

МАТЕРИАЛЬНАЯ СИСТЕМА CdTe–ZnTe–HgTe: АНАЛИЗ СМЕШИВАЕМОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

К.М. ГАМБАРЯН^{1*}, А.К. СИМОНЯН²,
В.М. АРУТЮНЯН¹, М.К. ГАМБАРЯН¹

¹Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

²Синопсис Армения, Ереван, Армения

*e-mail: kgambaryan@ysu.am

(Поступила в редакцию 18 сентября 2020 г.)

Исследованы псевдобинарные системы HgTe–CdTe, ZnTe–CdTe и HgTe–ZnTe и определены энергии смешения Гиббса в интервале температур 400–1000 К. Анализ области смешиваемости для четырехкомпонентного твердого раствора CdZnHgTe также осуществлен с помощью расчета свободной энергии Гиббса. Количественные исследования показывают, что для материальной системы CdTe–HgTe в указанном выше температурном диапазоне отсутствует область несмешиваемости. В отличие от этой системы, для твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ уже выявляется область несмешиваемости в пределах $x = 0.4\text{--}0.6$ при $T=400$ К. Для материальной системы ZnTe–HgTe ситуация более сложная. При этом взаимное включение компонентов энергетически выгодно только до примесных концентраций, а несмешиваемость возникает практически во всем интервале составов, начиная с температуры $T = 800$ К и ниже. Кроме того, расчеты показывают, что для четырехкомпонентного твердого раствора CdZnHgTe область несмешиваемости существует в указанном выше температурном диапазоне, однако уменьшается при повышении температуры. Представленные результаты могут быть использованы при выращивании многокомпонентных объемных кристаллов, эпитаксиальных тонких пленок и наноструктур на основе твердых растворов CdZnHgTe.

1. Введение

Соединения II–VI с широкой и узкой запрещенной зоной являются одним из наиболее важных материалов для высокоэффективных оптоэлектронных устройств, таких как светоизлучающие и лазерные диоды, работающие в синем и ультрафиолетовом спектральном диапазоне, а также в средней и дальней инфракрасной области спектра. Кроме того, высокая ионность этих соединений делает их хорошим кандидатом для использования в приборах электрооптической и электромеханической связи. Соединения II–VI с широкой запрещенной зоной являются также перспективными материалами для таких применений, как

пироэлектрические и пьезоэлектрические устройства, солнечные элементы, различные датчики и так далее. [1]. Тонкие пленки на основе твердых растворов CdZnHgTe обычно выращиваются с использованием обычного метода газофазной эпитаксии (VPE). С развитием науки и техники возникли новые и более высокие требования к качеству и свойствам таких материалов. По этой причине были разработаны новые методы эпитаксиального выращивания, включая эпитаксию из горячих стенок (HWE), газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (MOCVD), молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE), металлоорганическая молекулярно-лучевая эпитаксия (MOMBE) и атомно-послойная эпитаксия (ALE). Используя эти методы выращивания, был улучшен не только контроль толщины выращиваемых пленок, но также их качество.

Широкий спектр полупроводниковых нанопроволок на основе Si, Ge, соединений III–V и II–VI был выращен с использованием химического осаждения из паровой фазы, термического испарения, термического синтеза из растворов, молекулярно-лучевой эпитаксией и методом пар-жидкость-твердое тело (VLS), где в качестве катализатора используются металлы. Однако до сих пор опубликовано лишь несколько сообщений о синтезе нанопроволок и других наноструктур на основе теллура. Наноструктуры на основе ZnTe, HgTe и CdTe были получены с помощью химического синтеза или методов CVD, а недавно сообщалось о выращивании нанопроволок ZnTe методом MBE [1–6].

