

УДК:537.312.62:541.123.3:546.562

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Cd-Ge-As

Л.И. ГУРСКИЙ<sup>1</sup>, В.М. ТРУХАН<sup>2</sup>, Н.А. КАЛАНДА<sup>2</sup>, И.М. ФОМИХИНА<sup>3</sup>, В.А. МАРКОВА<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь,

<sup>2</sup>Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси  
Минск, 220072, Беларусь,

<sup>3</sup>Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,  
Минск, 220072, Беларусь

Поступила в редакцию 14 декабря 2005

Установлены особенности фазообразования в системе Cd–Ge–As при синтезе монокристаллов CdGeAs<sub>2</sub>. Показано, что при нагревании и охлаждении системы Cd–Ge–As в интервале температур 30–750 °С кристаллизация CdGeAs<sub>2</sub> происходит с образованием метастабильной Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> фазы и промежуточной GeAs фазы. Установлено, что введение соединения Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> в исходную шихту стабилизирует состав жидкой фазы на фронте кристаллизации CdGeAs<sub>2</sub> и устраняет образование метастабильной фазы Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> при получении однофазного соединения CdGeAs<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** выращивание, монокристалл, диарсенид кадмия–германия, фазовые превращения, оптимизация.

### Введение

Поиск методов выращивания монокристаллов диарсенида кадмия–германия начался практически сразу после открытия нелинейно-оптического полупроводника CdGeAs<sub>2</sub> (тип A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sup>V</sup><sub>2</sub>) со структурой халькопирита [1]. Интерес к процессам выращивания CdGeAs<sub>2</sub> обусловлен, в первую очередь, исследованиями, в которых показана возможность получения больших высококачественных монокристаллов [2, 3]. Для получения объемных монокристаллов диарсенида кадмия–германия использовались различные методики: метод Бриджмена, зонная плавка, метод Чохральского и кристаллизация из раствора в расплаве (плавление стехиометрической или нестехиометрической шихты в присутствии минерализатора) [4, 5]. К недостаткам вышеуказанных методов следует отнести, прежде всего, неуправляемость процессами выращивания кристаллов из-за низкой скорости роста, образованием в системе Cd–Ge–As фаз Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, GeAs, CdAs<sub>2</sub>, As, затрудняющих монофазную кристаллизацию соединения CdGeAs<sub>2</sub>, большая длительность процессов, малые размеры получаемых кристаллов ( $V_{\max} \sim 15 \text{ мм}^3$ ) и трудностями при извлечении без повреждений кристаллов из закристаллизованной массы. При этом наибольшие трудности обусловлены тем, что кристаллизация в системе Cd–Ge–As происходит с образованием твердых фаз Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, GeAs, CdAs<sub>2</sub>, As, что затрудняет получение монофазного соединения CdGeAs<sub>2</sub> [3, 4]. Поэтому для создания условий контролируемого роста монокристаллов CdGeAs<sub>2</sub> необходимо изучить влияние состава исходной шихты

на процессы роста и оптимизировать температурные условия охлаждения образцов путем анализа последовательности кристаллизации соединений в системе Cd–Ge–As.

### Методика эксперимента

Для получения соединений  $\text{CdGeAs}_2$ ,  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  использовали исходные компоненты Cd — кадмий марки КД-000, Ge — германий марки ГМО-000 и As — мышьяк марки В-5 в стехиометрическом соотношении. Кроме того, кадмий и германий последовательно очищали методами зонной плавки и вакуумно-капельной фильтрации, а мышьяк — методом вакуумной сублимации. Исходные компоненты помещали в кварцевую ампулу предварительно обработанную путем ее травления в течение 2–3 мин смесью  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  (1:20) с последовательной промывкой бидистиллированной водой и высушиванием. Ампула также подвергалась полировке пламенем с целью затягивания микропор на ее поверхности. Окончательная обработка включала 5-минутное травление в смеси  $\text{NF}:\text{HNO}_3$  (1:1), 10–16-часовое травление в концентрированной азотной кислоте, промывку в бидистиллированной воде и сушку. Известно, что при кристаллизации диарсенида кадмия-германия происходит увеличение мольного объема, что приводит к растрескиванию слитка и, как следствие этого, к разрушению ампулы, в связи с чем использовались двойные ампулы, при этом внутренняя ампула, в которую помещали исходные компоненты, графитизировалась.

