

05.3; 06.3; 12

© 1992

ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМ $ZnTe - HgTe - Te$ и $ZnTe - CdTe - HgTe - Te$

А.М. Андрухов, А.М. Литвак,
К.Е. Мионов

В последнее время возрос интерес к исследованию узкозонных полупроводниковых материалов на базе $HgTe$, содержащих в качестве широкозонной компоненты $ZnTe$ (система $Zn_xHg_{1-x}Te$) или $ZnTe$ наряду с $CdTe$ (система $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$). По своим электрофизическим свойствам эти полупроводники аналогичны $Cd_xHg_{1-x}Te$ - основному материалу ИК-техники. От КРТ подобные твердые растворы (ТР) отличаются большей стабильностью и устойчивостью относительно образования собственных дефектов [1].

До настоящего времени, однако, практически отсутствовали сведения об исследовании технологических аспектов получения подобных ТР. В литературе имеется одна статья, в которой методом визуальнотермического анализа (ВТА) исследованы несколько точек на поверхности ликвидуса системы $ZnTe - HgTe - Te$ [2]. Этих данных явно не достаточно для проведения процесса жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) в этой системе. Мы провели подробные исследования поверхности ликвидуса методом ВТА, а также получили слои ТР в этой системе методом ЖФЭ. Полученные экспериментальные данные (и, кроме того, литературные данные по диаграмме плавкости (ДП) систем $ZnTe - CdTe - Te$ и $CdTe - HgTe - Te$ [3, 4]) обрабатывались методом полностью ассоциированных растворов (ПАР). Результаты проведенного модельного рассмотрения позволили рассчитать ДП системы $ZnTe - CdTe - HgTe - Te$ и методом ЖФЭ получить ТР в этой системе. Проведенный теоретический анализ позволил обнаружить значительное влияние упругих напряжений эпитаксиального слоя (ЭС), выращенного на подложке $CdTe$, на процесс ЖФЭ этих ТР.

Методика эксперимента.

Шихта из элементарных Zn, Cd, Hg, Te марки „Экстра“, взвешенных в заданном соотношении, загружалась в кварцевую ампулу, которую после откачки до $\sim 10^{-5}$ атм отплавляли. Шихта гомогенизировалась в течение 10 часов во вращающейся печи при постоянной температуре на 50 градусов выше предполагаемой температуры ликвидуса для данного состава. После гомогенизации ампулы с шихтой охлаждались до комнатной температуры. Для проведения экспериментов по ВТА приготовленную шихту перегружали в специальную кварцевую ампулу, имевшую оптическое окно

для наблюдения за расплавом. Режим нагрева подбирался таким образом, чтобы на заключительном этапе растворения твердой фазы скорость нагрева не превышала 0.5 град/мин. Для наблюдения за состоянием поверхности шихты использовалась специальная оптическая схема и микроскоп МБС-9. Температуру растворения последнего кристалла твердой фазы принимали за температуру ликвидуса. После растворения всей твердой фазы температура медленно понижалась и фиксировалась температура начала объемной кристаллизации. Разница между температурой ликвидуса и температурой начала кристаллизации указывала нам безопасную величину переохлаждения с минимальной вероятностью начала объемной кристаллизации в процессе ЖФЭ. Величина безопасного переохлаждения составляла 10-15 градусов.

Эксперименты по ЖФЭ проводились в закрытой системе (отпаянная вакуумированная кварцевая ампула) на подложках теллурида кадмия. Начальная температура эпитаксии, при которой осуществлялся контакт расплава с подложкой, подбиралась для каждого состава на основе результатов по ВТА. Стандартная величина ступенчатого переохлаждения составляла 8 градусов. Время роста - 30 минут. Специальная конструкция ростовой печи позволяла проводить удаление расплава после роста путем центрифугирования ростового контейнера с угловой скоростью, оптимальной для получения наилучшей поверхности ЭС. Состав выращенных ЭС определялся методом количественного рентгеноспектрального микроанализа на установке „САМЕВАХ“.

Т е р м о д и н а м и ч е с к а я м о д е л ь р а с т в о р а - р а с п л а в а .

Для описания поверхности ликвидуса в системах $ZnTe-HgTe-Te$ и $ZnTe-CdTe-HgTe-Te$ использовалась модель ПАР. Эта модель разработана для описания ДП систем, соединения в которых слабо диссоциируют при плавлении, и ранее позволила получить хорошие результаты при описании ДП систем $Zn-Te$, $Hg-Te$, $Cd-Te$, $CdTe-HgTe-Te$, $MnTe-HgTe-Te$ [5, 6]. Основным уравнением модели (для описания химического потенциала компонента расплава) является уравнение:

$$RT \ln \gamma_i = \sum_{i=j} \alpha_{ij} x_j^2 + \sum_{j \neq k} (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} + \alpha_{jk}) x_j x_k + (2x_i - 0.5) \sum_{i=j} \beta_{ij} x_i^2 + \\ + \sum_{j < k} x_j x_k ((x_k - x_j) \beta_{jk} + x_i (\beta_{ij} + \beta_{ik}) + (1 - 2x_i) \psi_{ijk}), \quad (1)$$

где α_{ij} - параметр неидеальности, возникающей из-за парного взаимодействия компонентов i и j в растворе, β_{ij} и ψ_{ijk} - параметры неидеальности возникающие при учете тройных взаимодействий типа $i-i-j$ ($j-j-i$) и $i-j-k$ соответственно.

