

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ $k_{0 \text{ limB}}$ В КАДМИИ И ЦИНКЕ

Г.П.Ковтун, А.П.Щербань, О.А.Даценко

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ
ХФТИ, г. Харьков, Украина*

Подано результати розрахунків граничних коефіцієнтів розподілу $k_{0 \text{ limB}}$ окремих домішок у кадмії і цинку методом математичного аналізу кривих солідуса і ліквідуса діаграм стану і графічної екстраполяції цих функцій. Визначено параметри досягнення граничних значень $k_{0 \text{ limB}}$ розглянутих домішок у Cd і Zn: $\Delta T_{\text{MA}} \leq 10 \text{ K}$, $x_{\text{B}}^* < 0,1 \text{ ат.}\%$. Визначено критерій збігу значень $k_{0 \text{ limB}}$, визначених методом математичного аналізу діаграм стану з теоретичними розрахунками.

Представлены результаты расчетов предельных коэффициентов распределения $k_{0 \text{ limB}}$ отдельных примесей в кадмии и цинке методом математического анализа кривых солидуса и ликвидуса диаграмм состояния и графической экстраполяции этих функций. Определены параметры достижения предельных значений $k_{0 \text{ limB}}$ рассмотренных примесей в Cd и Zn: $\Delta T_{\text{MA}} \leq 10 \text{ K}$, $x_{\text{B}}^* < 0,1 \text{ ат.}\%$. Определен критерий совпадения значений $k_{0 \text{ limB}}$, определенных методом математического анализа диаграмм состояния с теоретическими расчетами.

The results of accounts the limiting distribution coefficients $k_{0 \text{ limB}}$ of separate impurities in cadmium and zinc by mathematical analysis method of liquidus and solidus curves of diagram state and graphical extrapolation these functions are presented. It has been determined the parameters achievement of limiting values $k_{0 \text{ limB}}$ of considered impurities in Cd and Zn: $\Delta T_{\text{MA}} \leq 10 \text{ K}$, $x_{\text{B}}^* < 0,1 \text{ ат.}\%$. It has been determined the concurrence criterion of $k_{0 \text{ limB}}$ values determined by mathematical analysis method of diagram state with theoretical calculations.

Кадмий и цинк являются составными компонентами многих полупроводниковых соединений (CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, CdSe, ZnTe и др.), и к чистоте этих элементов предъявляются высокие требования.

Одним из способов получения высокочистых веществ является направленная кристаллизация, особенно на завершающем этапе их очистки. Важнейшими параметрами процесса направленной кристаллизации и целенаправленного использования ее рафинирующего действия являются равновесные коэффициенты распределения примесей k_{OB} , которые определяются термодинамическими свойствами основного компонента А и примеси В при скорости кристаллизации, равной или близкой нулю. Однако в области сверхчистых веществ однозначно определяемыми и наиболее точно описывающими распределение примесей в них при направленной кристаллизации являются предельные значения коэффициентов распределения примесей $k_{0 \text{ limB}}$.

Целью данной работы является определение предельных коэффициентов распределения примесей $k_{0 \text{ limB}}$ в кадмии и цинке методом математического анализа кривых линий солидуса и ликвидуса двойных диаграмм состояния.

Для расчетов $k_{0 \text{ limB}}$ в кадмии и цинке применялся метод математического анализа и графической экстраполяции линий солидуса и ликвидуса диаграмм состояния (ДС) в точке их пересечения при температуре плавления чистого компонента T_{MA} , т. е. когда концентрация примеси В стремится к нулю [1,2].

В данном случае форма линий солидуса и ликвидуса в исследуемых ДС с достаточной точностью может быть выражена полиномами второго порядка как функциями концентраций примесей:

$$T_{\text{S}} = p_{\text{SB}} \cdot x_{\text{SB}}^{*2} + q_{\text{SB}} \cdot x_{\text{SB}}^* + T_{\text{MA}}, \quad (1)$$

$$T_{\text{L}} = p_{\text{LB}} \cdot x_{\text{LB}}^{*2} + q_{\text{LB}} \cdot x_{\text{LB}}^* + T_{\text{MA}}, \quad (2)$$

где x_{SB}^* , x_{LB}^* - концентрации примесей в твердой и жидкой фазах при изотермическом сечении, ат. %; p_{SB} , q_{SB} , p_{LB} , q_{LB} - коэффициенты регрессии.

