

П.П. Москвін, д.ф.- м.н., проф.
А.А. Хоменко, ст. викл.
Д.К. Верба, студ.
С.О. Прищенко, студ.

Житомирський державний технологічний університет

ТЕРМОДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ ТА P-T-X ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ Cd-Hg-Te

В межах моделі поліасоціативної будови розплаву напівпровідників A^2B^6 виконан термодинамічний аналіз фазових рівноваг в системі Cd-Hg-Te. Показано, що ефекти змішування в трикомпонентній рідкій фазі задовільно описуються присутністю в розплаві асоціатів $CdHgTe_3$ і $CdHgTe$. Досягнути добра відповідності розрахункових та експериментальних результатів по P-T-X рівновагах у системі.

У роботах [1], [2] нами показано, що поліасоціативна модель розплаву може бути з успіхом застосована для опису фазових рівноваг у двокомпонентних системах Cd-Te і Hg-Te. В даній роботі накопичена інформація відносно термодинамічних властивостей вхідних бінарних компонентів твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$ буде застосована до аналізу діаграми стану потрібної системи Cd-Hg-Te.

Перш ніж перейти до аналізу міжфазової взаємодії в трикомпонентній системі виникає необхідність зробити деякі узагальнення щодо термодинамічної поведінки систем Hg-Te та Cd-Te в межах моделі поліасоціативних розчинів. Скажемо, в першу чергу, відноситься до асоціативного складу розплавів цих споріднених систем. Згідно з розрахунками [1], енергетичні параметри розплаву Hg-Te можуть бути змодельовані при розгляді його складеного з комплексів: $HgTe$, $HgTe_2$, Te_2 , а також вільних атомів Hg і Te. В той же час рідка фаза, яка забезпечує задовільний опис фазових рівноваг в системі Cd-Te, повинна складатися з наступних асоціатів: $CdTe$, Cd_2Te , Cd_2Te_3 , $CdTe_2$, Te_2 і вільних атомів Cd і Te [2]. Збільшення числа асоціатів в рідкій фазі Cd-Te пов'язане з необхідністю описати ліквідус системи, форма якого набагато складніша, ніж в системі Hg-Te [1].

Розрахунки фазової діаграми в системі Hg-Te показують, що збільшити точність опису ліквідусу можливо шляхом введення в розгляд комплексу зі складом Hg_2Te_3 . Цей асоціат в найбільшій концентрації повинен бути присутнім у розплаві зі складом, що відповідає найсприятливішим концентраційним умовам його формування, тобто при $X_{Te} = 3/5$ ат. дол. Саме в цьому інтервалі складів розплаву спостерігаються найбільші відмінності в розрахункових та експериментальних даних з ліквідусу системи. Виходячи з відмічених фактів і слідуючи міркуванням спільності опису стану рідкої фази систем A^2B^6 , доцільно скорегувати термодинамічну модель розплаву Hg-Te і ввести до неї асоціат вигляду Hg_2Te_3 . Природно, що це вимагає переоцінки функціональних залежностей констант дисоціації від температури для всіх комплексів, що є в рідкій фазі. Відзначимо, що асоціат Hg_2Te_3 був вперше введений в розгляд авторами [3] для опису залежності молярного об'єму розплаву вказаної системи від його складу. Тому таке корегування модельних уявлень про асоціативну будову розплаву Hg-Te слід вважати послідовним і несуперечливим.

Однією із задач при застосуванні моделі поліасоціативних розчинів до опису фазових рівноваг була задача про мінімізацію кількості термодинамічних параметрів моделі, безпосереднє експериментальне визначення яких утруднене або просто неможливе. У цьому відношенні стає необхідним оцінити можливість зменшити кількість параметрів моделі за рахунок зменшення числа асоціатів, що розглядаються в рідкій фазі. У даній роботі така спроба була виконана відносно асоціата Te_2 . Ця можливість з'являлася, якщо дещо ускладнити температурну залежність константи дисоціації комплексів зі складом A_2Te_3 . Такий підхід був

використаний в роботі при мінімізації кількості асоціатів у розплаві для опису діаграми стану в області, що збагачена телуром.