Это уравнение имеет универсальный характер (т. е. не зависит от способа выбора компонентов в системе - аналогичное уравнение получено ранее в [7] для описания коэффициента активности неассоциированных растворов) и получено из анализа вириального

Т а б л и ц а 1

Физико-химические параметры, необходимые для анализа системы $ZnTe-HgTe-Te$ и $ZnTe-HgTe-CdTe-Te$ ($\Delta S^{пл}$, $T^{пл}$ - энтропия и температура плавления)

Параметр (Дж/моль, Дж/(моль·К))

$\rho = \rho_0 + \rho_1 T$	ρ_0	ρ_1	$\rho = \rho_0 + \rho_1 T$	ρ_0	ρ_1
$\alpha_{HgTe-Te}$	-23400	33.5	$\beta_{ZnTe-Te}$	0.0	0.0
$\alpha_{CdTe-Te}$	4200	0.0	$\beta_{CdTe-Te}$	0.0	0.0
$\alpha_{ZnTe-Te}$	35000	-27.0	$\beta_{HgTe-ZnTe}$	0.0	0.0
$\alpha_{HgTe-ZnTe}^2$	24000	-41.9	$\beta_{HgTe-Te}$	0.0	0.0
$\alpha_{CdTe-ZnTe}^2$	-10500	0.0	$\psi_{CdTe-ZnTe-Te}$	-281100	210
$\alpha_{CdTe-HgTe}^2$	-4200	0.0	$\psi_{CdTe-HgTe-Te}$	-157800	167
$\alpha_{HgTe-ZnTe}^S$	4600	0.0	$\psi_{HgTe-ZnTe-Te}$	-334900	350
$\alpha_{HgTe-CdTe}^S$	0.0	0.0	$\psi_{CdTe-HgTe-ZnTe}$	0.0	0.0
$\alpha_{ZnTe-CdTe}^S$	-4200	0.0			

$HgTe$: $\Delta S^{пл} = 36.53$ Дж/(моль·К), $T^{пл} = 943$ К, $c_{11} = 4.34 \cdot 10^{12}$ Дж/м³, $c_{12} = 2.88 \cdot 10^{12}$ Дж/м³, $c_{44} = 1.87 \cdot 10^{12}$ Дж/м³.

$ZnTe$: $\Delta S^{пл} = 41.78$ Дж/(моль·К), $T^{пл} = 1563$ К, $c_{11} = 6.62 \cdot 10^{12}$ Дж/м³, $c_{12} = 3.75 \cdot 10^{12}$ Дж/м³, $c_{44} = 2.96 \cdot 10^{12}$ Дж/м³.

$CdTe$: $\Delta S^{пл} = 36.96$ Дж/(моль·К), $T^{пл} = 1365$ К, $c_{11} = 4.85 \cdot 10^{12}$ Дж/м³, $c_{12} = 3.27 \cdot 10^{12}$ Дж/м³, $c_{44} = 1.94 \cdot 10^{12}$ Дж/м³.

Примечание. Величины адиабатических упругих постоянных c_{ij} приведены при $T = 783$ К (температура эпитаксии) путем экстраполяции данных из [11, 12].

разложения свободной энергии Гиббса расплава по числу молей компонентов. Компонентами в методе ПАР выбираются ассоциированные частицы (например, $Hg-Te$, $Zn-Te$ и свободный Te - для системы $ZnTe-HgTe-Te$).

Для описания химического потенциала компонента ТР использовалась модель строго регулярных растворов с параметрами, полученными по методу, изложенному в [8]. Вклад упругих напряжений в функционал свободной энергии твердого раствора учитывался следующим образом:

$$G^{унр} = \lambda_{hkl} V (\alpha - \alpha_0)^2 / \alpha_0^2, \quad \mu_i^S, унр = (\partial G^{унр} / \partial n_i)_{T, p, n_j}$$

$$\alpha = \alpha_{ZnTe} x_{ZnTe} + \alpha_{CdTe} x_{CdTe} \quad \text{для системы } ZnTe-CdTe,$$

