НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 12, с. 1281–1285

УДК 548.3548.4

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Cd–Ga–As–Te

© 2021 г. Г. Д. Нипан*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

**e-mail: nipan@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 11.08.2021 г.
После доработки 31.08.2021 г.
Принята к публикации 01.09.2021 г.

Изотермическая *x–y–z*-субсолидусная диаграмма, блок-схема нонвариантных равновесий и модель *p–T*-проекции *p–T–x–y–z*-фазовой диаграммы системы Cd–Ga–As–Te построены методом топологического моделирования на основе *p–T–x*-фазовых диаграмм шести бинарных систем, а также фрагментарных сведений о *T–x–y*-диаграммах четырех тройных систем (изотермические сечения, проекции поверхностей ликвидуса и политермические разрезы). Проанализированы фазовые равновесия с участием расплава и пара. Показано, что композит Cd_3As_2–CdTe–GaAs может находиться в равновесии как с паром кадмия, так и с паром мышьяка. Предложено использование, наряду с композитом, твердого раствора $Ga(Cd)_2Te(As)_3$, обладающего сравнительно низкой летучестью.

Ключевые слова: многокомпонентные системы, фазовые равновесия

DOI: 10.31857/S0002337X21120125

ВВЕДЕНИЕ

Возрождение интереса к давно известному арсениду кадмия Cd_3As_2 связано с тем, что дираковский полуметалл Cd_3As_2 может рассматриваться как трехмерный аналог графена [1]. Однако получение гомогенной кристаллической фазы заданного состава осложняется нестехиометрией и полиморфизмом Cd_3As_2 [2], а соотношение парциальных давлений Cd и As_4 при нанесении пленки Cd_3As_2 заметно влияет на физические свойства получаемого материала, например гетероструктуры Cd_3As_2/CdTe/GaAs [3].

При выборе условий воспроизводимого использования гетероструктуры представляют интерес термодинамическая стабильность композита Cd_3As_2–CdTe–GaAs и фазовые превращения, которые с ним происходят при изменении температуры. Решение этих задач предполагает подробный анализ фазовых равновесий с участием кристаллических фаз, расплава и пара в системе Cd–Ga–As–Te.

Сведения о *p–T–x–y–z*-фазовой диаграмме системы Cd–Ga–As–Te ограничиваются *p–T–x*-диаграммами бинарных систем Cd–As [4], Cd–Te [5], Ga–As [6] и Ga–Te [7], в которых образуются стабильные кристаллические фазы на основе Cd_3As_2, $CdAs_2$, CdTe, GaAs, GaTe и Ga_2Te_3. Вырожденная эвтектическая *T–x*-диаграмма Cd–Ga [8] и преимущественное парциальное давление Cd по сравнению с Ga [9] позволяют построить *p–T–x*-диаграмму Cd–Ga. Кристаллическая фаза As_2Te_3, образующаяся в системе As–Te, инконгруэнтно плавится [10] и сублимируется [11]. В результате на *p–T*-проекции *p–T–x*-диаграммы As–Te линии дивариантных равновесий As_2Te_3–пар располагаются между моновариантными линиями As_2Te_3–As–пар и As_2Te_3–Te–пар [11], которые экспериментально совпадают с линиями сублимации As и Te [12, 13]. В системе Cd–Ga–As тройные соединения не образуются, поверхность первичной кристаллизации GaAs занимает большую часть концентрационного треугольника [14] и в паре находятся кадмий и мышьяк. Подобным образом, при отсутствии тройного соединения, в системе Cd–As–Te значительная часть треугольника составов принадлежит поверхности кристаллизации CdTe [15], но в паре присутствуют все компоненты. Согласно [16], в системе Ga–As–Te образуется протяженный твердый раствор $(Ga_2Te_3)_{1-x}(GaAs)_x$ ($0 < x \le 0.67$). Существование твердого раствора $(Ga_2Te_3)_{1-x}(CdTe)_x$ ($0 < x \le 0.25$) и нестехиометрической фазы на основе тройного соединения $CdGa_2Te_4$ в системе Cd–Ga–Te подтверждается всеми авторами [17–20], но описание фазовых равновесий с участием твердого раствора $(CdTe)_{1-y}(Ga_2Te_3)_y$ различается. Авторы [18] выделяют две отдельные изоструктурные фазы – α ($0 \le y \le 0.1$) и β ($0.23 \le y \le 0.27$, $570 \le t \le 870$°C), а по мнению авторов [20], твердый раствор ($0 < y \le 0.25$) расслаивается в узком интервале концентраций и температур.

