систем першочерговим є встановлення поверхні ліквідусу, що дозволяє цілеспрямовано вибирати технологічні режими одержання матеріалів.

Для експериментального встановлення зв'язку між складом і властивістю в багатокомпонентних системах потрібно значне число дослідів, тому доцільніше використати математичні моделі залежності склад–властивість. Ці моделі можуть бути побудовані як на основі термодинамічних уявлень про рівновагу фаз і характер взаємодії компонентів в рідкому і твердому розчинах [1], так і експериментальними статистичними методами, за допомогою яких опис об'єкта дається у вигляді поліномів, які зв'язують склад з властивістю, що вивчається [2]. Хоч статистичні моделі і не відображають фізичних властивостей об'єкта моделювання, однак при їх побудові не потрібні фізико-хімічні константи, необхідні для термодинамічних моделей. Для скорочення великого числа дослідів доцільно використати метод симплексних ґраток [3], що дає хороші результати, якщо діаграма склад–властивість не має екстремальних областей.

В роботі наведені результати дослідження поверхні ліквідусу в системі Cd–CdTe–Sb.

Фазові взаємодії в бокових перетинах Cd–CdTe, Cd–Sb, Sb–CdTe вивчені в роботах [4,5]. При побудові ліквідусу системи Cd–CdTe–Sb слід

мати на увазі, що перетин – CdTe–CdSb є квазі-бінарним [6]. Дана система розтинається на дві часткові системи Cd–CdTe–CdSb та CdSb–CdTe–Sb, в яких існує по одній екстремальній точці (потрійна евтектика). При достатньо великій різниці в температурах плавлення основних компонентів слід чекати, що потрійні евтектики, як і бінарні [4-6] є виродженими і знаходяться в області, що прилягає до сторони Cd–Sb.

Було проведено теоретичний розрахунок фазових рівноваг з використанням моделі ідеального розчину, яка була апробована при визначенні поверхні ліквідусу та координат екстремальних точок ряду напівпровідникових систем і добре збігається з експериментальними результатами [7,8]. Розрахунок сумісного рішення трьох ізобар розчинності (рівняння Шредера) для часткових систем Cd–CdSb–CdTe, Sb–CdSb–CdTe представлені на рис. 1.

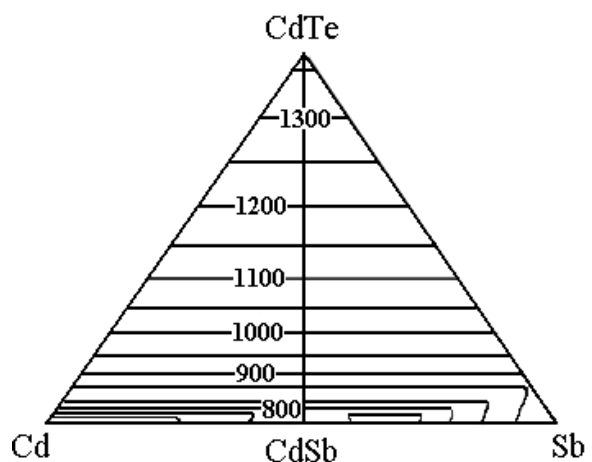


Рис. 1. Поверхня ліквідусу системи Cd–CdTe–Sb розрахована на основі ізобар розчинності.

Таблиця 1. Матриця планування експерименту для системи Cd–Sb–CdTe.

| Номер сплаву | Склад сплаву | | | | | | T, K |
|--------------|-----------------------|-------|-------|-------------------------|-------|-------|------|
| | В кодованому масштабі | | | В натуральному масштабі | | | |
| | x_1 | x_2 | x_3 | Sb | Cd | CdTe | |
| Z_1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 90 | 10 | 1123 |
| Z_2 | 9 | 1 | 0 | 90 | 0 | 10 | 1171 |
| Z_3 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 100 | 1364 |
| Z_{12} | 1/2 | 1/2 | 0 | 45 | 45 | 10 | 1177 |
| Z_{13} | 1/2 | 0 | 1/2 | 0 | 45 | 55 | 1051 |
| Z_{23} | 0 | 1/2 | 1/2 | 45 | 0 | 55 | 1122 |
| Z_{112} | 3/4 | 1/4 | 0 | 22,69 | 67,31 | 10 | 1155 |
| Z_{122} | 1/4 | 3/4 | 0 | 67,31 | 22,69 | 10 | 1210 |
| Z_{113} | 3/4 | 0 | 1/4 | 0 | 67,67 | 32,33 | 1213 |
| Z_{133} | 1/4 | 0 | 3/4 | 0 | 22,66 | 77,34 | 1300 |
| Z_{223} | 0 | 3/4 | 1/4 | 67,67 | 0 | 32,33 | 1305 |
| Z_{233} | 0 | 1/4 | 3/4 | 22,66 | 0 | 77,34 | 1322 |
| Z_{1123} | 2/4 | 1/4 | 1/4 | 22,69 | 45 | 32,31 | 1264 |
| Z_{1223} | 1/4 | 2/4 | 1/4 | 45 | 22,69 | 32,31 | 1296 |
| Z_{1233} | 1/4 | 1/4 | 2/4 | 22,69 | 22,69 | 54,62 | 1241 |