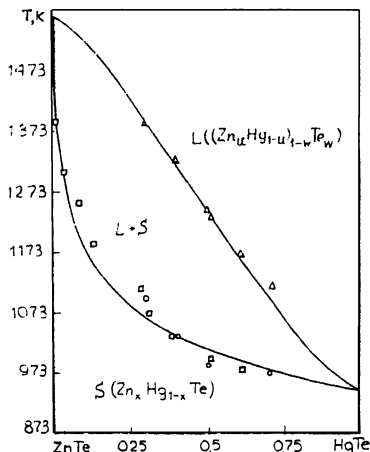


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $ZnTe - HgTe$. \square, \circ, Δ - экспериментальные данные из работ [9, 10], сплошная линия - расчет методом ПАР.

$$\alpha = \alpha_{ZnTe} x_{ZnTe} + \alpha_{CdTe} x_{CdTe} + \alpha_{HgTe} x_{HgTe} \quad \text{для системы} \\ ZnTe - CdTe - HgTe, \quad V = N\alpha \alpha^{3/4},$$

(2)

$$\lambda_{100} = (c_{11} + c_{12} - 2c_{12}^2) / c_{11},$$

$$\lambda_{111} = 6c_{44}(c_{11} + 2c_{12}) / (c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}),$$

где $G^{упр}$ - свободная энергия твердого раствора, связанная с упругими напряжениями, α и α_0 - постоянная решетки ЭС и подложки соответственно, V - молярный объем, $N\alpha$ - число Авогадро, λ_{hkl} - модули упругости для соответствующей ориентации кристаллической решетки (в нашем случае ЭС выращивались на плоскости (111)), c_{ji} - адиабатические упругие постоянные. Все необходимые для расчета параметры приведены в табл. 1.

Обсуждение результатов.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные [9, 10] по квазибинарному разрезу системы $ZnTe - HgTe$, а также расчетный ликвидус и солидус. Как видно, данные эксперимента удовлетворительно описываются в рамках расчета по предложенной термодинамической модели.

На рис. 2 приведены экспериментальные результаты по ДП системы $ZnTe - HgTe - Te$, полученные методом ВТА, и литературные данные по этой системе [2]. Кроме того, здесь же изображены

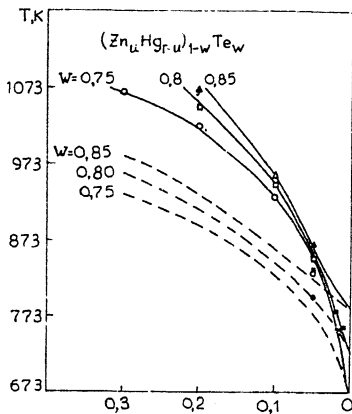


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы $ZnTe - HgTe - Te$. Состав жидкой фазы $(Zn_u Hg_{1-u})_{1-w} Te_w$; \circ , \square , Δ - экспериментальные данные по ликвидусу, полученные методом ВТА для $w=0.75$, 0.8 , 0.85 , соответственно. \bullet , \blacksquare , \blacktriangle - из работы [2]. * - данные ЖФЭ.

Сплошная линия - расчет методом ПАР изоконцентрат ликвидус для свободной кристаллизации: 1 - $w=0.75$, 2 - $w=0.8$, 3 - $w=0.85$, пунктиром изображены изоконцентраты ликвидус с учетом упругих напряжений при кристаллизации на подложку $CdTe$.

рассчитанные методом ПАР изоконцентраты ликвидус (при постоянном содержании Te). Видно, что экспериментальные данные довольно точно описываются по расчетной методике, с параметрами, приведенными в табл. 1. При проведении ЖФЭ было обнаружено значительное подрастворение подложки $CdTe$ в ходе эксперимента в том случае, если за начальную температуру роста, при которой осуществлялся контакт раствора с подложкой, брались данные ВТА, а переохлаждение составляло $5-7^\circ C$. Кроме того, концентрация $ZnTe$ в слое ТР была примерно в полтора раза ниже, чем расчетная. Связать это с некорректностью расчета было трудно, т. к. модель твердой фазы с параметром неидеальности, рассчитанным по модели [8], позволила хорошо описать данные квазибинарного разреза (см. рис. 1). Эти результаты заставили нас искать физическое объяснение сути полученного эффекта.

Наблюдаемый эффект был объяснен нами наличием значительного напряжения в ЭС, что связано с большими несогласованиями параметров решетки подложки и слоя. Дело в том, что постоянная решетки подложки $CdTe$ равна 6.48 \AA , тогда как постоянная решетки ЭС, рассчитанная по правилу Вегарда, значительно меньше (постоянная решетки $ZnTe$ равна 6.10 \AA , а $HgTe$ - 6.46 \AA). Можно предположить, что образующаяся в ходе роста слоя сетка дислокаций несоответствия лишь частично снимает эти напряжения.