В процессе роста полупроводниковых кристаллов из расплавов термодинамические и теплофизические свойства расплавов являются важными параметрами для оптимизации процесса роста, а также при теоретическом моделировании процесса. Однако, в целом существует лишь ограниченное количество данных о термодинамических и теплофизических свойствах расплавленных полупроводников на основе ртути (Hg) из-за их высокого давления пара и химической активности. Твердые растворы $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) широко изучались в области малых концентраций ($x \leq 0.2$) как потенциально лучший материал для изготовления ИК-детекторов, поскольку особенности химической связи делает этот материал относительно более стабильным по сравнению с HgCdTe [7]. Псевдобинарная система ZnTe–CdTe была исследована при 900 К с помощью масс-спектрометрических измерений с ячейкой Кнудсена. Определены состав и давление пара, активности ZnTe и CdTe, а также энергия смешения Гиббса. Результаты показывают, что зависимости активностей CdTe и ZnTe от состава демонстрируют, соответственно, положительные и отрицательные отклонения от идеальности и что энергия смешения Гиббса меньше, чем у идеального раствора. При 900 К в системе ZnTe–CdTe существует непрерывный ряд твердых растворов без разрыва смешиваемости, а сублимация неконгруэнтна. Зависимость активности CdTe от состава в данном твердом растворе при 780 К свидетельствует

также о наличии фазовой сегрегации [8].

В 1959 году публикация Лоусона и его сотрудников [9] положила начало разработке твердых растворов HgCdTe с переменной шириной запрещенной зоны, обеспечивающих беспрецедентную степень свободы в конструкции инфракрасных детекторов. В этой первой статье сообщается как о фотопроводящем, так и о фотовольтаическом отклике на длинах волн, достигающих до 12 мкм, и что этот материал является многообещающим для ИК-детекторов [10]. Разработка технологии HgCdTe была и остается в первую очередь для специальных приложений. Негативный аспект поддержки оборонных агентств был связан с требованиями секретности, что препятствовала и продолжает препятствовать конструктивному сотрудничеству между исследовательскими группами на национальном и особенно на международном уровне. Кроме того, основное внимание уделялось созданию и демонстрации матрицы фокальной плоскости (FPA), и гораздо меньше – созданию базы знаний. Тем не менее за пять десятилетий был достигнут значительный прогресс. Кроме того, достаточное рассогласование решеток между CdTe / ZnTe, CdTe / HgTe и HgTe / ZnTe, равное 5.8%, 2.1% и 7.8%, соответственно, позволяет рассматривать эти материалы как очень привлекательные также для инженерии наноструктур в режиме роста Странски–Крастанова.

В данной статье мы представляем термодинамические исследования четырехкомпонентной материальной системы $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Hg}_y\text{Te}$ и квазибинарных твердых растворов CdTe–HgTe, CdTe–ZnTe и ZnTe–HgTe в различных температурных диапазонах.

2. Анализ смешиваемости твердых растворов CdZnHgTe

Чтобы проанализировать задачу смешиваемости для системы твердых растворов CdZnHgTe, мы рассчитали свободную энергию смешивания Гиббса, используя следующее соотношение:

$$\Delta G(x, y) = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура, ΔH и ΔS – энтальпия и энтропия смешиваемости, соответственно, которые определяются следующими выражениями [11–14]:

$$\begin{aligned} \Delta H(x, y) &= \alpha_{\text{CdTe-ZnTe}}(1-x-y)x + \alpha_{\text{ZnTe-HgTe}}xy + \alpha_{\text{CdTe-HgTe}}(1-x-y)y, \\ \Delta S(x, y) &= RT\{x \ln x + y \ln y + (1-x-y) \ln(1-x-y)\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь α – параметр псевдобинарного взаимодействия [11,14], а R – универсальная газовая постоянная. Параметр взаимодействия α – это характерный индекс несмешиваемости, обусловленной напряжением решетки. Согласно так называемой модели «delta-lattice parameter» (DLP) [14–16], параметр