Що ж до необхідності врахування присутності комплексу Cd_2Te при моделюванні стану розплаву $Cd-Te$, то цей комплекс впливає на форму ліквідусу лише в частині діаграми стану, що збагачена металом. Дійсно, він був потрібен в розрахунках лише для опису ліквідусу в межах точки перегину лінії рівноваги для вмісту телуру в розплаві близько 0,3 ат. дол. Ліквідус системи $Hg-Te$ в частині, що збагачена ртуттю, не має вказаної особливості. Його форма достатньо традиційна і цілком задовільно описується одним переважаючим рідкофазним асоціатом $HgTe$. Тому немає принципових міркувань для введення в аналіз складнішого, збагаченого металом комплексу складу Hg_2Te . Проте такий комплекс виявляється необхідним при точнішому опису ліквідусу при температурах нижче 500 К, тобто при температурах типових для проведення епітаксійного нарощування з розплаву, що збагачений металами. Виходячи із сказаних міркувань, було ухвалено рішення про введення в рівняння фазових рівноваг і компоненту, що враховує утворення асоціату Hg_2Te . Квазіхімічне рівняння його утворення аналогічне за формою рівнянню утворення комплексу Cd_2Te [2]. Завершуючи обговорення асоціативної будови розплаву систем $Cd-Te$ і $Hg-Te$, необхідно ще раз відзначити наступне. Розрахунки показують, що, не дивлячись на незначний вміст складних асоціатів у рідкій фазі, їх концентрація істотно позначається на парціальному тиску компонентів. Тому навіть, якщо їх вплив на форму ліквідусу систем невеликий, то ігнорування їх внеску у величину рівноважного тиску компонентів призводить до значних відмінностей теорії від експерименту. Це є вагомим аргументом для їх врахування в моделюванні термодинамічної будови рідкої фази.

Необхідна переоцінка температурних залежностей констант дисоціації в системі $Hg-Te$, коли в розплаві присутні комплекси Hg_2Te_3 , Hg_3Te , була виконана в роботі. Методика пошуку цих функцій нічим не відрізняється від описаної в роботі [1] процедури. Скореговані значення термодинамічних параметрів розплаву $Hg-Te$ виявилися наступними:

$$K(HgTe) = \exp(76.249 + 5591/T); K(Hg_2Te_3) = \exp(76.249 + 5.641 \frac{10^7}{T^2} - 1.359 \frac{10^5}{T});$$

$$K(HgTe_2) = \exp(53.987 + 2.809 \frac{10^7}{T^2} - 8.004 \frac{10^5}{T}); K(Hg_2Te) = 0.6.$$

Аналогічне корегування термодинамічних функцій дисоціації комплексів було проведене і для опису стану рідкої фази $Cd-Te$. Виконані розрахунки дали наступні результати:

$$K(CdTe) = \exp(78.245 + 1.554 \frac{10^8}{T^2} - 2.289 \frac{10^5}{T});$$

$$K(CdTe_2) = \exp(5.56 + 7.314 \frac{10^6}{T^2} - 1.828 \frac{10^4}{T});$$

$$K(Cd_2Te_3) = \exp(120.511 + 1.817 \frac{10^8}{T^2} - 3.12 \frac{10^5}{T}); K(Cd_2Te) = 0.02.$$

У подальших розрахунках діаграми стану потрібної системи $Cd-Hg-Te$ саме останні із знайдених термодинамічних функцій застосовувалися при описі явищ дисоціації відповідних комплексів у рідкій фазі.

Слідуючи випробуваному на бінарних системах асоціативному складу розплаву, і в наближенні, коли в розплаві існують тільки багатокомпонентні комплекси з двома металевими атомами вигляду A_2Te_3 , вважалось, що в трикомпонентному розплаві повинні бути присутніми асоціати складу: $CdHgTe_3$ і $CdHgTe$. Саме такі комплекси повинні бути відповідальними за опис явища змішування між металевими компонентами рідкої фази. Тоді згідно з методом квазіхімічних реакцій для утворення вказаних комплексів можна записати:

$$K_{CdHgTe_3}(T) = x_{Cd} \cdot x_{Hg} \cdot x_{Te}^3 / x_{CdHgTe_3}; \quad (1)$$

$$K_{CdHgTe}(T) = x_{Cd} \cdot x_{Hg} \cdot x_{Te} / x_{CdHgTe},$$

де x_{CdHgTe_3} і x_{CdHgTe} – концентрація комплексу $CdHgTe_3$ і $CdHgTe$ в розплаві; $K_{CdHgTe_3}(T)$ і $K_{CdHgTe}(T)$ константи дисоціації комплексів.