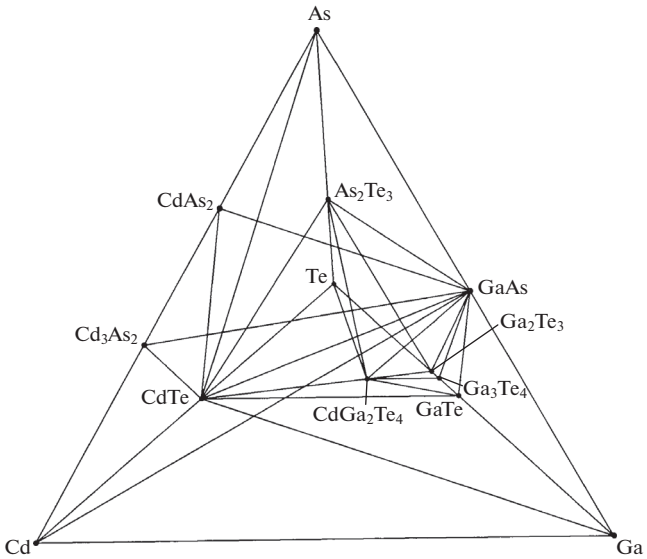

Рис. 1. Изотермическая x–y–z-субсолидусная фазовая диаграмма системы Cd–Ga–As–Te.

В настоящей работе проанализированы фазовые равновесия с участием кристаллических фаз, расплава и пара в четверной системе Cd–Ga–As–Te с помощью проекций p–T–x–y–z-диаграммы. Особенное внимание обращено на композит Cd_3As_2–CdTe–GaAs, представляющий интерес для полупроводникового материаловедения.

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА СУБСОЛИДУСНЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ Cd–Ga–As–Te

На рис. 1 приведен изотермический концентрационный тетраэдр фазовых равновесий системы Cd–Ga–As–Te ($T \leq 300$ K) без поверхностей пара, которые практически принадлежат грани Cd–As–Te. Кристаллические фазы на основе соединений представлены стехиометрическими фигуративными точками и твердые растворы не рассматриваются. В таком приближении в результате тетрангуляции выделяются тринадцать тетраэдров, отвечающих равновесиям между четырьмя кристаллическими фазами и паром (V). Треугольник композита Cd_3As_2–CdTe–GaAs заключен между тетраэдрами Cd–Cd_3As_2–CdTe–GaAs и Cd_3As_2–$CdAs_2$–CdTe–GaAs. Давление насыщенного пара в соответствующих равновесиях задают фазовые смеси Cd–Cd_3As_2 и Cd_3As_2–$CdAs_2$, и пар над композитом Cd_3As_2–CdTe–GaAs может изменять состав от практически 100 ат. % Cd до 3 ат. % Cd–97 ат. % As [21].

БЛОК-СХЕМА НОНВАРИАНТНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Cd–Ga–As–Te

Использование тетраэдра для описания фазовых равновесий с участием расплава (L) не представляется возможным, и на рис. 2 представлена блок-схема нонвариантных равновесий в системе Cd–Ga–As–Te. Символами обозначены нонвариантные равновесия: кристалл–расплав–пар (SLV) для чистых компонентов – O_{Cd}, O_{Ga}, O_{As} и O_{Te}; кристалл(1–2)–расплав–пар ($SSLV$) в бинарных системах e_1–e_{13}; кристалл(1–2–3)–расплав–пар ($SSSLV$) в тройных системах E_1–E_{20} и кристалл(1–2–3–4)–расплав–пар ($SSSSLV$) в четверной системе N_1–N_{12}. Стабильные равновесия с участием кристаллической фазы Ga_3Te_4 при температурах появления расплава не обнаружены [7] и на блок-схеме не рассматриваются. Стрелки соответствуют моновариантным равновесиям с участием расплава и пара, подходящим к нонвариантным равновесиям и связывающим системы разной компонентности.