Синтез  $\text{CdGeAs}_2$  производили в вертикальной резистивной термоустановке с вибрационным перемешиванием, температура, в которой контролировалась с помощью прибора РИФ-101 с точностью  $\pm 0,5$  °С. Фазовый состав, последовательность фазовых превращений и распределение соединений в образцах, закаленных от различных температур, определяли дифференциально-термическим (ДТ)<sub>2</sub>, рентгенорадиометрическим (РРА)<sub>2</sub>, рентгенофазовым (РФА) анализами, электронной микроскопией (ЭМ), рентгеноспектральным микроанализом (РСМА), а также оптической микроскопией (ОМ).

### Результаты и их обсуждение

Изучение влияния исходного состава шихты на фазообразование в системе Cd–Ge–As при синтезе соединения  $\text{CdGeAs}_2$  проводили с помощью дифференциально-термического анализа в политермических режимах при  $p_{\text{O}_2}=10^3$  Па. Установлено, что при нагревании смесей порошков Cd, Ge, As в соотношении 1:1:2 со скоростью 20 °С/ч в диапазоне температур 30–750 °С наблюдается несколько эндотермических эффектов, обусловленных многоступенчатостью процессов плавления смеси и протеканием фазообразования при кристаллизации из раствора в расплаве (рис.1).

Согласно данным РФА, РСМА и ОМ, обнаружено, что начало эндотермического эффекта (580 °С) обусловлено плавлением эвтектики в системе Cd–As, что способствует образованию соединения  $\text{CdAs}_2$ . При дальнейшем увеличении температуры наблюдается скрытый пик при 610 °С, обусловленный плавлением соединения  $\text{CdAs}_2$  по реакции  $\text{CdAs}_2 + \text{Ж}_1 \rightarrow \text{Ж}_2$ , где  $\text{Ж}_1$  и  $\text{Ж}_2$  — жидкие фазы различного состава. Повышение температуры выше 610 °С существенным образом меняет взаимодействие в данной системе: происходит образование жидкости нового состава  $\text{Ж}_2$ , что способствует протеканию реакции с образованием тройного соединения  $\text{CdGeAs}_2$ . При 650 °С эндотермический эффект достигает максимума, что обусловлено растворением тройного соединения. Согласно данным РФА, РСМА и ОМ, полученным на образцах, закаленных от температур 700–720 °С, кроме соединения  $\text{CdGeAs}_2$  не обнаружено других фаз, что указывает на эвтектический характер плавления арсенида кадмия-германия по схеме  $\text{CdGeAs}_2 + \text{Ж}_2 \rightarrow \text{Ж}_3$ . Фазовый анализ состава закаленных образцов подтверждает приведенные реакции.

Используя РФА, РСМА и ОМ, установили, что при кристаллизации соединения  $\text{CdGeAs}_2$  в жидкой фазе первоначально происходит образование фазы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  (рис. 2).

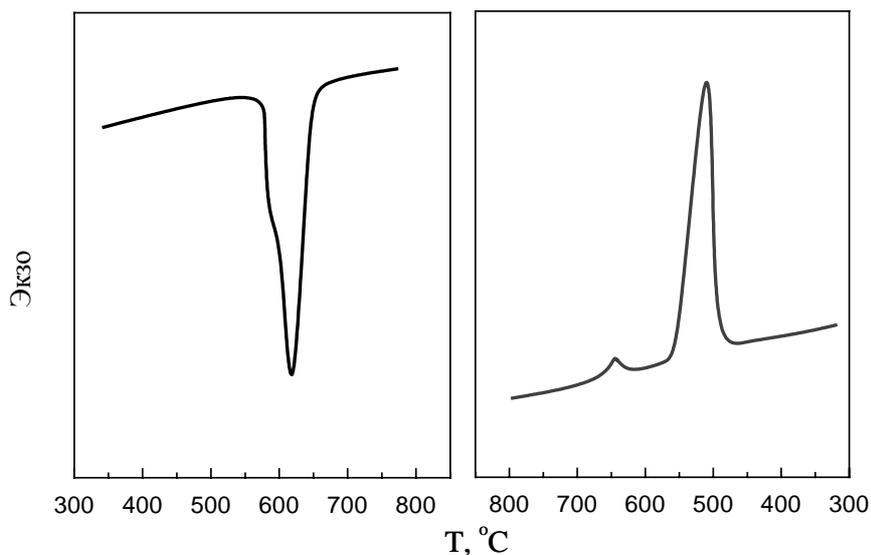


Рис. 1. Политермические кривые дифференциально-термического анализа шихты, состоящей из смеси Cd, Ge, As в соотношении 1:1:2 соответственно