Таблиця 2. Перевірка адекватності моделі повної четвертої степені.

| Позначення сплаву | Склад сплаву | | | $Y_{\text{експ}}$ T, K | $Y_{\text{теор}}$ T, K | ΔY | ξ | $t_{\text{експ}}$ |
|-------------------|--------------|-------|-------|---------------------------|---------------------------|------------|-------|-------------------|
| | x_1 | x_2 | x_3 | | | | | |
| K_1 | 65,53 | 17,02 | 17,45 | 1197 | 1196,4 | 0,6 | 1,4 | 0,49 |
| K_2 | 23,83 | 63,23 | 12,34 | 1225 | 1223 | 2 | 1,2 | 1,68 |
| K_3 | 12,34 | 42,55 | 45,11 | 1311 | 1308 | 3 | 1,0 | 2,52 |
| K_4 | 31,06 | 8,51 | 60,43 | 1298 | 1296 | 2 | 0,9 | 1,71 |
| K_5 | 38,72 | 38,72 | 22,56 | 1242 | 1239 | 3 | 0,8 | 2,59 |
| K_6 | 20,85 | 20,85 | 58,30 | 1318 | 1315 | 3 | 1,4 | 2,48 |

Основна частина загальної поверхні ліквідусу системи Cd–Sb–CdTe належить полю первинної кристалізації найбільш тугоплавкого компонента CdTe.

Створення адекватної математичної моделі поверхні ліквідусу обраної системи можливе для тієї її частини, з якої виключені екстремальні точки та область стрибкоподібної зміни температури кристалізації CdTe.

При плануванні експерименту використано симплекс повної четвертої степені, для якого слід одержати 15 експериментальних відгуків щодо температури первинної кристалізації CdTe.

На основі цих даних нами взято в якості компонентів, зв'язаних з рівнянням регресії, сплави Z_1 , Z_2 , Z_3 такого складу: $Z_1=90$ моль.% Cd + 10 моль.% CdTe; $Z_2=90$ моль.% Sb + 10 моль.% CdTe; $Z_3=100$ моль.% CdTe.

Сплавлення обраних складів проведені за методикою, поданою в [6]. Методом ДТА визначені

температури ліквідусу для запланованих сплавів, що дозволило побудувати матрицю планування експерименту для системи Cd–CdTe–Sb (таблиця 1). При побудові поверхні ліквідусу до уваги брали лише ефекти нагрівання, оскільки до складу сплавів входить сполука кадмію стибід, при перегріві сплавів відбувається термічне перегрупування з утворенням метастабільних фаз [9].

На основі експериментальних даних розраховано коефіцієнти поліному четвертої степені наближення поверхні ліквідусу. Математична модель має вигляд:

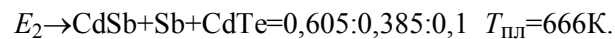
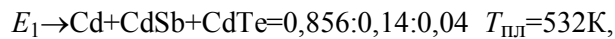
$$\begin{aligned}
 Y = & 850x_1 + 898x_2 + 1092x_3 + 120x_1x_2 + 28x_1x_3 + \\
 & + 216x_2x_3 - 165x_1x_2(x_1-x_2) + 181x_1x_3(x_1-x_3) + \\
 & + 427x_2x_3(x_2-x_3) + 277x_1x_2(x_1-x_2)^2 + \\
 & + 155x_1x_3(x_1-x_3)^2 + 107x_2x_3(x_2-x_3)^2 + \\
 & + 1941x_1^2x_2x_3 + 741x_1x_2^2x_3 - 448x_1x_2x_3^2.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Для перевірки адекватності одержаної моделі

поставлені контрольні експерименти в точках, склади яких наведені в таблиці 2. Експериментальні значення температур кристалізації CdTe проаналізовані у співставленні з розрахованими за рівнянням (1) величинами. Значення t -критерію з експериментальних даних в усіх випадках менше табличних [10]. Це дозволяє вважати одержану математичну модель адекватною експериментальним даним.

