

05.3; 06.3

© 1991

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $MnTe-HgTe-Te$ М.А. Д а н и л о в, А.М. Л и т в а к,
К.Е. М и р о н о в

Твердые растворы $Mn_xHg_{1-y}Te$ (МРТ) весьма перспективны для создания оптоэлектронных приборов в средней и дальней инфракрасной области. В последнее время появилось большое число работ (см., например, обзор [1]), посвященных исследованию электрофизических свойств МРТ, а также технологическим методам его получения. В настоящей работе представлены данные по экспериментальному исследованию технологических условий получения МРТ методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) на подложку $CdTe$ из расплавов $MnTe-HgTe-Te$. Ранее были опубликованы данные по диаграмме плавкости (ДП) квазибинарного разреза $MnTe-HgTe$ [2] и исследование методом ДТА (дифференциально-термический анализ) поверхности ликвидуса системы $MnTe-HgTe-Te$ [4]. Попытка построить ДП в общем виде предпринята в [3]. Отметим, однако, что метод ДТА дает большую ошибку при определении поверхности ликвидуса из-за значительного переохлаждения расплава, поэтому мы предприняли исследование ДП этой системы методом визуально-термического анализа (ВТА) и ЖФЭ, кроме того, в рамках модели ПАР [7] провели расчет ДП этой системы.

М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а

Шихта готовилась из стандартного Mn , Hg и Te марки „экстра“ в графитизированных ампулах и в течении 24 часов термостатировалась в качающейся печи при температуре на 30–40 градусов выше предполагаемой температуры ликвидуса для данного состава. Закалка шихты производилась на воздухе.

Приготовленный сплав перегружали в специальную ампулу для проведения ВТА экспериментов, имевшую оптическое окно для наблюдения с помощью микроскопа за поведением расплава. Режим нагрева подбирался таким образом, чтобы в области температуры ликвидуса скорость нагрева не превышала 0.2–0.5 град/мин. Температура растворения последнего кристалла твердой фазы принималась за температуру ликвидуса. В связи с тем что плотность α -фазы в исследовавшихся нами случаях была ниже плотности расплава, процесс растворения легко наблюдался в микроскоп. После растворения всей твердой фазы температура медленно понижалась, и фиксировалась температура начала кристаллизации. Разница между T^{liq} и температурой начала кристаллизации указывала нам