взаимодействия представляется в следующем виде:

$$\alpha_{AB} = 4k \left[\frac{1}{2} (a_A^{-2.5} + a_B^{-2.5}) - \left(\frac{a_A + a_B}{2} \right)^{-2.5} \right], \quad (3)$$

где a_A и a_B – постоянные кристаллических решеток компонентов А и В, а k – константа. Для соединений с кубической симметрией и относительно малых значениях рассогласования кристаллических решеток, фактор k берется равным 1.15×10^7 кал/(моль $\times \text{\AA}^{2.5}$) [14–16]. Поэтому, это значение k мы использовали для твердых растворов $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Hg}_y\text{Te}$. Рассчитанные значения параметра взаимодействия представлены в Таблице 1.

2D и 3D диаграммы зависимостей молярной свободной энергии Гиббса от состава твердых растворов CdTe-HgTe , CdTe-ZnTe and ZnTe-HgTe в температурном интервале 400–1000 К показана на Рис.1. Эти диаграммы были рассчитаны с помощью выражения (1) и построены с учетом рассчитанных значений ΔH и ΔS с помощью выражения (2).

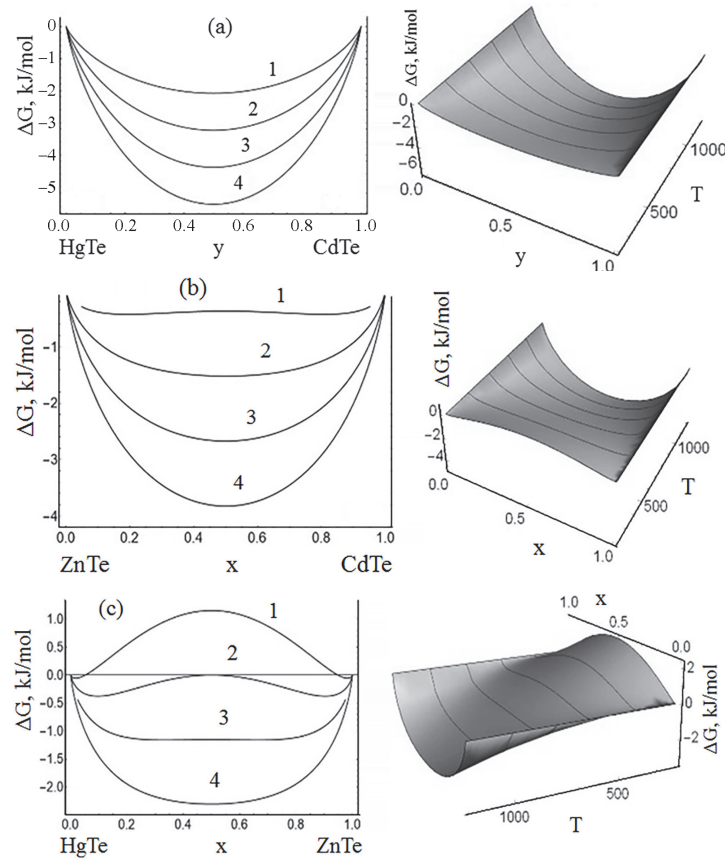


Рис.1. 2D и 3D диаграммы зависимостей молярной свободной энергии Гиббса от состава твердого раствора и температуры (1 – 400 К, 2 – 600 К, 3 – 800 К и 4 – 1000 К).

Табл.1.

Компоненты	Параметр взаимодействия α Дж/моль	Температура плавления T , К	
		CdTe	1314
CdTe–HgTe	875.235	CdTe	1314
CdTe–ZnTe	7750	ZnTe	1513
ZnTe–HgTe	13.829	HgTe	873

Из Рис.1 хорошо видно, что, в отличие от твердого раствора HgTe–CdTe, в системах ZnTe–CdTe и HgTe–ZnTe возникает область несмешиваемости, которая обусловлена увеличением свободной энергии при увеличении концентрации CdTe в ZnTe и ZnTe в HgTe, соответственно. В системах с большой разницей в постоянных решеток, высокая положительная энтальпия смешения может преодолеть отрицательную энтропию смешения при температурах ниже критических, что приводит к увеличению свободной энергии. Это означает, что в равновесных неупорядоченных твердых растворах при значениях состава между бимодальными точками, он должен распадаться на две отдельные твердые фазы [16].