Таблица 2

Экспериментальные (ЖФЭ на подложках $CdTe$) и расчетные (с учетом вклада упругих напряжений) данные по фазовым диаграммам систем: а) $ZnTe-HgTe-Te$ (состав жидкой фазы $(Zn_uHg_{1-u})_{1-w}Te_w$, реализуется твердый раствор $Zn_xHg_{1-x}Te$); б) $ZnTe-CdTe-HgTe-Te$ (состав жидкой фазы $(Zn_uCd_yHg_{1-u-y})_{1-w}Te_w$, реализуется твердый раствор $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$)

№	T(K)	u	w	x
а 1 (эксп.)	758	0.015	0.8	0.135
1 (расч.)	754	0.015	0.8	0.143

№	T(K)	u	g	w	x	y
б 1 (эксп.)	786.5	0.02	0.02	0.8	0.160	0.080
1 (расч.)	777.5	0.02	0.02	0.8	0.165	0.095
2 (эксп.)	775.0	0.012	0.01	0.8	0.117	0.072
2 (расч.)	758.0	0.012	0.01	0.8	0.115	0.055

Учет вклада упругих напряжений в функционал свободной энергии ТР показал, что в этом случае равновесная температура T должна быть примерно на $\sim 13-15$ °С ниже данных ВТА (для представленных в табл. 2 составов жидкой фазы), а состав слоя ТР должен содержать значительно меньше $ZnTe$, чем в случае свободной кристаллизации. Проведенные дополнительные ЖФЭ эксперименты показали, что понижение температуры эпитаксии примерно на 15 °С (относительно полученных методом ВТА для $ZnTe-CdTe-HgTe$ равновесных температур) позволяет полностью исключить подрастворение подложки – по данным микроанализа в образцах отсутствовал теллурид кадмия. Данные расчета при учете упругих напряжений в слое ТР и ЖФЭ результаты близко совпали (табл. 2). Таким образом, можно сделать вывод о том, что упругие напряжения в слое ТР $Zn_xHg_{1-x}Te$, выращенного на подложке $CdTe$, значительно влияют на условия ЖФЭ.

Аналогичное влияние имеет место и при выращивании ТР $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ на подложке $CdTe$, однако, масштаб эффекта меньше в связи с меньшим рассогласованием параметров решеток слоя и подложки и присутствием $CdTe$ в жидкой фазе. Данные по ЖФЭ этого ТР приведены в табл. 2. Расчетные значения концентрации $ZnTe$ в твердой фазе без учета вклада упругих напряжений в функционал свободной энергии ТР примерно в полтора раза превышали значения, полученные в эксперименте. Учет напряжений позволил получить расчетные концентрации близкие к экспериментальным. Как видно из табл. 2, расчетные T несколько ниже температур, использованных нами при ЖФЭ. Если в тройной системе одним из критериев при определении T было отсутствие Cd в со-

ставе слоя, то в четверной системе Cd присутствует в жидкой фазе, а следовательно, и в слое тоже. По этой причине точное определение T в этой системе затруднительно и, можно предположить, процессы ЖФЭ (температура контакта) проводились нами при температуре выше равновесной.

Таким образом, можно сделать вывод, что упругие напряжения значительно влияют на процесс ЖФЭ подобных систем. Учет упругих напряжений позволил разобрать технологию и получить ТР $Zn_xHg_{1-x}Te$ и $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}$ на подложках $CdTe$.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Данилов М.А., Литвак А.М., Мионов К.Е. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 18. С. 21-27.
- [2] Smith E.J., Tung T., Sen S., Konkel W.H., James J.B., Harper V.B., Zuck B.F., Cole R.A. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. V. 5. N. 5. P. 3043-3047.
- [3] Steininger J., Strauss A.J., Brebrick R.F. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. N. 10. P. 1305-1309.
- [4] Hartman T.C. // J. Electron. mater. 1980. V. 9. N. 6. P. 945-961.
- [5] Данилов М.А., Литвак А.М., Мионов К.Е. // Изв. АН СССР. Неорг. Матер. 1992.
- [6] Литвак А.М., Чарыков Н.А. // ЖПХ. 1991. Т. 64. № 8. С. 1633-1640.
- [7] Литвак А.М., Чарыков Н.А. // ЖФХ. 1990. Т. 64. № 9. С. 2331-2337.
- [8] Литвак А.М., Чарыков Н.А. // Ж. неорг. хим. 1990. Т. 35. № 12. С. 3059-3062.
- [9] Wooley J.W., Ray B. // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V. 13. N 1/2. P. 151-153.
- [10] Кручану Е., Никулеску Д., Нистор Н., Алдя А. // Rev. Roum. Phys. 1964. V. 9. N 5. P. 499-506.
- [11] Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев.: Наукова думка. 1975. 703 с.
- [12] Lee V.H. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 7. P. 2985-2987.

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

Поступило в Редакцию
15 июня 1992 г.