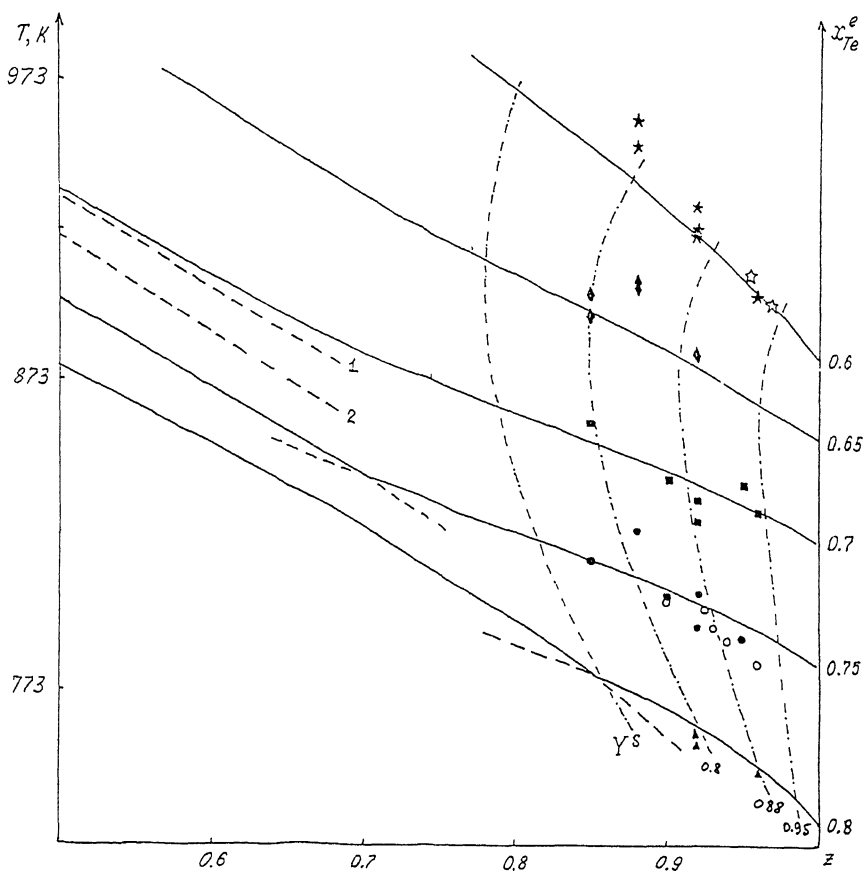


Рис. 1. Поверхность двухфазного равновесия системы $MnTe - HgTe - Te$ (размеры при постоянной концентрации $Te - x = 0.6, 0.65, 0.7, 0.75, 0.8$). Сплошная линия - расчет методом ПАР [7]. Пунктирные линии - расчет метастабильных веток. 1, 2 - метастабильные ветки ликвидуса, относящиеся к кристаллизации $MnTe_2$ при $x_{Te} = 0.65$ и 0.7 соответственно. $\star, \diamond, \blacksquare, \bullet, \blacktriangle$ - экспериментальные данные для $x_{Te} = 0.6, 0.65, 0.7, 0.75, 0.8$ соответственно (данные из таблицы). Полые точки - метод ЖФЭ, остальные - метод ВТА. Точечные линии - изоконцентраты солидуса для $Y_{HgTe}^S = 0.7, 0.8, 0.88, 0.9$.

безопасную величину переохлаждения (порядка 10-15 градусов) с минимальной вероятностью начала объемной кристаллизации α -фазы в процессе ЖФЭ на подложках $CdTe$. Состав полученных в ходе ЖФЭ эпитаксиальных пленок α -фазы на подложках $CdTe$ (толщиной до 50 мкм) анализировался на микроанализаторе САМЕВАХ.

Полученные с помощью ВТА и ЖФЭ экспериментальные данные представлены на рис. 1.

Для анализа диаграммы фазового равновесия в A^2B^6 системах ранее был предложен и удачно использовался метод полностью ассоциированных растворов (ПАР; см. [6]). Этот метод основан на предположении отсутствия диссоциации соединения A^2B^6 в расплаве и приводит к разделению анализируемой системы (например, двухкомпонентной) на 2 независимые части – расплав с растворителем A^2 (простая эвтектическая система $A^2-A^2B^6$) и расплав с растворителем B^6 (простая эвтектическая система $B^6-A^2B^6$).

Уравнение для коэффициентов активности компонентов расплава находилось из анализа вириального разложения средней молярной энергии Гиббса расплава по концентрациям компонентов (для $MnTe - HgTe - Te$ системы компонентами обогащенного теллуром расплава являются $MnTe - i$, $HgTe - j$ и $Te - k$) и выглядит следующим образом:

$$RTLn\chi_i^i = \sum_{j \neq i} \alpha_{ij}^i \chi_j^2 + \sum_{j < k \neq i} (\alpha_{ij}^i + \alpha_{ik}^i - \alpha_{jk}^i) \chi_j \chi_k + (2\chi_i - 0.5) \sum_{j \neq i} \beta_{ij}^i \chi_j^2 + \chi_j \chi_k \sum_{j < k \neq i} ((\chi_k - \chi_j) \beta_{jk}^i + \chi_l (\beta_{ij}^i + \beta_{ik}^i) + (1 - 2\chi_i) \psi_{ijk}^i), \quad (1)$$

где, например, параметр α_{ij}^i имеют следующий вид: $\alpha_{ij}^i = 2(\mu_{ij}^{ol} - \mu_i^{ol} - \mu_j^{ol} - RTLn 4)$, где μ_i^{ol} – стандартный химический потенциал i -го вещества в жидкой фазе. Параметры β_{ij}^i , ψ_{ijk}^i также выражаются через линейные комбинации стандартных химических потенциалов (аналогично [7]).