Згідно даних експерименту, та за допомогою рівняння (1) і сумісного рішення ізобар розчинності (рівняння Шредера) було побудовано поверхню ліквідусу системи Cd–CdTe–Sb (рис.2.)

Склад евтектик і температури їх плавлення відповідають:



Для E_1 базовою фазою при утворенні потрібної евтектики є кадмій, для E_2 – кадмію стибід. Поля первинної кристалізації Cd, CdSb, Sb займають незначну площу в порівнянні з полем первинного виділення CdTe витягнутих вздовж сторони Cd–Sb.

При побудові ліквідусу системи було прийнято до уваги, що на стороні CdTe–Sb спостерігається розшарування в рідкому стані. Розрахунок поліному та експериментальне визначення встановили, що область незмішуваності в рідкому стані простягається в середину трикутника не більше ніж до 10% і займає обмежений окіл (позначений пунктирною лінією на рис.2).

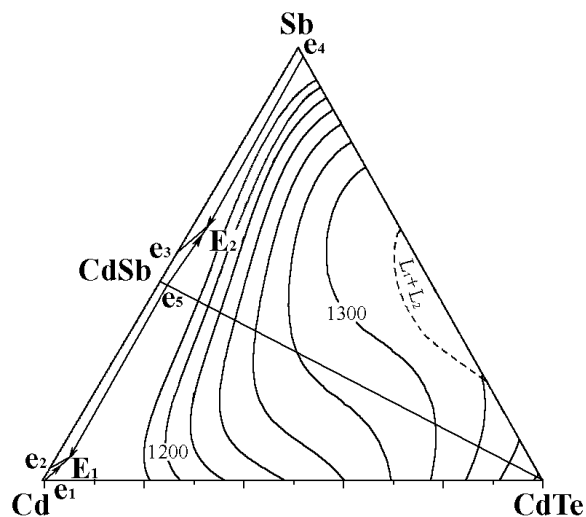


Рис. 2. Поверхня ліквідусу системи Cd–CdTe–Sb.

Отже вибрана нами математична модель поліному четвертої степені системи в поєднанні з розрахунком рівнянь ізобар розчинності (рівняння Шредера) дало можливість побудувати поверхню ліквідусу для системи Cd–CdTe–Sb і встановити координати потрібних евтектик.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Глазов В.М., Павлова Л.М. Выбор модели раствора при термодинамическом анализе фазового равновесия / Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1981. – С.146-149.
2. Адлер Ю.П. Введение в планирование эксперимента – М.: Металлургия, 1969.
3. Зегдендзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М.: Наука, 1976.
4. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962.
5. Tai Hideo, Hori Shigenori The phase diagram of pseudobinary system CdTe - Sb // Т. Jap. Inst. Metals. - 1970. - **34**, No.8. - P.843-846.
6. Лесина Н.В., Дремлюженко С.Г., Раренко І.М. Система CdTe–CdSb // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 66: Фізика. Електроніка. - Чернівці: ЧДУ, 1999. - С.18-19.
7. Лесина Н.В., Дремлюженко С.Г., Стецко Ю.П. Фізико-хімічні дослідження системи CdTe–Te–PbTe // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 42: Хімія. - Чернівці: ЧНУ, 1998. - С.8-14.
8. Дремлюженко С.Г. Оптимізація експериментального визначення координати евтектичної точки // Науковий вісник ЧНУ. Вип. 90: Хімія. - Чернівці: ЧНУ, 2000. - С.114-121.
9. Псарев В.И. Термическая перегруппировка атомов в расплавах Cd-Sb // ЖФХ. - 1997. - **77**, №6. - С.1055-1059.
10. Пустыльник Е.Н. Статистические методы анализа и обработки измерений. – М.: Наука, 1968.