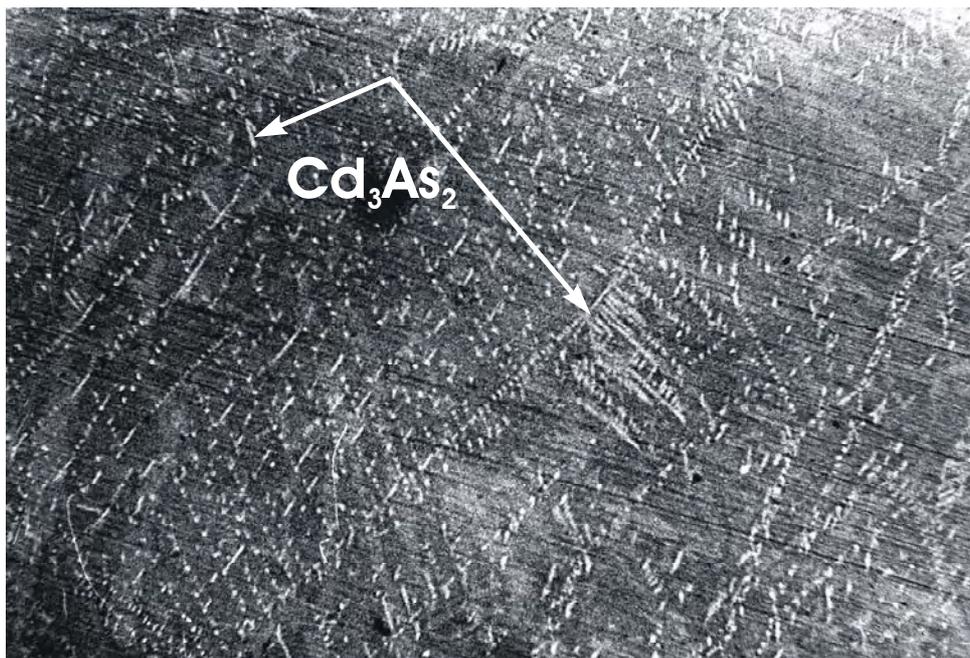


Рис. 2. Микроструктура шлифа образца, закаленного от 720 °C

В этом случае экзотермический процесс фиксирует максимальное поглощение теплоты при температуре 645 °C (рис. 3). Образование соединения  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , очевидно, обусловлено склонностью к переохлаждению и нестабильностью системы Cd–Ge–As при ее охлаждении и, как следствие, присутствию в ней метастабильных фаз. Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа образцов, закаленных от температур 750–400 °C, в состав жидкой фазы входили химические элементы Ge, Cd и As в стехиометрическом соотношении 4:1:6. Следовательно, для образования кристаллов  $\text{CdGeAs}_2$  должна пройти реакция между  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и оставшейся жидкостью по схеме:  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{Ж}(\text{CdGe}_4\text{As}_6) \rightarrow 4\text{CdGeAs}_2$ , где Ж — жидкая фаза. Это создает

значительные трудности при выращивании  $\text{CdGeAs}_2$  из расплава. Таким образом, из-за высокой вязкости расплава и появления кинетических трудностей при синтезе  $\text{CdGeAs}_2$  происходит неконтролируемое образование метастабильной твердой фазы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , исключить образование которой можно при медленном охлаждении расплава.