Детальный анализ результатов, представленных на Рис.1, показывает, что для системы CdTe–HgTe в интервале температур $T = 400–1000$ К отсутствует область несмешиваемости. Однако, в отличие от этой системы, для твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ уже выявляется область несмешиваемости в пределах концентраций $x = 0.4–0.6$ при $T = 400$ К. Для системы ZnTe–HgTe взаимное добавление компонентов энергетически выгодно только до примесных значений концентраций, и область несмешиваемости возникает в очень большом интервале составов, уже начиная с температуры $T = 800$ К и ниже. Расчеты также наглядно показывают, что для четырехкомпонентной системы CdZnHgTe область несмешиваемости уменьшается при повышении температуры, что хорошо видно на схематических 3D-диаграммах (Рис.2) зависимости молярной

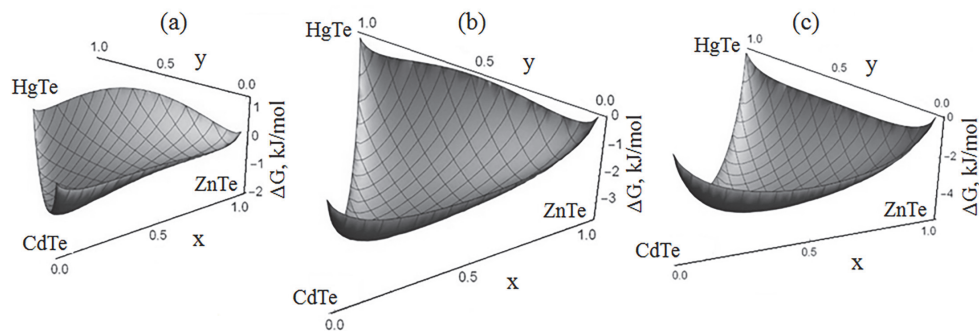


Рис.2. Схематическая 3D диаграмма молярной свободной энергии твердого раствора CdZnHgTe при температурах (a) $T = 400$ К, (b) $T = 600$ К, (c) $T = 800$ К, соответственно.

свободной энергии от состава системы CdZnHgTe в температурном интервале 400–1000 К. Проекции соответствующих изоэнергетических срезов представлены на Рис.3.

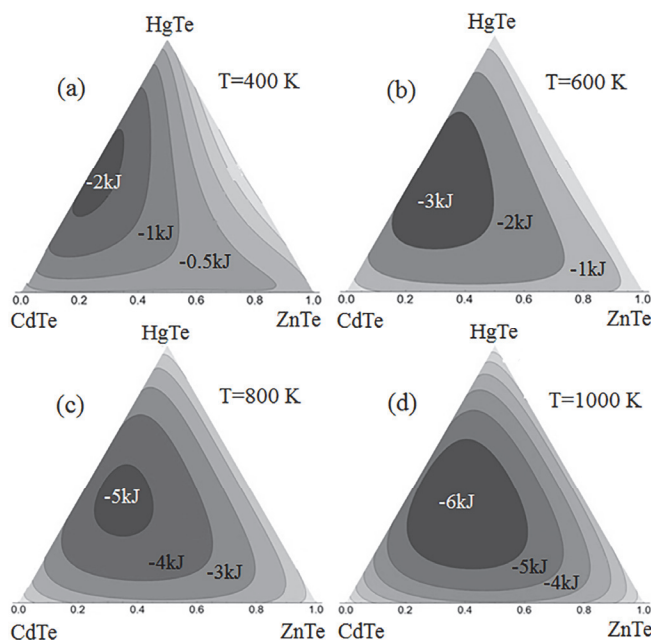


Рис.3. Изоэнергетические проекции срезов молярной свободной энергии твердого раствора CdZnHgTe при температурах (a) $T = 400$ К, (b) $T = 600$ К, (c) $T = 800$ К, (d) $T = 1000$ К, соответственно.