p–T-ПРОЕКЦИЯ p–T–x–y–z-ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Cd–Ga–As–Te

Блок-схема не содержит сведений о давлении и температуре, при которых реализуется нонвариантное равновесие, и на рис. 3 представлена модель p–T-проекции p–T–x–y–z-фазовой диаграммы системы Cd–Ga–As–Te. Отдельно приведены p–T-проекции одно-, двух-, трех- и четырехкомпонентных систем из-за наложения линий моновариантных равновесий и практического совпадения точек вырожденных нонвариантных равновесий с участием кадмия и галлия. Для упрощения не рассматриваются расслаивание в расплаве или твердом растворе, а также полиморфные превращения. Тройная точка галлия O_{Ga} и точки нонвариантных равновесий с его участием вынесены за пределы экспериментально исследованной (p,T)-области.

Линии сублимации кристаллов и испарения расплавов кадмия, галлия, мышьяка и теллура на рис. 3а отмечены как *1–4* и *1'–4'*. Моновариантные линии в двойных, тройных и четверной системах (рис. 3б–3г) с участием кристаллических Cd, Ga, As и Te практически совпадают с линиями *1–4*. В системах Cd–As и Ga–Te появляются моноварианты Cd_3As_2–$CdAs_2$–V (рис. 3б, линия *5*) и GaTe–Ga_2Te_3–V (рис. 3б, линия *9*), с которыми совпадают моноварианты тройных и четверной систем, отвечающие равновесиям с участием Cd_3As_2–$CdAs_2$ и GaTe–Ga_2Te_3 (рис. 3в, 3г, линии *5* и *9*). Для бинарных систем существуют линии условно моновариантных равновесий, соответствующие конгруэнтной сублимации кристаллических фаз на основе Cd_3As_2 (рис. 3б, линия *6*), CdTe (рис. 3б, линия *7*), GaTe (рис. 3б, линия *8*) и, вероятно, GaAs. В тройной системе Cd–Ga–Te появляется монованта сублимации трех кристаллических фаз CdTe–GaTe–$CdGa_2Te_4$–V (рис. 3в, линия *12*), на которую в четверной системе накладывается линия CdTe–GaAs–GaTe–$CdGa_2Te_4$–V (рис. 3г, линия *12*).