При переході до опису стану трикомпонентної рідкої фази, рівняння балансу речовини в розплаві за наявності всіх перерахованих раніше комплексів і з урахуванням асоціатів $CdHgTe_3$ і $CdHgTe$ приймають вигляд:

$$\begin{aligned} X_{Cd}G - x_{CdTe} - x_{CdTe_2} - 2 \cdot (x_{Cd_2Te} + x_{Cd_3Te}) - x_{CdHgTe} - x_{CdHgTe_2} - x_{Cd} &= 0; \\ X_{Hg}G - x_{HgTe} - x_{HgTe_2} - 2 \cdot (x_{Hg_2Te} + x_{Hg_3Te}) - x_{CdHgTe} - x_{CdHgTe_2} - x_{Hg} &= 0; \\ X_{Te}G - x_{HgTe} - x_{CdTe} - x_{Hg_2Te} - x_{Cd_2Te} - x_{CdHgTe} - 2 \cdot (x_{HgTe_2} + x_{CdTe_2}) - & \\ - 3 \cdot (x_{Hg_2Te_2} + x_{Cd_2Te_2} + x_{CdHgTe_2}) - x_{Te} &= 0; \\ G = 1 + x_{CdTe} + x_{HgTe} + 2 \cdot (x_{CdTe_2} + x_{HgTe_2} + x_{Cd_2Te} + x_{Hg_2Te} + x_{CdHgTe}) + & \\ + 4 \cdot (x_{Cd_2Te_2} + x_{Hg_2Te_2} + x_{CdHgTe_2}), & \\ X_{Te} + X_{Hg} + X_{Cd} = 1; \quad \sum_{i=1}^{13} x_i = 1, & \end{aligned} \tag{2}$$

де X_{Hg} , X_{Te} , X_{Cd} – атомні долі ртуті, телуру і кадмію в розплаві; $x_{Cd_pTe_q}$, $x_{Hg_pTe_q}$ – мол. долі комплексів зі складом Cd_pTe_q і Hg_pTe_q в рідкій фазі.

Таким чином, в скорегованій моделі розплав $Cd-Hg-Te$ складається з наступних комплексів: $HgTe$, Hg_2Te , $HgTe_2$, Hg_2Te_3 , $CdTe$, Cd_2Te , Cd_2Te_3 , $CdTe_2$, $CdHgTe_3$, $CdHgTe$ і вільних атомів Cd , Hg , Te . Загальна кількість асоціату у розплаві дорівнює 13.

В рамках прийнятої моделі тиск компонентів над розплавом пов'язаний з концентрацією неасоційованих атомів кадмію, ртуті і телуру законом Рауля-Генрі і розраховувався за формулами і даними, що наведені в роботах [11], [12].

Згідно з теорією регулярних розчинів для опису стану твердої фази і в наближенні поліасоціативної будови розплаву рівняння термодинамічної рівноваги розплав-кристал мають вигляд [1], [2], [4]:

$$\begin{aligned} \Delta S_{CdTe}^F (T_{CdTe}^F - T) / RT + \ln \left(\frac{x_{Cd}^F \cdot x_{Te}^F}{x_{Cd}^{Sl} \cdot x_{Te}^{Sl}} \right) &= \ln \gamma_{CdTe}^S x_{CdTe}^S; \\ \Delta S_{HgTe}^F (T_{HgTe}^F - T) / RT + \ln \left(\frac{x_{Hg}^F \cdot x_{Te}^F}{x_{Hg}^{Sl} \cdot x_{Te}^{Sl}} \right) &= \ln \gamma_{HgTe}^S x_{HgTe}^S; \\ RT \cdot \ln \gamma_j &= \alpha^S (1 - x_j^S); \quad j = CdTe, HgTe \quad ; \quad x_{HgTe}^S + x_{CdTe}^S = 1, \end{aligned} \tag{3}$$

де $\Delta S_j^F, T_j^F$ – ентропії і температури плавлення вхідних сполук; γ_j – коефіцієнт активності компоненту j у твердій фазі; індекс Sl відноситься до рідкої фази стехіометричного складу. Згідно з даними [11], [12]: $x_{Cd}^{Sl} = 0.0435$ ат.дол., $x_{Te}^{Sl} = 0.0494$ ат.дол. (для системи $Cd-Te$); $x_{Hg}^{Sl} = 0.2903$ ат.дол.; $x_{Te}^{Sl} = 0.252$ ат.дол. (для системи $Hg-Te$).

Для моделювання термодинамічного стану твердої фази і розрахунку фазової діаграми необхідна кількісна інформація про параметр твердофазної взаємодії між кадмієм і ртуттю в металевій підґратці твердого розчину α^S . Цей параметр, як і параметри K_{CdHgTe_3} , K_{CdHgTe} у вибраному наближенні слід розглядати як підґіпні, що визначені за найкращою відповідністю розрахунків за $P-T-X$ рівновагами експерименту в трикомпонентній системі.