3. Заключение

Таким образом, были исследованы псевдобинарные системы HgTe–CdTe, ZnTe–CdTe и HgTe–ZnTe и определены энергии смешения Гиббса в интервале температур 400–1000 К. Анализ области смешиваемости для четырехкомпонентного твердого раствора CdZnHgTe также был осуществлен с помощью расчета свободной энергии Гиббса. Количественные исследования показали, что для материальной системы CdTe–HgTe в указанном выше температурном диапазоне отсутствует область несмешиваемости. В отличие от этой системы, для твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ уже выявляется область несмешиваемости в пределах концентраций $x=0.4\text{--}0.6$ при $T = 400$ К. Для материальной системы ZnTe–HgTe ситуация более сложная. При этом взаимное включение компонентов энергетически выгодно только до примесных концентраций, а несмешиваемость возникает практически во всем интервале составов, начиная с температуры $T = 800$ К и ниже. Кроме того, расчеты показали, что для четырехкомпонентного твердого раствора CdZnHgTe область несмешиваемости существует в указанном выше температурном диапазоне, однако уменьшается при повышении температуры.

Представленные результаты могут быть использованы при выращивании многокомпонентных объемных кристаллов, эпитаксиальных тонких пленок и наноструктур на основе твердых растворов CdZnHgTe.

Авторы выражают благодарность Комитету науки РА за финансирование данного исследования в рамках гранта No. 18Т–2J016.

ЛИТЕРАТУРА

1. **S. Kasap, P. Capper.** (Eds.). Wide Bandgap II–VI Semiconductors: Growth and Properties. Springer Handbook of Electronics and Photonics Materials. Part B, 2007, p.p. 1–20.
2. **T. Potlog, N. Maticiuc, A. Mirzac, P. Dumitriu, D. Scortescu.** CAS 2012 (International Semiconductor Conference), Sinaia, 2012, p. 321, doi: 10.1109/SMICND.2012.6400772.
3. **I. Duz, S. Erdem, S. Ozdemir Kart, V. Kuzucu.** Archives of Materials Science and Engineering, **79**, 5 (2016).
4. **T. Wojtowicz, E. Janik, et al.** Journal of the Korean Phys. Society, **53**, 3055 (2008).
5. **G.I. Rusu, P. Prepelita, N. Apetroaei, G. Popa.** Journal of Optoelect. and Advan. Materials, **17**, 829 (2005).
6. **M.A.M. Seyam, A. Elfalaky.** Vacuum, **57**, 31 (2000).
7. **C.-H. Su, Y.-G. Sha, K. Mazuruk, S.L. Lehoczky.** J. Appl. Phys., **80**, 137 (1996).
8. **A.S. Alikhanian, V.N. Guskov, A.M. Natarovskii, V.V. Kovalenko.** Inorganic Materials, **39**, 234 (2003).
9. **W.D. Lawson, S. Nielson, E.H. Putley, A.S. Young.** J. Phys. Chem. Solids, **9**, 325 (1959).
10. **A. Rogalski.** Optoelectronics Review, **18**, 284 (2010).
11. **H. Ihsiu, G.B. Stringfellow.** Appl. Phys. Lett., **69**, 2701 (1996).
12. **O.S. Emeljanova, S.S. Strelchenko, M.P. Usacheva.** Semiconductors, **43**, 135 (2009).
13. **V.G. Deibuk.** Semiconductors, **37**, 1151 (2003).
14. **E.N. Vigdorovich, Yu.N. Sveshnikov.** Inorganic Materials, **36**, 465 (2000).
15. **A. Wakahara, T. Tokuda, X.-Z. Dang, S. Noda, A. Sasaki.** Appl. Phys. Lett., **71**, 906 (1997).
16. **G.B. Stringfellow.** Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice, USA, San Diego: Elsevier, 1999.