Введением в уравнения (1) и (2) отклонения температуры от точки плавления компонента А, т.е. разности температур $T_{\text{MA}} - T_{\text{S}} = \Delta T_{\text{S}}$ и $T_{\text{MA}} - T_{\text{L}} = \Delta T_{\text{L}}$, получим:

$$\Delta T_{\text{S}} = -p_{\text{SB}} \cdot x_{\text{SB}}^{*2} - q_{\text{SB}} \cdot x_{\text{SB}}^*, \quad (3)$$

$$\Delta T_{\text{L}} = -p_{\text{LB}} \cdot x_{\text{LB}}^{*2} - q_{\text{LB}} \cdot x_{\text{LB}}^*, \quad (4)$$

Поскольку равновесный коэффициент распределения k_{OB} представляет собой изотермическое отношение концентрации примеси $x_{\text{SB}}^*/x_{\text{LB}}^*$, должно соблюдаться равенство $\Delta T_{\text{S}} = \Delta T_{\text{L}} = \Delta T_{\text{MA}}$. Уравнения (3) и (4) можно объединить, и вывести явное выражение равновесного коэффициента распределения как функции концентрации примеси:

$$k_{\text{OB}} = \frac{p_{\text{LB}} \cdot x_{\text{LB}}^* + q_{\text{LB}}}{p_{\text{SB}} \cdot x_{\text{SB}}^* + q_{\text{SB}}}. \quad (5)$$

Предельный коэффициент распределения примеси ($k_{0 \text{ limB}}$) можно определить как предельное значение равновесного коэффициента при $T \rightarrow T_{\text{MA}}$ или концентрации примеси ($x_{\text{L,SB}}^* \rightarrow 0$). Эта величина может быть получена из (5) при $x_{\text{LB}}^* = x_{\text{SB}}^* = 0$:

$$k_{0 \text{ limB}} = \frac{q_{\text{LB}}}{q_{\text{SB}}} \quad (6)$$

Выше приведенные выкладки использовались для расчетов $k_{0 \text{ limB}}$ в кадмии и цинке. Коэффициенты регрессии рассчитывались методом наименьших квадратов по взятым из диаграмм состояния [3,4] парам значений: $T_{\text{S}}(i)$, $x_{\text{SB}}(i)$ и $T_{\text{L}}(j)$, $x_{\text{LB}}(j)$.

В таблице приведены значения коэффициентов регрессии для линий солидуса и ликвидуса в системах Cd, Zn – В и рассчитанные по (6) $k_{0 \text{ limB}}$ для рассмотренных элементов – примесей.

Полученные уравнения регрессии позволяют осуществить численную обработку областей концентраций, соответствующих на ДС сверхчистым кадмию и цинку. Для этого проводилась экстраполяция линий солидуса и ликвидуса до точки их пересечения при $T = T_{\text{MA}}$, т. е. когда концентрация примеси стремилась к нулю. При такой экстраполяции $k_{0 \text{ limB}}$ в области сверхчистого вещества определяется однозначно и имеет для каждой системы элемент примеси свое характерное значение, зависящее от вида вещества.

В обычном представлении ДС нельзя получить соотношения между концентрациями в области сверхчистых веществ. Для такого участка ДС целесообразно выбирать полулогарифмический или двойной логарифмический масштаб изображения.

В двойном логарифмическом масштабе по оси температуры откладываются отклонения от температуры плавления чистого компонента - ΔT_{MA} . Наклоны (тангенсы углов наклона) линий солидуса и ликвидуса при низких концентрациях принимают постоянные значения:

$$\frac{d\Delta T_{\text{MA}}}{dx_{\text{SB}}^*} = -2p_{\text{SB}} \cdot x_{\text{SB}}^* - q_{\text{SB}}, \quad (7)$$

$$\frac{d\Delta T_{\text{MA}}}{dx_{\text{LB}}^*} = -2p_{\text{LB}} \cdot x_{\text{LB}}^* - q_{\text{LB}}. \quad (8)$$