Пошук невідомих термодинамічних функцій починався з обробки експериментальних даних по фазових рівновагах за квазібінарним розрізом діаграми з використанням експериментальних даних [7-10]. На першому етапі аналізу передбачалося, що явища змішування між Cd і Hg можна описати тільки утворенням комплексу $CdHgTe_3$. Підставою такого припущення служив той факт, що саме комплекси вигляду A_2B_3 є найчисленнішими разом з АВ, навколо температур плавлення вхідних бінарних компонентів системи. Проте розрахунки показали, що навіть при значній варіації величини параметра дисоціації вказаного комплексу описати весь ліквідує системи, навіть наближаючись до експериментальних даних, неможливо. Такий

результат означав, що комплекс складу $CdHgTe_3$ не може бути єдиним асоціатом, відповідальним за ефекти змішування компонентів в потрійному розплаві.

Інша ситуація спостерігалася при введенні в розгляд комплексу складу $CdHgTe$. Виявилось, що в такій ситуації розрахунковий ліквідус проходить в околиці експериментальних даних, коли $K_{CdHgTe} \approx 4 \cdot 10^{-4}$. При цьому максимальна концентрація вказаного комплексу не перевищувала 0.25 мол. дол., що цілком прийнятне. Для опису солідусу системи, як перше наближення, було вибрано ідеальне допущення для опису ефекту змішування твердофазних компонентів розпаву, тобто значення параметра α^S в рівнянні (3) варіювалося в околицях нуля. Такий діапазон значень шуканого параметра не суперечить даним основоположних робіт [5], [6] і виявляється цілком прийнятним з теоретичних позицій моделі регулярних розчинів. Дійсно, незначна відмінність в періодах кристалічних ґраток вхідних компонентів змішування ($CdTe$ і $HgTe$) припускає малий внесок пружної компоненти енергії змішування в загальну енергію змішування твердої фази [11]. Попередні розрахунки з вказаними параметрами показали, що високотемпературна частина діаграми стану цілком задовільно описується регулярним наближенням для твердої фази з параметром $\alpha^S = -1800$ кал./мол. Водночас ефекти змішування металевих компонентів розплаву повинні бути описані, в першу чергу, асоціатом складу $CdHgTe$, хоча використання в аналізі комплексу $CdHgTe_3$ також дозволяє керувати квазібінарним ліквідусом системи поблизу $HgTe$.

Остаточний пошук температурних залежностей шуканих констант дисоціації і параметра твердофазної взаємодії виконувався з урахуванням експериментальних даних по фазових рівновагам при низьких температурах. Ці дані звичайно отримують методами рідкофазової епітаксії (РФЕ) як для частини діаграми, що збагачена металами, так і в її телуровій області [5], [6], [12], [13]. Попередні розрахунки показали, що в збагаченій телуром частині діаграми стану, при низьких температурах лінії рівноваги зміщуються однаковою чином при варіації вмісту в розплаві як комплексу $CdHgTe$, так і $CdHgTe_3$. Такий результат дозволив сформулювати наступний метод пошуку температурних залежностей їх констант дисоціації. Дійсно, комплекс $CdHgTe_3$ з великим вмістом телуру повинен міститися в більшій концентрації в розплаві, що збагачений металоїдним компонентом. Тому параметри його утворення слід шукати, ґрунтуючись на експериментальних даних про фазові рівноваги в телуровій області діаграми. В той же час вплив комплексу $CdHgTe$ повинен істотно позначатися на ході ліній рівноваги в частині діаграми, що збагачена металом. Ці міркування дозволили розділити вплив комплексів і, зрештою, визначити температурні залежності комплексоутворення в рідкій фазі без залучення громіздких математичних процедур. Функціональні залежності даних параметрів, знайдені вказаним способом, мають наступний вигляд:

$$K(CdHgTe) = 4.0 \cdot 10^{-6} \exp(5000/T);$$

$$K(CdHgTe_3) = 1.0 \cdot 10^{-3} \exp(2800/T).$$

Цим функціональним залежностям відповідає регулярне наближення для опису стану твердої фази, коли $\alpha^S = -1800$ кал./мол.

Результати розрахунків з використанням вказаних термодинамічних функцій для основних фрагментів діаграми стану надані на рис. 1–5. На рис. 1 дані розрахунки квазібінарного перетину діаграми стану системи $Cd-Hg-Te$ з відповідними експериментальними даними [8–10].

Спостерігається добра відповідність розрахунків експериментальним результатам по ліквідусу і солідусу системи. На рис. 2 зображені залежності концентрацій основних асоціатів у розплаві уздовж лінії ліквідусу даної частини діаграми. З рис. 2 видно, що хід ліній рівноваги визначається вмістом в розплаві асоціатів $CdTe$, $HgTe$, Hg_3Te_3 , $CdHgTe$, $CdHgTe_3$. Необхідно відзначити, що в даній ситуації концентрація комплексів, відповідальних за ефекти змішування металевих компонентів, досить значна і співвимірна з концентрацією асоціатів, існуючих у вхідних двокомпонентних розплавах.