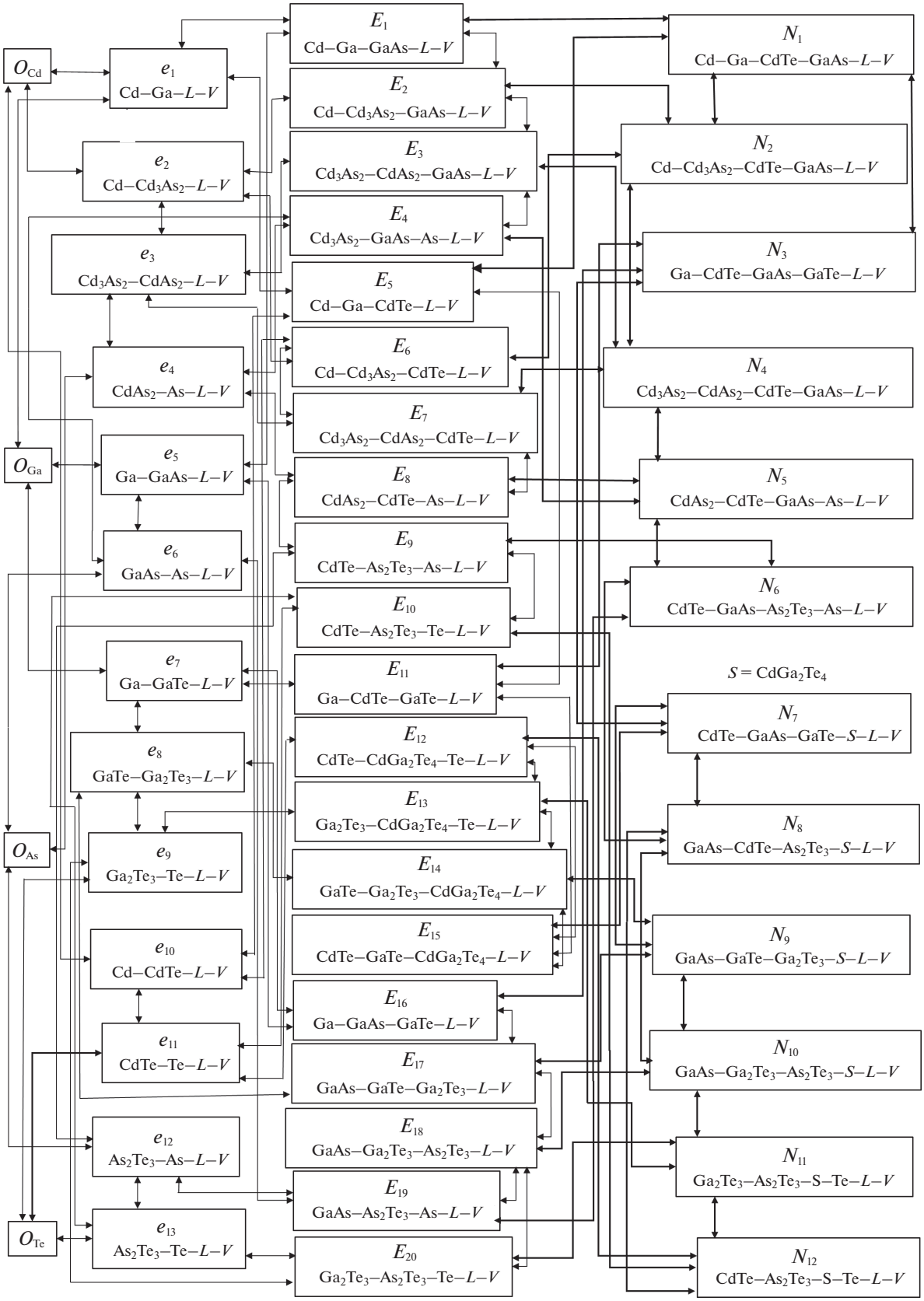

Рис. 2. Блок-схема нонвариантных равновесий в системе Cd–Ga–As–Te.