В области очень низких концентраций эти выражения принимают вид:

$$\left(\frac{d\Delta T_{\text{MA}}}{dx_{\text{SB}}^*} \right)_{x_{\text{SB}}^* \rightarrow 0} = -q_{\text{SB}}, \quad (9)$$

$$\left(\frac{d\Delta T_{\text{MA}}}{dx_{\text{LB}}^*} \right)_{x_{\text{LB}}^* \rightarrow 0} = -q_{\text{LB}}. \quad (10)$$

Следовательно, для низких концентраций при изображении в координатах $\Delta T_{\text{MA}} = f(\lg x^*)$ линии солидуса и ликвидуса располагаются одна от другой на расстоянии

$$\lg k_{0 \text{ limB}} = \lg x_{\text{SB}}^* - \lg x_{\text{LB}}^*. \quad (11)$$

На рис.1, 2 представлены бинарные диаграммы состояния в полу- и логарифмических координатах систем Cd - Hg, Cd - Sn, Cd - Zn; Zn - Al, Zn - Li; определены $k_{0 \text{ limB}}$ этих примесей методом графической экстраполяции: $k_{\text{OB}} = f(\Delta T)$, $T = f(x_{\text{L,B}}^*)$. На рис.1,г,ж и 2,б линии солидуса и ликвидуса являются параллельными. Это свидетельствует о том, что в области очень низких концентраций коэффициент распределения уже не имеет существенной зависимости от концентрации и идентичен своему предельному значению. Для систем Cd - Hg и Zn - Li взята более широкая область температур, вплоть до температуры эвтектики, поэтому на рис. 1, б, 2, г можно видеть изменение значения равновесного коэффициента распределения $k_{\text{OHg}} = 0,72$ и $k_{\text{OLi}} = 0,22$ при эвтектике, до его предельного значения $k_{0 \text{ limHg}} = 0,42$, $k_{0 \text{ limLi}} = 0,19$. Нужно отметить, что для остальных систем на ДС в области от T_{MA} до температуры эвтектики есть точки перегиба линий солидуса и ликвидуса. Полученные уравнения регрессии достаточно точно совпадают с реальными диаграммами состояния до этих точек, а после - вид кривых меняется, поэтому для этих систем рассматривались только интересующие нас области низких концентраций примесей и температур выше температуры эвтектики. Из представленных рисунков также видно, что предельные значения $k_{0 \text{ limB}}$ в кадмии и цинке достигаются при $\Delta T_{\text{MA}} < 10\text{K}$ и концентрациях $x_{\text{B}}^* < 0,1\text{at.}\%$. Необходимо также отметить хорошее совпадение значений $k_{0 \text{ limB}}$, полученных математическим анализом и определенных методом графической экстраполяции.

Для проверки полученных результатов использовали понятие проверочного критерия δ :

$$\frac{q_{\text{LB,теор}}}{q_{\text{LB,расч}}} = 1 \pm \delta \quad (12)$$

В идеальном случае это отношение должно быть равно единице, т.е. $q_{\text{LB,теорет}} = q_{\text{LB,расч}}$. Таким образом, величина δ может служить критерием степени совпадения линий солидуса и ликвидуса, рассчитанных при помощи уравнений регрессии по данным, полученным из ДС, и термодинамическим способом. $q_{\text{LB,теор}}$ определяли, используя формулу Хайеса и Чипмена [5]:

$$k_{\text{OB}} = 1 - \frac{\Delta H_{\text{MA}} \cdot \Delta T_{\text{MA}}}{R \cdot T_{\text{MA}}^2 \cdot x_{\text{LB}}}, \quad (13)$$

где ΔH_{MA} - энтальпия плавления основного компонента, R - универсальная газовая постоянная; x_{LB} - мольная доля концентрации примеси (x_{LB}^* , $x_{\text{SB}}^* = (x_{\text{LB}}, x_{\text{SB}}) \cdot 100$).