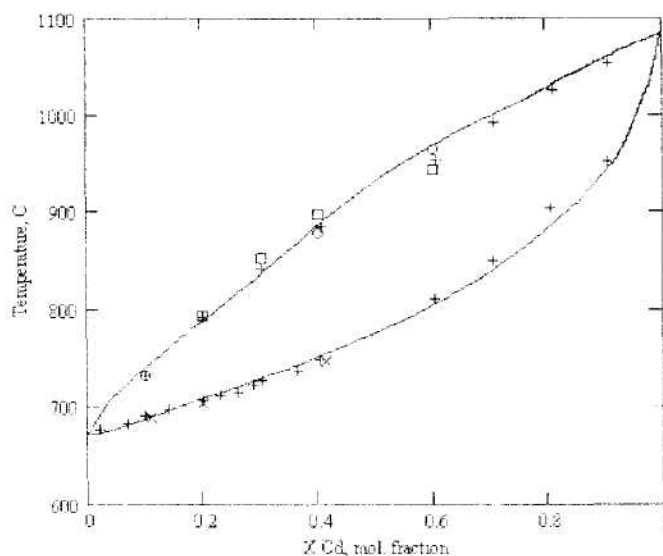


Рис. 1. Квазібінарний розріз діаграми стану системи Cd – Hg – Te:
 ×, □, +, ○ – експериментальні дані [8, 9, 7, 10]

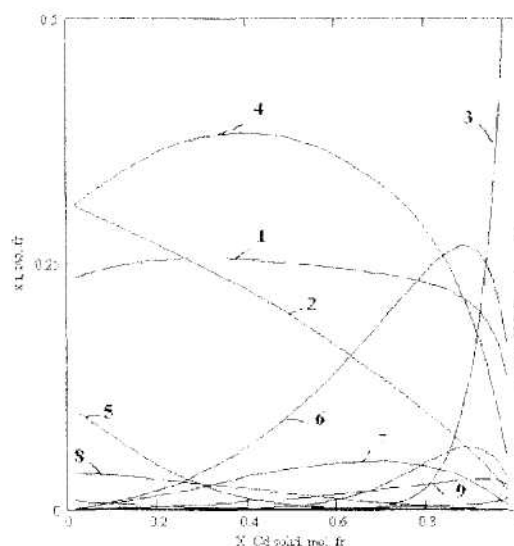


Рис. 2. Концентрація асоціатів в розрізі уздовж квазібінарного розрізу діаграми стану системи Cd – Hg – Te: 1 – Hg; 2 – Te; 3 – CdTe; 4 – HgTe; 5 – Hg_2Te_3 ; 6 – CdHgTe; 7 – CdHgTe₃; 8 – Hg₂Te; 9 – CdTe₂

Останнє, можна трактувати як підтвердження значного відхилення поведінки змішуваних рідких компонентів від того, що передбачається моделлю ідеальних розчинів, хоча сама форма квазібінарного розрізу є традиційною. Останній факт іноді трактується як свідомство близькості термодинамічного стану системи до стану, описуваного моделлю ідеальних розчинів, хоча таке положення не знаходить свого підтвердження нашими розрахунками.

Для доказу застосовності моделі поліасоціативних розчинів до опису фазових рівноваг в системі в роботі були виконані розрахунки характеристичних ліній рівноваги по всьому полю діаграми складів у широкому температурному інтервалі. Найбільш інформативні дані про ліквідус і солідус системи Cd – Hg – Te надані на рис. 3–4 для збагаченої телуром частини діаграми стану. Там же наведені експериментальні дані [5], [12], [13]. Якщо прийняти до уваги значне розрізнення між експериментальними результатами різних авторів для низькотемпературного ліквідусу і солідусу системи, то відповідність розрахунків експерименту можна визнати за задовільну.