CdTe–ZnTe–HgTe ՆՅՈՒԹԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳ: ՊԻՆԴ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ
ՀԱՄԱՏԵՂԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ

Կ.Մ. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ, Ա.Կ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Մ.Կ. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են HgTe–CdTe, ZnTe–CdTe և HgTe–ZnTe քվազիերկադարիչ նյութական համակարգերը և որոշվել է դրանց խառնման Գիբսի էներգիաները 400–1000 Կ ջերմաստիճանային տիրույթում: Գիբսի ազատ էներգիան հաշվարկելու միջոցով նաև վերլուծվել է քառաբադարիչ CdZnHgTe պինդ լուծույթի անհամատեղելիության գոտիները: Քանակական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ վերոհիշյալ

ջերմաստիճանային տիրույթում CdTe-HgTe նյութական համակարգի համար չկա անհամատեղելիության գոտի: Ի տարբերություն այս համակարգի, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ պինդ լուծույթների համար անհամատեղելիության գոտի արդեն բացահայտվում է բաղադրությունների $x = 0.4-0.6$ տիրույթում՝ $T = 400$ Կ-ում: ZnTe-HgTe նյութական համակարգի համար իրավիճակն ավելի բարդ է: Այս դեպքում բաղադրիչների փոխադարձ ներառումը էներգետիկորեն բարենպաստ է միայն մինչև խառնուրդային կոնցենտրացիաներ, և անհամատեղելիությունը գործնականում տեղի է ունենում բաղադրությունների ամբողջ տիրույթում՝ սկսած $T = 800$ Կ ջերմաստիճանից և ցածր: Բացի այդ, հաշվարկները ցույց են տալիս, որ CdZnHgTe քառաբաղադրիչ պինդ լուծույթի համար ևս գոյություն ունեն անհամատեղելիության գոտիներ վերոնշյալ ջերմաստիճանային տիրույթում, բայց ջերմաստիճանի բարձրացման հետ մեկտեղ նվազում են: Ներկայացված արդյունքները կարող են օգտագործվել CdZnHgTe պինդ լուծույթների հիման վրա ծավալային բյուրեղների, էպիտաքսային բարակ թաղանթների և նանոկառուցվածքների աճեցման համար:

CdTe–ZnTe–HgTe MATERIAL SYSTEM: SOLID SOLUTIONS MISCIBILITY ANALYSIS

K.M. GAMBARYAN, A.K. SIMONYAN, V.M. AROUTIOUNIAN, M.K. GAMBARYAN

The pseudobinary HgTe–CdTe, ZnTe–CdTe and HgTe–ZnTe systems were studied and Gibbs energy of mixing were determined at 400–1000 K temperature range. Miscibility gap analysis for CdZnHgTe quaternary material system is also performed by the Gibbs free energy calculations. Quantitative explorations show that there is no immiscibility gap for CdTe–HgTe material system in the mentioned above temperature range. In spite of that system, for the $Cd_{1-x}Zn_xTe$ solid solutions, an immiscibility gap within $x = 0.4-0.6$ at $T = 400$ K already revealed. For the ZnTe–HgTe material system the situation is more complicated. Here, mutual incorporation of components is energetically favorable only up to impurity levels and an immiscibility gap occurs at entire compositions range starting from $T = 800$ K temperature and below. In addition, our calculations show that for the CdZnHgTe quaternary material system the immiscibility gap exists at the mentioned above temperature range and decreases at temperature increasing. Presented results can be useful at the growth of multicomponent bulk crystals, epitaxial thin films and nanostructures based on CdZnHgTe material system.