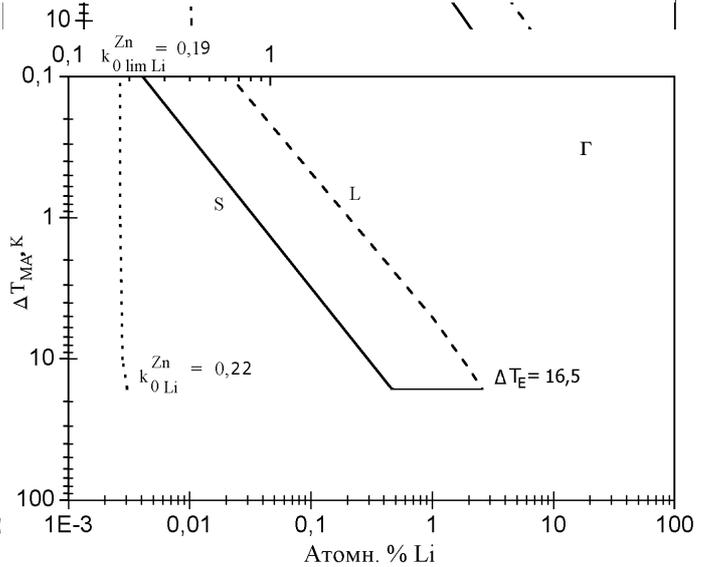
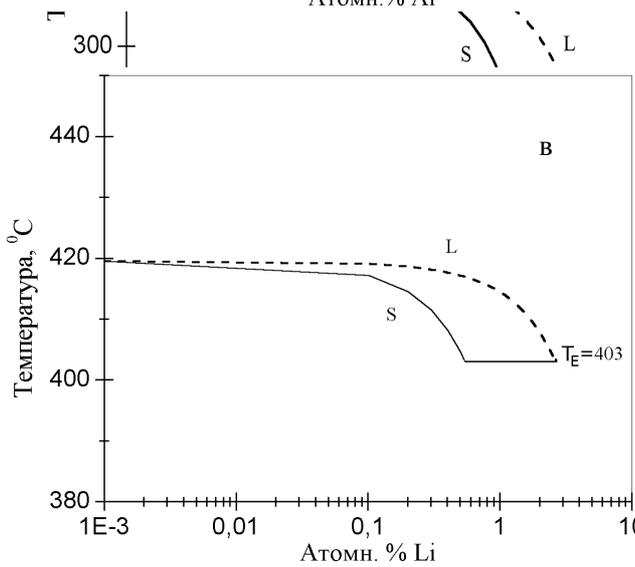
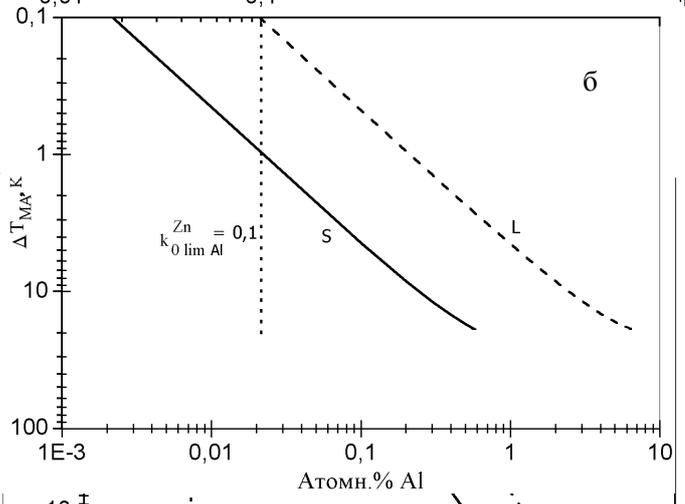
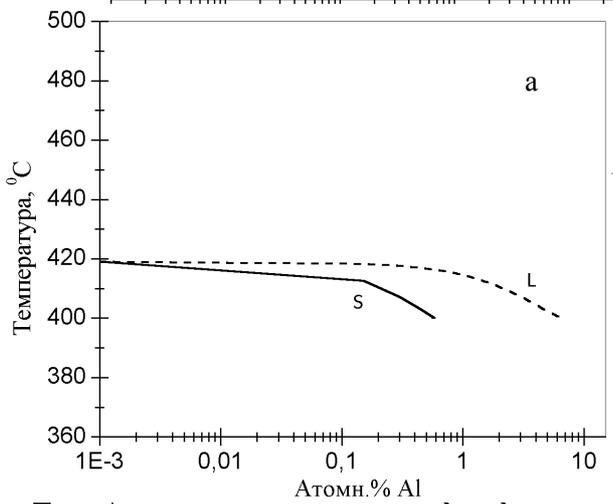