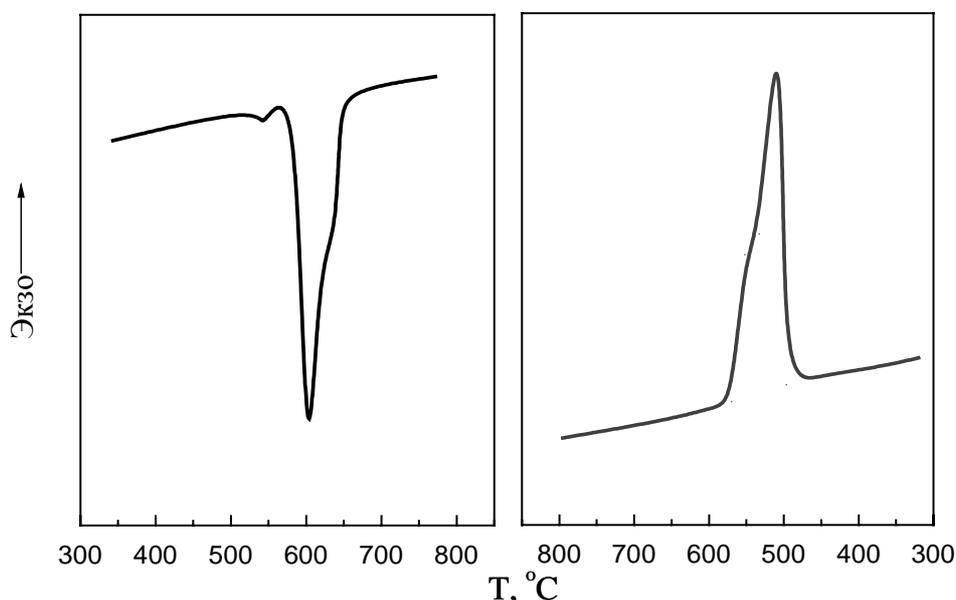


Рис. 3. Политермические кривые термического анализа шихты, состоящей из смеси химических реагентов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{Cd} + 4\text{Ge} + 6\text{As}$

Известно, что процесс кристаллизации соединений происходит при существовании движущей силы (пересыщения, переохлаждения и др.), которая определяется относительным пересыщением в системе  $\sigma = (C_3 - C)/C_3$ , где  $C_3$  — равновесная при данных условиях концентрация в расплаве компонента, переходящего в твердую фазу, а  $C$  — ее текущее значение. Область пересыщенного раствора делится на метастабильную и лабильную зоны, граница между которыми соответствует максимальному пересыщению в системе, которое может быть создано без образования первых кристаллов. Для системы  $\text{Cd-Ge-As}$  эта область достаточно широка и в пересчете на переохлаждение может составлять около  $15^\circ\text{C}$ . Следовательно, при кристаллизации  $\text{CdGeAs}_2$  из-за больших значений переохлаждений расплава происходит сдвиг состава от стехиометрического соединения, что неминуемо приведет к выпадению других твердых фаз. Поэтому для оптимизации выращивания диарсенида кадмия-германия необходим поиск химических добавок, уменьшающих величину переохлаждения системы и расширяющих однофазную область кристаллизации  $\text{CdGeAs}_2$ , что позволяет проводить рост монокристаллов в более широком диапазоне температур и концентраций. В этом случае важен выбор исходного состава шихты, влияющего на комплексообразование в расплаве.

Известно, что изменение состава исходной шихты влияет на комплексообразование в расплаве, может блокировать процессы образования побочных фаз и активизирует рост требуемого соединения. Поэтому с целью увеличения скорости кристаллизации  $\text{CdGeAs}_2$  нами в исходной шихте была использована промежуточная фаза  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . При изучении микроструктуры закаленных образцов при  $300\text{--}750^\circ\text{C}$ , полученных из смеси  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{Cd} + 4\text{Ge} + 6\text{As}$  и на основании данных дифференциально-термического анализа обнаружены некоторые различия по сравнению с закаленными образцами, полученными из смеси  $\text{Cd} + \text{Ge} + 2\text{As}$ . В системе  $(\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{Cd} + 4\text{Ge} + 6\text{As})$  при температуре  $580^\circ\text{C}$  наблюдается эндотермический эффект, связанный с фазовым  $\alpha$ - $\beta$ -превращением в соединении  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , находящемся в твердофазном состоянии. При дальнейшем увеличении температуры обнаружено появление эндотермического эффекта при  $600^\circ\text{C}$ , связанного с образованием эвтектики в системе  $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{-Cd-Ge}$ , которая, взаимодействуя с оставшимися компонентами шихты, образует фазу  $\text{CdGeAs}_2$ . При дальней-

шем повышении температуры до 700 °С происходит плавление диарсенида кадмия-германия. При охлаждении рассматриваемой системы не обнаружено расщепления экзотермического пика и, согласно данным РФА, образцы, закаленные от 700–500 °С, были однофазными (рис. 4).