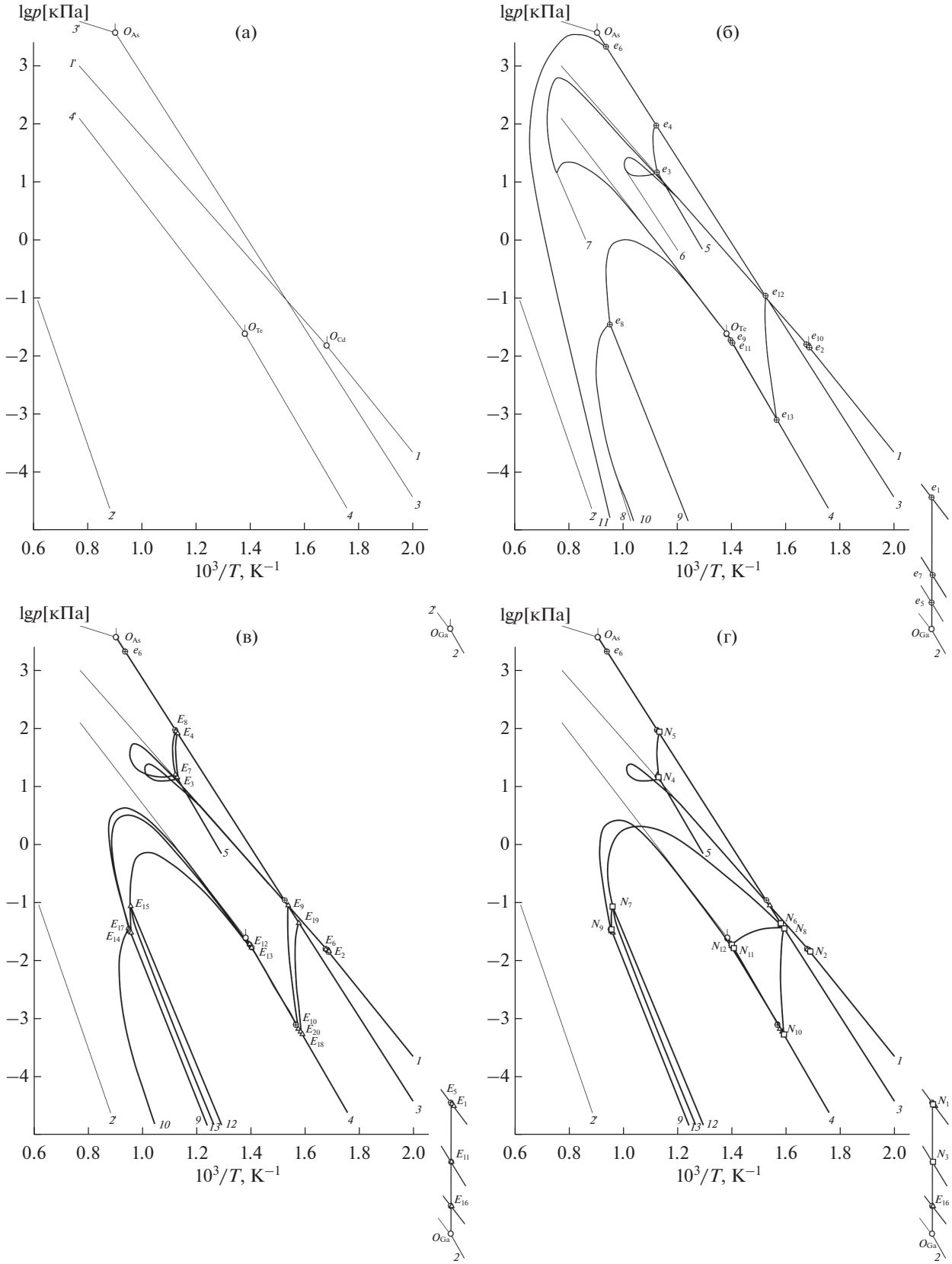

Рис. 3. Модель p–T-проекции p–T–x–y–z-фазовой диаграммы системы Cd–Ga–As–Te: а – однокомпонентные системы, б – двухкомпонентные системы, в – трехкомпонентные системы, г – четырехкомпонентная система.