В случае сильно ассоциированных расплавов и применения модели ПАР для расчета параметров α_{ij}^i надо знать данные о соединениях типа A^2B^6 . В ряде систем такие соединения имеются, например $MnTe_2$ в системе $Mn - Te$. Однако это соединение плавится инконгруэнтно при $T=1010$ К и его стандартный химический потенциал в жидкой фазе (и величины $\Delta S_{MnTe_2}^f$ и $T_{MnTe_2}^f$ (энтропия и температура плавления $MnTe_2$)) неизвестен. Для нахождения этих величин можно использовать данные по ДП системы $MnTe$ [8] и, определив величину $\alpha_{MnTe-Te}^i$, найти величины $\Delta S_{MnTe_2}^f$ и $T_{MnTe_2}^f$ из уравнений:

$$\alpha_{MnTe-Te}^i = 2(\mu_{MnTe_2}^{ol} - \mu_{MnTe}^{ol} - \mu_{Te}^{ol} + RTLn 4) \quad (2)$$

$$-(\partial \alpha_{MnTe-Te}^i / \partial T) = 2(S_{MnTe_2}^o - S_{MnTe}^o - S_{Te}^o) + (\Delta S_{MnTe_2}^f - \Delta S_{MnTe}^f - \Delta S_{Te}^f) - RTLn 4 \quad (3)$$

Параметры, использованные для расчета методом ПАР коэффициентов активности компонентов жидких и твердых МРТ растворов; использовавшиеся при анализе термодинамические данные

Параметр $p=p_0+p_1T$	p_0 , Дж/моль	p_1 , Дж/мольК	
$\alpha_{HgTe-Te}^I$	-14200	33.6	$\Delta S_{HgTe}^f = 36.6$ Дж/мольК
$\alpha_{MnTe-Te}^I$	-13000	0.0	$T_{HgTe}^f = 943$ К
$\alpha_{MnTe-HgTe}^I$	14200	0.0	$\Delta S_{MnTe}^f = 41.86$ Дж/мольК
$\alpha_{MnTe-HgTe}^S$	600	0.0	$T_{MnTe}^f = 1438$ К
$\Phi_{Mn-HgTe-Te}$	205800	-320.0	$\Delta S_{MnTe_2}^f = 77.44$ Дж/мольК $T_{MnTe_2}^f = 1053$ К

$$-T^2(\partial(\alpha_{MnTe-Te}^I/T)/\partial T) = 2(H_{MnTe_2}^0 - H_{MnTe}^0 - H_{Te}^0) + (\Delta H_{MnTe_2}^f - \Delta H_{MnTe}^f - \Delta H_{Te}^f), \quad (4)$$

где $S_i^0, 298$, ΔS_i^f , $H_i^0, 298$, ΔH_i^f - стандартная энтропия, энтропия плавления, стандартная энтальпия и энтальпия плавления i -го вещества.

Определенные из уравнений 2-4 величины $\Delta S_{MnTe_2}^f$ и $T_{MnTe_2}^f$ представлены в таблице.

Величина параметра неидеальности $\alpha_{MnTe-HgTe}^I$ подбиралась регрессионными методами из наших данных по ДП системы $MnTe - HgTe - Te$.

Величины параметров неидеальности в системе $HgTe - Te$ были определены в работе [6], они позволяют описывать ДП этой системы с достаточной точностью.

Мы использовали для оценки величины параметра неидеальности МРТ уравнение, полученное в [9] для описания твердых растворов изовалентного замещения и проверенное для случая A_3B_5 твердых растворов:

$$\alpha_{MnTe-HgTe}^S = K(H_{MnTe} + H_{HgTe})(\alpha_{MnTe} - \alpha_{HgTe})^2 / (\alpha_{MnTe} + \alpha_{HgTe})^2, \quad (5)$$

где H_i - мольная энтальпия i -го компонента в твердом растворе, $K=33.6$ Дж/моль.

