

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

УДК 621.592

Метастабильное состояние системы CdTe–HgTe

Е.Н. Вигдорович

Московский государственный университет приборостроения и информатики

Проведен анализ и определены области устойчивости твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ в широкой области составов с использованием классических представлений теории растворов.

Ключевые слова: твердые растворы $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ (КРТ), параметр взаимодействия (смещения), бинадаль, спинодаль, метастабильность.

Твердый раствор $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ (КРТ) – важный технологический материал при изготовлении современных детекторов длинноволнового инфракрасного излучения [1, 2]. Варьированием состава твердого раствора можно получать материалы с шириной запрещенной зоны от $0 \pm 0,06$ эВ (HgTe) до $1,6 \pm 0,06$ эВ (CdTe). Очень важным обстоятельством при этом является близость кристаллографических параметров исходных двойных фаз $\text{HgTe} = 0,64637$ нм и $\text{CdTe} = 0,64834$ нм. Высокая подвижность носителей заряда в растворах КРТ позволяет разрабатывать быстродействующие приборы. Основной недостаток системы CdTe–HgTe заключается в слабости химической связи Hg–Te, которая приводит к большому числу вакансий ртути и создает проблемы с обеспечением стабильного поведения поверхностей и границ раздела в структурах. Данная проблема отчасти разрешима с помощью современной технологии, однако стоимость материала при этом многократно возрастает.

Несмотря на появление альтернативных вариантов ИК-фотоприемников на основе GaAs, в том числе с квантово-размерными эффектами, кремниевых диодов с барьером Шоттки в виде силицида кремния, твердые растворы КРТ являются основными при изготовлении приемников излучения для диапазона 3–14 мкм [3].

Твердые растворы КРТ получают путем осаждения из парогазовой фазы методом МOCVD [4–7] или методом молекулярной эпитаксии [3, 8]. Фундаментальные исследования твердых растворов КРТ показали, что этому материалу свойственно наличие макроскопических флуктуаций объемных и поверхностных свойств. Существование этих неоднородностей не зависит от способа синтеза материала и их не удастся полностью устранить никакими дополнительными обработками. Неоднородности проявляются в виде флуктуаций сигнала фотопроводимости при сканировании световым зондом, локальной варизонности, флуктуации состава и выделений второй фазы, неоднородном распределении примеси [2, 9]. Полученные результаты свидетельствуют о существовании квазиравновесной структуры в монокристаллах КРТ с содержанием CdTe в области 10–30%. Все эти неоднородности проявляются в нестабильности приборов на основе КРТ. В связи с тем, что никакими способами не удастся ликвидировать

нестабильность свойств КРТ, есть все основания полагать, что это явление носит фундаментальный характер.

При изучении фазовых равновесий применяется теория регулярных растворов. В соответствии с этим приближением избыточная молярная свободная энергия (энергия смешения) аппроксимируется параболической функцией в виде $\Delta G = \alpha^s x(1-x)$, где α^s – параметр взаимодействия. Во всех термодинамических моделях растворов важнейшей характеристикой является коэффициент активности, характеризующий степень отклонения системы от идеальных законов и связанный с параметром взаимодействия уравнением $RT \ln \gamma_i = \alpha^s (1-x)^2$. Таким образом, зная параметр взаимодействия α^s , можно рассчитать фазовое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Существуют различные способы определения параметра взаимодействия в многокомпонентных системах. Например, в работе [10] для расчета параметров взаимодействия системы используется квантовомеханическая модель, учитывающая атомный механизм происхождения деформационной энтальпии твердых растворов замещения. Из построенных спинодальных и бинодальных кривых системы следует, что область метастабильного состояния твердых растворов ограничена параболой с максимумом при 200 К. Это противоречит результатам экспериментального исследования процесса получения гомогенных твердых растворов КРТ при температурах 973–1073 К.

Известно, что параметр взаимодействия компонентов в твердом растворе можно определить из данных диаграммы состояния изучаемой системы. При термодинамическом анализе растворы КРТ будем рассматривать в виде бинарной системы соединений CdTe и HgTe. Для этой системы (непрерывный ряд твердых растворов) фазовое равновесие описывается в виде [11, 12]

$$\ln \frac{(1-y)}{(1-x)} = x^2 \frac{\alpha^l}{RT} - y^2 \frac{\alpha^s}{RT} - Q_{\text{HgTe}},$$

$$\ln \frac{y}{x} = (1-x)^2 \frac{\alpha^l}{RT} - (1-y)^2 \frac{\alpha^s}{RT} - Q_{\text{CdTe}},$$

где x, y – мольная доля CdTe на кривых ликвидуса и солидуса соответственно при заданной температуре; α^l и α^s – параметры взаимодействия для жидкой и твердой фазы соответственно;

$$Q_i = \frac{\Delta H_i^{\text{пл}}}{RT} \left(1 - \frac{T_i^{\text{пл}}}{T}\right).$$

Для расчета параметра взаимодействия выбрана наиболее достоверная диаграмма состояния системы CdTe–HgTe [13] и следующие значения: $\Delta H_{\text{CdTe}}^{\text{пл}} = 12,0$ ккал/моль, $T_{\text{CdTe}}^{\text{пл}} = 1365,1$ К; $\Delta H_{\text{HgTe}}^{\text{пл}} = 8,68$ ккал/моль; $T_{\text{HgTe}}^{\text{пл}} = 943,1$ К.