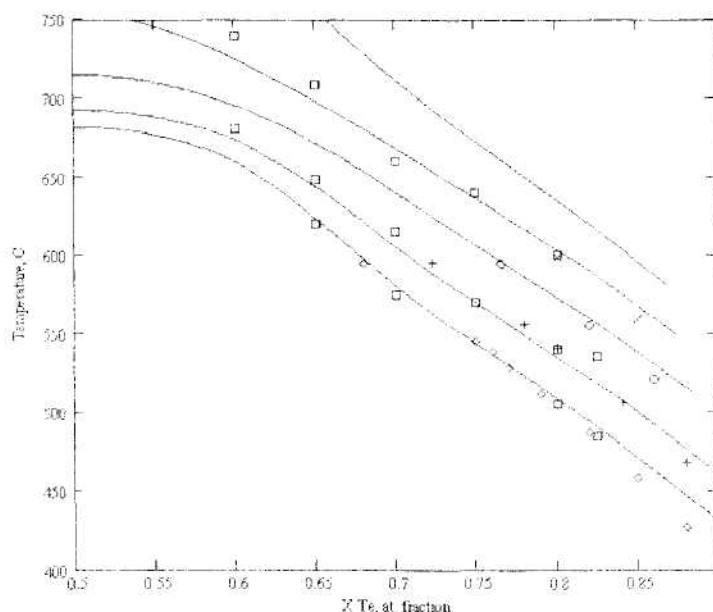


Рис. 3. Температура ліквідусу системи Cd – Hg – Te залежно від концентрації телуру

в розділі для різних значень параметра $Z = \frac{X_{Cd}}{(X_{Cd} + X_{Hg})}$ при

$Z = 0.05; 0.1; 0.2; 0.3, 0.4$; \square – експериментальні дані роботи [5];

$\circ, +, \cdot, \times$ – дані [12] для $Z = 0.05; 0.1; 0.2; 0.3$ відповідно

Існування розкиду даних різних авторів як між собою, так і з нашими розрахунковими даними мають під собою конкретне теоретичне обґрунтування і не повинні розглядатися як дефект вибраної моделі опису фазових рівноваг в багатокомпонентній системі. Дійсно, при зіставленні розрахунків за діаграмою стану в багатокомпонентних системах з експериментальними даними, необхідно проявляти особливу обережність [11]. Численні чинники, що діють на ростову систему в реальному процесі кристалізації, є причиною невідповідності рівноважної моделі фазоутворення експериментальним даним і досвідних висновків про застосовність тієї або іншої моделі для опису фазових рівноваг.

Однією з найважливіших причин, відповідальних за відмічені відмінності, є відсутність термодинамічної рівноваги при проведенні процесу РФЕ між підложкою бінарної сполуки і рідкою трикомпонентною фазою. Дійсно, саме відсутність термодинамічної рівноваги в ростовій системі забезпечує здійснення процесу кристалізації. В той же час, різні початкові переохолодження вхідної рідкої фази визначають різні швидкості росту, що відображається на складі шарів, які кристалізуються. Вплив такого роду ефектів на параметри шарів спостерігався багатьма авторами при отриманні багатокомпонентних твердих розчинів напівпровідників [11]. Цілком природно, що теоретичний розгляд таких явищ виходить за рамки уявлень про рівноважну кристалізацію, коли склади взаємодіючих фаз відповідають діаграмі стану системи.

Звертають на себе увагу дані рис. 4, де спільно з експериментальними результатами представлені розрахунки щодо залежності вмісту кадмію у твердому розчині від відношення концентрацій металевих компонентів у рідкій фазі при різних температурах взаємодії. З рис. 4 видно високу густину розташування ліній солідусу при різних температурах взаємодії.

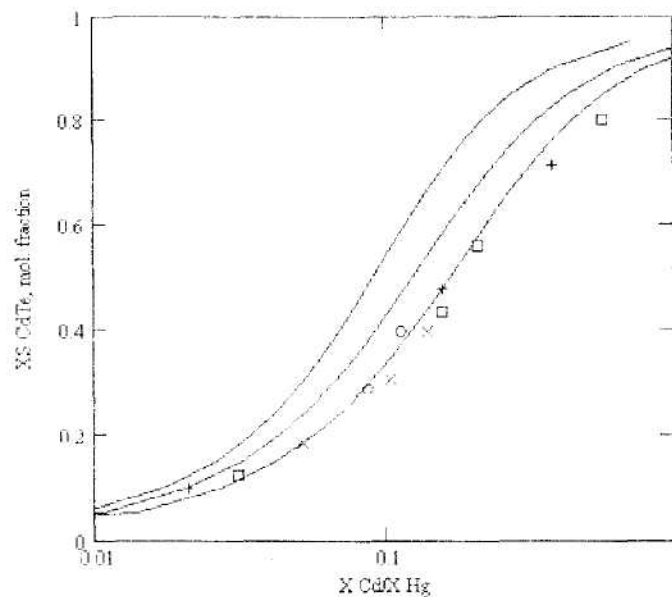


Рис. 4. Залежність концентрації кадмію у твердому розчині від відношення концентрації кадмію до концентрації ртуті у вихідній рідкій фазі: +, x, □ - дані [12] для температур 450, 500, 550°C; ○ - дані [13] для 500°C

Великі величини парціальних нахилів ліквідусу є вагомим аргументом, що підтверджує можливість сильного впливу кінетичних ефектів на параметри шарів, що виростають [11]. Це пояснює той факт, що експериментальні дані різних авторів, що отримані за різних температурно-часових умов кристалізації, практично накладаються один на одного, хоча відносяться самими авторами робіт до різних температур рівноваги.