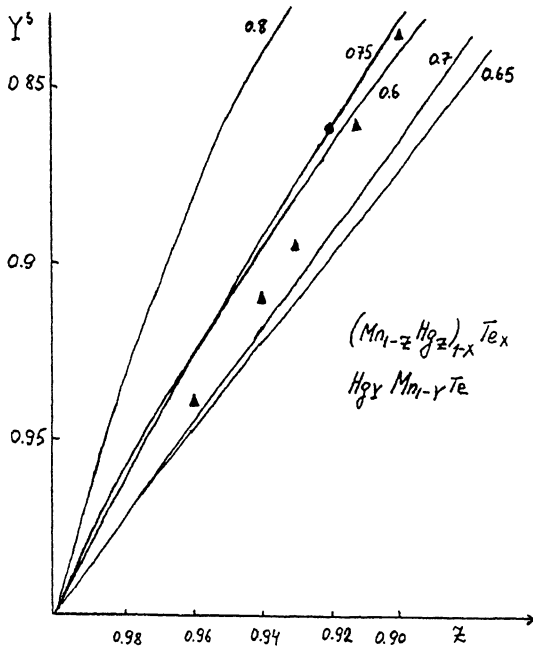


Рис. 2. Зависимость концентрации твердой фазы (Y^S_{HgTe}) от состава жидкой фазы (Z). Сплошная линия – расчет методом ПАР [7]. 1, 2, 3, 4, 5 – относятся к $x=0.8, 0.75, 0.6, 0.7, 0.65$. Экспериментальные данные (\bullet, \blacktriangle) относятся к $x=0.6, 0.75$ соответственно.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены изоконцентрационные разрезы ($X_{Te} = \text{const}$) ДП системы $MnTe - HgTe - Te$. Видно, что расчетные кривые (метод ПАР) удовлетворительно описывают данные эксперимента.

На рис. 2 представлена зависимость состава α -фазы от состава жидкой фазы. Видно, что использование рассчитанного по (9) параметра неидеальности дает удовлетворительные результаты. Отметим следующий интересный факт: масштаб изменения состава твердой фазы близко совпадает для разрезов с концентрацией Te в жидкой фазе равной 0.6 и 0.75, т.е. в этих случаях коэффициенты сегрегации Mn примерно равны.

Представленные экспериментальные данные, полученные двумя способами (ВТА и ЖФЭ), дают важную информацию о поведении поверхности ликвидуса системы $HgTe - MnTe - Te$. Тот факт, что температура ликвидуса растет при движении от разреза $HgTe - Te$ к разрезу $MnTe - Te$, говорит в пользу диаграммы с непрерывным рядом жидких и твердых растворов на разрезе $MnTe - HgTe$.

Авторы считают, что требуется дополнительное исследование этого вопроса, т.е. более тщательный (чем в работе [2]) анализ ликвидуса и солидуса квазибинарного разреза с учетом опыта работы [2] и данной работы.

Использование модели ПАР позволило на количественном уровне описать данные по диаграмме плавкости $MnTe - HgTe - Te$ системы, однако ограниченное число экспериментальных данных, необходимых для проверки адекватности модели, позволяет говорить лишь о предварительном исследовании.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] R o g a l s k i A. // Infrared Phys. 1991. V. 31. N 2. P. 117-166.
- [2] D e l v e s R.T., L e w i s B. // J. Phys. Chem. Solids. 1963. V. 24. N 4. P. 549-556.
- [3] В е с л а Р., W o l f f P.A., A g g a r - w a l R.L., Y u e n S.Y. // J. Vac. Sci. Technology. 1985. V. A3. N 1. P. 116-118.
- [4] Ж о в н и р Г.И., К л е ц к и й С.В., С о ч и н - с к и й Н.В., Ф р а с у н я к В.М. // Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы. 1989. Т. 25. № 7. С. 1216-1218.
- [5] А б р и к о с о в Н.Х., Д ю л ь д и н а К.А., Ж д а - н о в а В.В. // Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы. 1968. Т. 4. № 11. С. 1878-1884.
- [6] Л и т в а к А.М., Ч а р ы к о в Н.А. Термодинамическое моделирование в конденсированных A^2B^6 фазах. Модель полностью ассоциированных растворов (ПАР) // ЖПХ. 1991 (в печати).
- [7] Л и т в а к А.М., Ч а р ы к о в Н.А. // ЖФХ. 1990. Т. 64. № 9. С. 2331-2337.
- [8] Л и т в а к А.М. Термодинамический расчет диаграмм плавкости систем, содержащих инконгруэнтно плавящиеся соединения // ЖФХ (в печати).
- [9] Л и т в а к А.М., Ч а р ы к о в Н.А. // ЖНХ. 1990. Т. 35. № 12. С. 3059-3062.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
АН СССР, С.-Петербург

Поступило в Редакцию
15 августа 1991 г.