Результаты расчета $\alpha^s(T)$ вдоль кривой ликвидуса приведены на рис.1.

Как видно из полученных данных, во всем диапазоне исследованных составов и температур $\alpha^s > 0$. Это свидетельствует о том, что в системе CdTe–HgTe взаимодействие между одноименными молекулами HgTe–HgTe и CdTe–CdTe является определяющим. Вместе с тем, полученную зависимость можно условно разделить на две основные области, а именно *A* (670–800 °С), *B* (980–1092 °С), и промежуточную область *C*. Постоянство параметра взаимодействия в области *A* указывает на то, что соответствующие ей твердые растворы «строго регулярные». В области *B* наблюдается прямоли-

нейная зависимость вида $97627-83,8 T$, что позволяет для этой области применять приближения «квазирегулярных» растворов.

При разработке технологии получения структур имеет большое значение определение областей составов изучаемой системы, находящихся в метастабильном и неустойчивом состоянии. Удобный способ изучения взаимодействия в сложных системах – анализ зависимости изменения свободной энергии Гиббса ΔG от состава [14,15]. Для рассматриваемого случая границу между стабильной и метастабильной областями (бинодаль) можно рассчитать по уравнению

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial x} = \alpha^s (1-2x) + RT[\ln x - \ln(1-x)] = 0, \quad (1)$$

а границу между метастабильной и нестабильной областями (спинодаль) по уравнению

$$\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial x^2} = \frac{RT}{x(1-x)} - 2\alpha^s = 0. \quad (2)$$

При выводе уравнений (1) и (2) сделано допущение, что величины свободных энергий компонентов не отличаются друг от друга и это отражается в симметрии диаграмм ΔG . Анализ проведен для двух различных областей A и B, для каждой из которых в отдельности это приближение допустимо. Для построения области метастабильности использовались только те части симметричных кривых, которые входят в эти области. На рис.2 показаны области метастабильности для системы CdTe–HgTe.

Таким образом, полученные результаты позволяют говорить о существовании широкой области метастабильного состояния в системе CdTe–HgTe. Причем наиболее нестабильными являются твердые растворы с большим содержанием HgTe, распад в которых начинается уже практически при кристаллизации твердого раствора (690 °C). Твердые растворы с большим содержанием CdTe термодинамически устойчивы, но уменьшение содержания CdTe ниже 80% приводит к резкому изменению межмолекулярного взаимодействия в системе и усилению тенденции к распаду твердых растворов даже при комнатной температуре.

Следует отметить, что модель регулярного раствора основана на квазихимическом приближении, в котором учитывается только химический вклад в избыточную энергию смешения, вызванную деформационным искажением кристаллических решеток. Но, как известно, деформационная составляющая всегда дает положительный вклад в энергию смешения и поэтому для изученной системы ее учет не может изменить сделанные

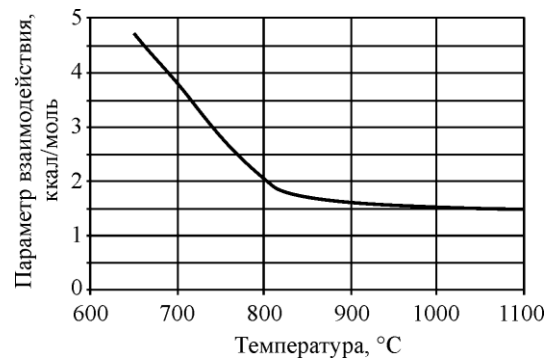


Рис.1. Зависимость изменения параметра взаимодействия от температуры для системы CdTe–HgTe

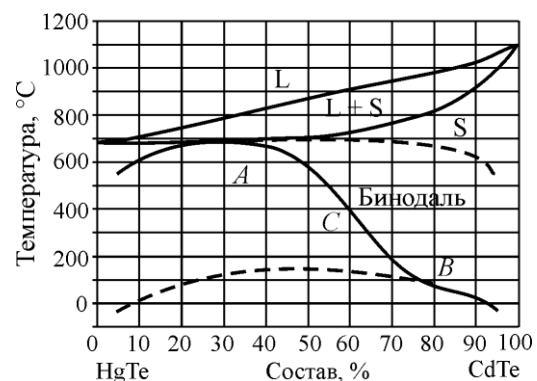


Рис.2. Области метастабильности для системы CdTe–HgTe