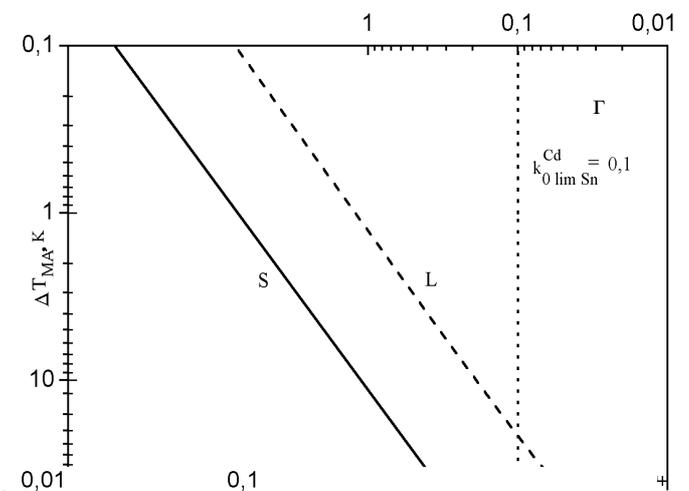
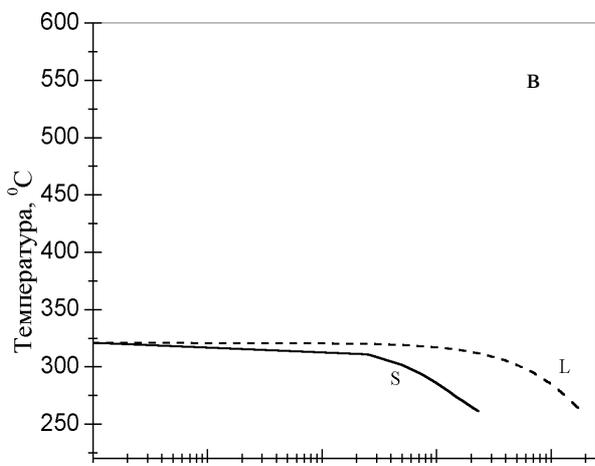
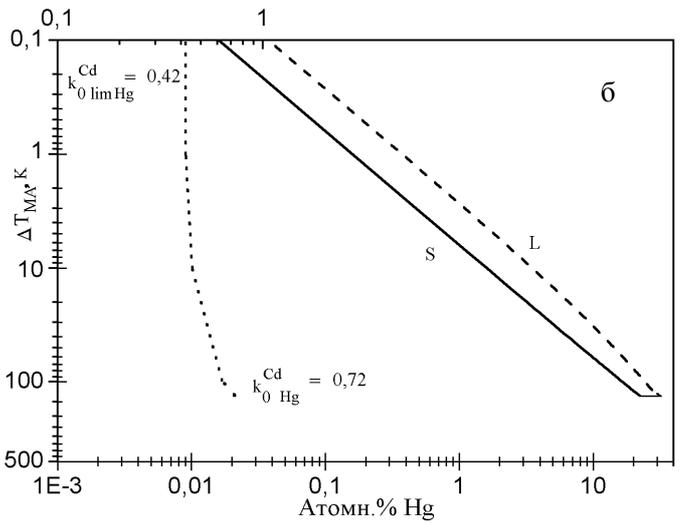
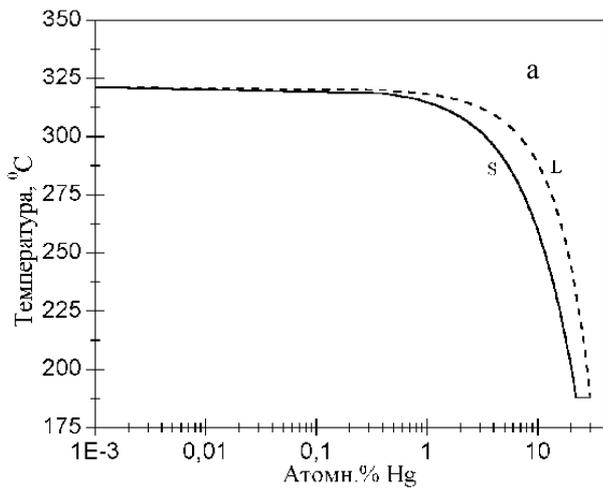