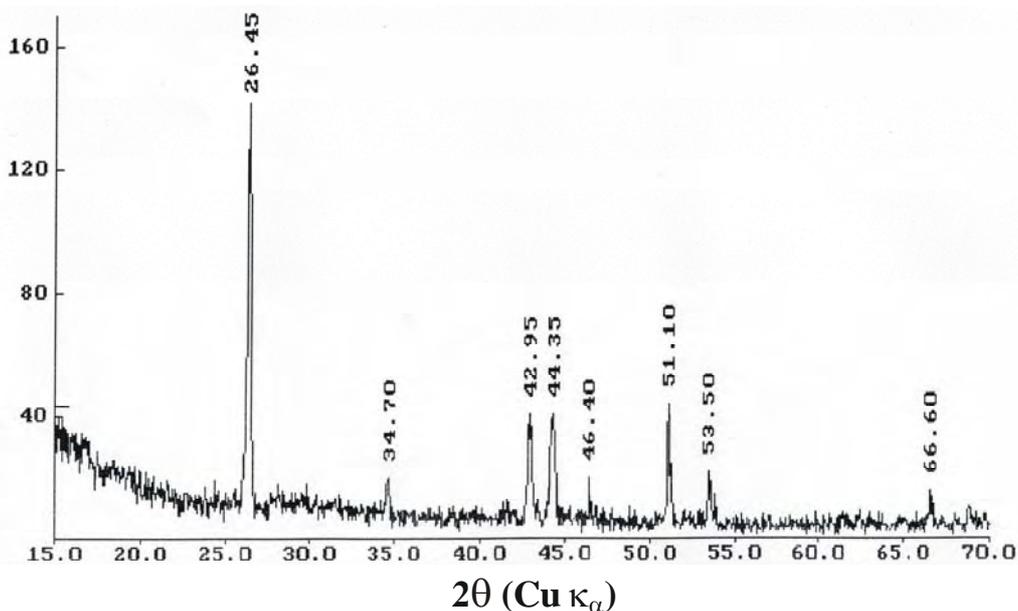


Рис. 4. Рентгенограмма однофазного кристалла CdGeAs<sub>2</sub> (ДРОН 3, CuK<sub>α</sub>-излучение)

### Заключение

Использование соединения Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> в исходной шихте стабилизирует состав жидкой фазы на фронте кристаллизации CdGeAs<sub>2</sub> и способствует получению однофазного соединения CdGeAs<sub>2</sub>.

## FEATURES OF PHASE TRANSFORMATIONS IN SYSTEM Cd-Ge-As

L.I. GURSKIJ, V.M. TRUCHAN, N.A. KALANDA, I.M. FOMIHINA, V.A. MARKOVA

### Abstract

Sequence of phase transformations in system Cd–Ge–As is established at education of connection CdGeAs<sub>2</sub>. It is exhibited, that at calefaction and refrigerating of system Cd–Ge–As in the interval temperatures 30–750°C crystallization CdGeAs<sub>2</sub> descends to education metastable Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> phases and intermediate GeAs phases. It is established, that introduction of connection Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> in an initial blend stabilizes structure of a liquid phase at the front crystallizations CdGeAs<sub>2</sub> and removes education of metastable phase Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> at obtaining single-phase connection CdGeAs<sub>2</sub>.

### Литература

1. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И. и др. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1, № 2. С. 103–105.
2. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х. и др. Полупроводниковые соединения группы A<sup>II</sup>B<sup>V</sup>. М., 1978.
3. Полупроводники A<sup>2</sup>B<sup>4</sup>C<sup>5</sup> / Под. ред. Горюновой Н.А., Вавилова Ю.А. М., 1974. С. 376.
4. Байрамов Б.Х., Полушина И.К., Рудь В.Ю. и др. // ФТТ. 1998. Т. 40, № 2. С. 212–216.
5. Полушина И.К., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 7. С. 1190–1193.