p–T-Область дивариантного равновесия Cd_3As_2–CdTe–GaAs–*V* располагается между моновариантами Cd–Cd_3As_2–CdTe–GaAs–*V* (рис. 3, линия *1*–N_2), Cd_3As_2–$CdAs_2$–CdTe–GaAs–*V* (рис. 3, линия *5*–N_4) и Cd_3As_2–CdTe–GaAs–*L*–*V* (рис. 3, кривая N_2–N_4). Получение при заданной температуре композита Cd_3As_2–CdTe–GaAs с воспроизводимым составом фаз предполагает подбор парциальных давлений легколетучих кадмия и мышьяка. Возможно, твердый раствор на основе Ga_2Te_3 с заданным содержанием Cd и As, обладающий меньшей летучестью из-за преимущественного содержания в насыщенном паре теллура (рис. 3, линия *4*), окажется более перспективным для полупроводникового материаловедения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом топологического моделирования на основе *p–T–x*-фазовых диаграмм бинарных систем и *T–x–y*-диаграмм тройных систем построены изотермическая *x–y–z*-субсолидусная диаграмма, блок-схема нонвариантных равновесий и модель *p–T*-проекции *p–T–x–y–z*-фазовой диаграммы системы Cd–Ga–As–Te. Проанализированы равновесия с участием кристаллических фаз, расплава и пара. Показано, что получение при заданной температуре композита Cd_3As_2–CdTe–GaAs с воспроизводимым составом фаз определяется парциальными давлениями кадмия и мышьяка.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grassee I., Sankar R., Lee W.-L., Akrap A., Orlita M.* 3D Dirac Semimetal Cd_3As_2: A Review of Materials Properties //Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. № 12. P. 120303. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.120302
2. *Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б.* Тензиметрическое исследование сублимации Cd_3As_2 // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 2. С. 325–328.
3. *Zhang S.X., Zhang J., Wu Y., Kang T.T., Li N., Qiu X.F., Chen P.P.* Effect of Cd/As Flux Ratio and Annealing Process on the Transport Properties of Cd_3As_2 Films Grown by Molecular Beam Epitaxy // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. № 10. P. 106405. https://doi.org/10.1088/2053-1591/abc048
4. *Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б.* Геометрическая модель *p-T-x*-фазовой диаграммы системы Cd–As // Изв. АН СССР. Неорган.материалы. 1987. Т. 23. № 9. С. 1423–1428.
5. *Guskov V.N., Izotov A.D.* Thermodynamic Principles of the Synthesis of CdTe, ZnTe, and CdZnTe Solid Solutions// Inorg. Mater. 2008. V. 44. № 13. P. 1409–1433. https://doi.org/10.1134/S0020168508130025
6. *Давыдов А.В., Зломанов В.П.* Оптимизация термодинамических свойств и фазовой диаграммы системы Ga–As// Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 325–332.
7. *Зломанов В.П., Новоселова А.В. P–T–x*-Диаграммы состояния систем металл–халькоген. М.: Наука, 1987. 208 с.
8. *Mozer Z., Dutkiewicz J., Gasior W., Salawa J.* The Cd–Ga (Cadmium-Gallium) system// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. № 6. P. 691–694. https://doi.org/10.1007/BF02883170
9. *Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K.* Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298–2500 K // Can. Metall. Quart. 1984. V. 23. P. 309–313. https://doi.org/10.1179/cmq.1984.23.3.309
10. *Okamoto H.* As-Te (Arsenic-Tellurium) // J. Phase Equilib. Diff. 2010. V. 31. № 2. P. 207. https://doi.org/10.1007/s11669-010-9658-z
11. *Brunetti B., Piacente V., Scardala P.* Torsion Vapour Pressure and Sublimation Enthalpies of Arsenic Triselenide and Tritelluride // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. № 1. P. 24–29. https://doi.org/10.1021/je060083k
12. *Goksen N.A.* The As (Arsenic) system // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. № 1. P. 11–21. https://doi.org/10.1007/BF02882166
13. *Brebrick R.F.* The Cd-Te Phase Diagram // CALPHAD:Comput. Coupling. Phase Diagrams Thermochem. 2010. V. 34. P. 434–440. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.07.011
14. *Маренкин С.Ф., Лазарев В.Б., Бабиевская И.З., Пашкова О.Н.* Фазовые равновесия в тройной системе Cd–Ga–As// Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 8. С. 1241–1246.
15. *Лакиза С.Н., Олексеюк И.Д.* Взаимодействие фаз в системе Cd–As–Te // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 7. С. 1925–1931.
16. *Panish M.B.* The Ternary Condensed Phase Diagram of the Ga–As–Te System // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 1. P. 91–95. https://doi.org/10.1149/1.2426516
17. *Демина Т.В., Дерид О.П.* Диаграмма состояния системы кадмий–галлий–теллур // Физика сложных полупроводниковых соединений. Кишинев: Штиинца, 1979. С. 118–127.
18. *Дерид О.П., Демина Т.В., Маркус М.М., Радауцан С.И.* Диаграмма состояния системы CdTe–Ga_2Te_3 // Изв. АН Молд.ССР. Сер. физ., техн. и мат. наук. 1976. № 2. С. 56–59.
19. *Bredol M., Leute V.* Solid State Reactions in the Quasibinary System Ga_2Te_3/CdTe // J. Solid State Chem. 1985. V. 60. № 1. P. 29–40. https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90160-4
20. *Leute V., Bolwin V.* Ordering and Demixing in the System In_2Te_3/Ga_2Te_3/Cd_3Te_3 // Solid State Ionics. 2001. V. 141–142. P. 279–287. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00762-7
21. *Нипан Г.Д., Аронов А.Н.* Расщепление полиэдра халькопирита в изотермическом тетраэдре Zn–Cd–Ge–As // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 119–124. https://doi.org/10.31857/S0002337X20020141