Рис.2. Бинарные диаграммы состояния систем Zn – В: в полу- и логарифмических координатах и $K_{0\lim B}^{Zn}$, определенные методом графической экстраполяции

Значения коэффициентов регрессии уравнений линий солидуса и ликвидуса в системах Cd, Zn - В, предельные коэффициенты $K_{0\lim B}$ и критерии совпадения аппроксимирующих уравнений

Система	p_{SB}	q_{SB}	p_{LB}	$q_{LB\text{врасч}}$	$q_{LB\text{геор}}$	$k_{0\lim B}$	$q_{LB\text{геор}}/q_{LB\text{врасч}}$	$\delta, \%$
Cd - Zn	- 0,9621	- 8,9750	- 0,0800	- 3,1756	- 3,0739	0,35	0,968	3,2
Cd - Sn	7,1146	- 42,0949	0,0440	- 4,0603	- 4,2750	0,096	1,016	1,6
Cd - Hg	0,0144	- 6,2499	- 0,0583	- 2,6480	- 2,7428	0,42	1,036	3,6
Zn - Al	23,3292	- 46,2323	0,2875	- 4,7623	- 4,9005	0,1	1,029	2,9
Zn - Li	- 15,0546	- 21,8824	- 0,7632	- 4,2685	- 4,3560	0,2	1,020	2,0

В результате дифференцирования выражения (13), решенного относительно ΔT_{MA} , и учитывая, что рассматриваются предельные значения $T \rightarrow T_{MA}$

и $x_{LB}^* \rightarrow 0$, т.е. $k_{0B}(x_{LB}^* \rightarrow 0) = k_{0\lim B}$ и соотношения (10), можно записать:

$$q_{LB, \text{теор}} = (1 - k_{0\lim B}) \cdot \frac{R \cdot T_{MA}^2}{100 \cdot \Delta H_{MA}}. \quad (14)$$

В таблице приведены значения критериев совпадения расчетных и теоретических результатов δ , %, где $q_{LB, \text{расч}}$ - коэффициент при линейном члене в уравнении регрессии (2), а $q_{LB, \text{теор}}$ определялось из (14) для термодинамических параметров: $R = 8,31 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, $\Delta H_{Mcd} = 6,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta H_{Mzn} = 7,33 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{Mzn} = 693 \text{ К}$, $T_{Mcd} = 594 \text{ К}$ [1]. Низкие значения δ свидетельствуют о незначительных погрешностях в аппроксимирующих уравнениях.

Таким образом, представлены результаты расчетов предельных коэффициентов распределения $k_{0\lim B}$ отдельных примесей в кадмии и цинке методом математического анализа кривых солидуса и ликвидуса диаграмм состояния и графической экстраполяции этих функций. Определены параметры достижения предельных значений $k_{0\lim B}$ рассмотренных при-

месей в Cd и Zn: $\Delta T_{MA} \leq 10 \text{ К}$, $x_B^* < 0,1 \text{ ат.}\%$. Определен критерий совпадения значений $k_{0\lim B}$, определенных методом математического анализа диаграмм состояния с теоретическими расчетами.

Литература

1. И.Бартел, Э.Буринг, К.Хайн, Л.Кухарж. *Кристаллизация из расплавов*: Справ. изд./Пер. с нем. М.: «Металлургия», 1987, 320 с.
2. L. Kuchar, B. Wozniakova and J. Drapala. Segregation behavior during the zone melting of refractory metals. // *Journal of Crystal Growth*. 1981, v.52, p. 359-366.
3. М.Хансен, К.Андерко. *Структуры двойных сплавов*. Т. 1, 2. М.: «Металлургиздат», 1962, 1480 с.
4. А.Е.Вол, И.К.Каган. *Строение и свойства двойных металлических систем*. Т. IV: Справочник. - М.: «Наука», 1979, 576 с.
5. A.Hayes, J. Chipman // *Trans. AIME*. 1939. v. 135, p. 85.