На склад епітаксіальних шарів істотний вплив можуть здійснювати механічні напрути в півці, які обумовлені наявністю невідповідності періоду кристалічних ґраток (НКГ) шару і масивної підложки. Цей ефект, відомий в літературі як ефект стабілізації складу, може впливати як на склад твердого розчину, що росте, так і на температуру фазової рівноваги у зв'язку з появою контактного переохолодження в системі. У повному об'ємі цей ефект описується когерентною діаграмою стану, яка враховує внесок пружної складової вільної енергії змішування в загальну умову гетерофазної рівноваги [11]. Іншими словами, оцінити величину зсуву ліній міжфазної рівноваги через вказане явище можливо тільки, зіставляючи розрахункові дані, отримані на основі рівнянь рівноважної діаграми стану і когерентної [11]. На теперішньому етапі аналізу процесів фазоутворення в системі важко однозначно оцінити внесок цього чинника в зміну складу пружно напруженої півки, що росте. В той же час проте, що цей внесок може бути незначним, свідчить мала відмінність НКГ змішуваних компонентів твердого розчину, яка не перевищує 0.32 %, а також та обставина, що, згідно з нашими даними і даними [5], [6] по α^S , цей параметр знаходиться в інтервалі значень від -1500 до 2000 кал./мол. Така величина наведеної залишкової енергії змішування α^S не забезпечує близькості стану твердої фази до межі спіподального розпаду. Відомо, що ефект стабілізації складу найбільш значущий, коли тверда фаза є термодинамічно нестійкою [11]. Виходячи з відмічених фактів на даному етапі розрахунків, можна допустити, що вказаний ефект не повинен істотно відводити систему від стану термодинамічної рівноваги. Враховуючи значущий розкид експериментальних даних, опис низькотемпературного солідусу системи в збагаченій телуром частині діаграми можна визнати задовільним.

На рис. 5 наведені температурні залежності парціального тиску телуру уздовж ліній $P-T-x$ рівноваги для твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Te$ різного складу. Беручи до уваги значну різницю між експериментальними даними [8], [14] і певисоку вірогідність їх вимірювання при високих температурах, відповідність розрахунків експерименту можна визнати за задовільну.

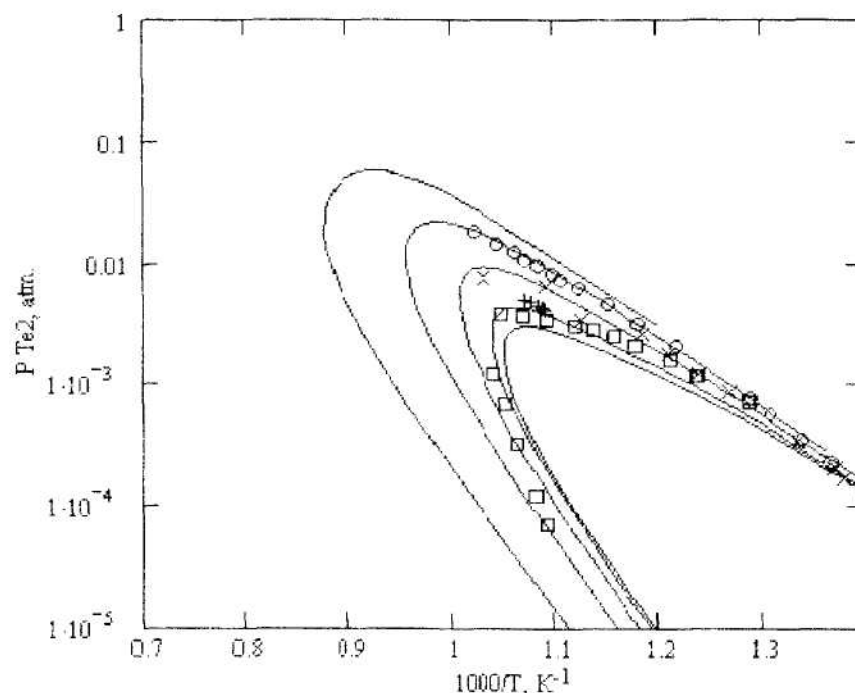


Рис. 5. Тиск телуру уздовж лінії трифазної рівноваги для різних складів твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$; $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$. мол. дол. □, +, ×, ○ – експериментальні дані [8], [11] для $x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$. мол. дол.

Таким чином, отримані результати дозволяють стверджувати, що модель поліасоціативних розчинів, із знайденими параметрами дисоціації, може з успіхом застосовуватися для опису діаграми стану системи $Cd-Hg-Te$. Спроби досягти більш високої вірогідності опису технологічних умов кристалізації матеріалів відповідно до уявлень рівноважної термодинаміки, за рахунок варіації параметрів дисоціації, виявилися безрезультатними. Тому можна стверджувати, що досягнута гранична точність розрахунків умов фазоутворення, які ґрунтуються на уявленнях про рівноважну фазову діаграму. Єдиним перспективним напрямом збільшення вірогідності розрахунків на даному етапі слід зв'язати з використанням в кінетичних моделях, що розглядають процес кристалізації, як термодинамічно нерівноважний.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Moskvina P.P., Rashkovets'kij L.V., Kavertsev S.V. et al. Polyassociative thermodynamical model of A^2B^6 semiconductor melt & p-T-X equilibria in Cd-Hg-Te system: 1. Phase equilibria in initial two-component system. Hg-Te system. // *Semicond. Phys. Quantum Electron. & Optoelectronics* – 2002. – V. 5, № 4. – P. 378–384.
2. Moskvina P.P., Rashkovets'kij L.V., Kavertsev S.V. et al. Polyassociative thermodynamical model of A^2B^6 semiconductor melt & p-T-X equilibria in Cd-Hg-Te system: 2. Phase equilibria in initial two-component system. Cd-Te system. *Semicond. Phys. Quantum Electron. & Optoelectronics*. – 2003. – V. 6, № 1. – P. 23–27.
3. Глазов В.М., Павлова Л.М. Температурная зависимость молярного объема расплава теллурида ртути и ее описание на основе двухструктурной модели и теории ассоциированных равновесий // *ЖФХ*. – 1998. – Т. 72. – № 2. – С. 218–224.
4. Jordan A.S., Hegems M. Solid-liquid equilibria for quaternary solid solution approximation. // *J.Phys.Chem.Solids*. – 1975. – V. 36. – № 4. – P. 329–342.
5. Tung T., Su C. H., Liao P. K., Brebrick R.F. Measurement and Analysis of the Phase Diagram and Thermodynamic Properties In the Hg-Cd-Te system. *J. Vac.Sci.Technol.* – 1982. – V. 21. – № 1. – P. 117–124.

6. *Brebrick R.F.* Thermodynamic Modeling of the Hg-Cd-Te and Hg-Zn-Te systems. *J. Crystal Growth.* – 1988. – V. 86. – P.39–48.
7. *Lehoczky A., Szofran F.* *J. Electron. Mater.*, V. 10, N 6, 1981, p. 1131–1150.
8. *Tung T., Golonka L., Brebrick R.F.* Partial pressures over HgTe-CdTe solid solutions. II Result for 10,20, & 58 mole percent CdTe. // *J. Electrochem. Soc.* – 1981. – V. 12. – P. 451–456.
9. *Blair J., Newnham R.* Metallurgy of Elemental & compound semiconductors (Interscience, New York. – 1961. – P. 393
10. *Steininger J.* *Electron. Mater.* – 1976. – V. 5. – P. 299
11. *Кумецов В.В., Москвін Н.П., Сорочкин В.С.* Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. – М.: Металлургия, 1991. – 174 С.
12. *Harman T.C.* Liquidus isotherms, solidus lines & LPE growth in the Te-rich corner of the Hg-Cd-Te system. *J. Electron Mater.* – 1980. – V. 9. – № 6. – P. 945–961.
13. *Bowers J.E., Schmit J.L., Speerscheider C.j., Maciolek R.B.* Hg_{0.6}Cd_{0.4}Te LPE layers growth. *IEEE Trans. Electron. Devices.* – 1980. – V. ED27. – № 1. – P. 18–31.
14. *Schwartz J.P., Tung T., Brebrick R.F.* Partial pressures over HgTe-CdTe solid solutions. I. Calibration experiments & results for 41.6 mole percent CdTe. // *J. Electrochem. Soc.* – 1981. – V. 128. – № 2. – P. 438–451.

МОСКВІН Павло Петрович – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувачий кафедрою фізики Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- фізика напівпровідників;
- термодинаміка кристалізації напівпровідникових твердих розчинів.

ХОМЕНКО Адам Адамович – старший викладач кафедри фізики Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- напівпровідникові прилади, їх застосування в оптоелектроніці.

ВЕРБА Дмитро Костянтинович – студент Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- комп'ютерне моделювання фізичних процесів.

ПРИЦЕНКО Сергій Олександрович – студент Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- комп'ютерне моделювання технологічних процесів.

Подано 27.01.2005