

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
У С С Р**

**ЧЕРНОВИЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Кафедра неорганической химии**

**В.И.ГРИШИН**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В  
ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ**

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Научные руководители:  
доктор химических наук, профессор  
А.П.БЕЛОУЖИЙ, кандидат химических  
наук, доцент О.Э.ПАНЧУК**

**Черновцы  
1975**

## А Н Н О Т А Ц И Я

Методами физико-химического и термодинамического анализа исследовано взаимодействие теллурида кадмия с элементами подгруппы меди. Показано, что в системе  $\text{CdTe}-\text{Ag}$  проходит химическое взаимодействие с образованием теллурида серебра. Разрезы  $\text{CdTe}-\text{Cu}$  ( $\text{Au}$ ),  $\text{CdTe}-\text{Cu}_5\text{Cd}_3$ ,  $\text{CdTe}-\text{Cu}_2\text{Te}$  и  $\text{CdTe}-\text{Ag}_2\text{Te}$  имеют эвтектический характер.

С использованием радиоактивных изотопов изучены кривые со-  
лидуса, диффузия и растворимость указанных примесей в широком температурном интервале и в зависимости от наличия собственных дефектов теллурида кадмия. Найдены параметры уравнений, описывающих температурные изменения растворимости и коэффициента диффузии. Предложена модель внедрения исследуемых примесей в решетку теллурида кадмия.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

	стр.
ВВЕДЕНИЕ .....	I
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
ГЛАВА I. СОБСТВЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ	
§ 1. Р-Т-Х диаграммы теллурида кадмия .....	5
§ 2. Экспериментальные результаты по исследованию собственных дефектов в CdTe...	10
§ 3. Растворимость примесей в зависимости от температуры и отклонения от стехиометрии.....	21
ГЛАВА II. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ МЕДИ В ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ	
§ 4. Диаграмма состояния кадмия и теллура с элементами подгруппы меди .....	28
§ 5. Особенности поведения элементов подгруппы меди в полупроводниках .....	33
§ 6. Элементы подгруппы меди в теллуриде кадмия .....	35
ЧАСТЬ ВТОРАЯ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
ГЛАВА III. МЕТОДИКА РАБОТЫ	
§ 7. Получение исходных материалов и сплавов	44
§ 8. Термодинамический анализ химического взаимодействия .....	47
§ 9. Физико-химический анализ .....	50
§ 10. Диффузия, растворимость и коэффициент распределения .....	52

## ГЛАВА IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ МЕДИ

§ 11. Термодинамический анализ химического взаимодействия в системах CdTe- Cu ( Ag , Au )	60
§ 12. Взаимодействие теллурида кадмия с медью..	63
§ 13. Равновесие фаз в системе CdTe- Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub> ....	68
§ 14. Система CdTe- Cu <sub>2</sub> Te .....	71
§ 15. Исследование системы CdTe- Ag .....	72
§ 16. Система CdTe- Ag <sub>2</sub> Te .....	79
§ 17. Диаграмма состояния системы CdTe- Au ....	81
§ 18. Термодинамический анализ кривых ликвидуса систем CdTe- Cu ( Ag , Au ) .....	83

## ГЛАВА V. ДИФФУЗИЯ, РАСТВОРИМОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ В CdTe .....

§ 19. Диффузия меди в теллуриде кадмия .....	89
§ 20. Диффузия серебра .....	92
§ 21. Диффузия золота в CdTe . .....	93
§ 22. Энтропия диффузии примесей в теллуриде кадмия .....	96
§ 23. Растворимость меди в теллуриде кадмия....	98
§ 24. Растворимость серебра в теллуриде кадмия	101
§ 25. Растворимость золота в теллуриде кадмия	108
§ 26. Особенности распределения серебра в теллуриде кадмия .....	110
§ 27. Равновесные коэффициенты распределения Cu , Ag , Au .....	115
§ 28. Экстракционная очистка теллурида кадмия от меди и серебра .....	116

§ 29. Электрические свойства монокристаллов CdTe, легированных элементами подгруппы меди .....	II9
§ 30. Равновесие дефектов в кристаллах CdTe, леги- рованных Cu, Ag, Au .....	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	130
ВЫВОДЫ .....	133
ЛИТЕРАТУРА .....	135

## В В Е Д Е Н И Е

Если в прошлом десятилетии внимание физиков и химиков сосредотачивалось главным образом на получении новых полупроводниковых материалов, то в настоящее время весьма важным становится углубление знаний о давно известных соединениях. Определение основных параметров веществ теперь заменили глубокими исследованиями равновесия и характера взаимодействия между собственными дефектами решетки, а также реакций кристалла с окружающей средой.

Технология полупроводников связана с трудностями синтеза материала с заданными свойствами, что обусловлено сильным влиянием различных факторов на параметры получаемых кристаллов.

Задача особенно усложняется при синтезе легированных кристаллов. При этом важно определить предельную растворимость, коэффициенты диффузии и распределения примесей в зависимости от температуры и отклонения от стехиометрии, получить однородно легированные монокристаллы /1/. В последнее время интенсивно изучаются соединения типа  $A^{II}B^{VI}$  и, в частности,  $CdTe$ , чему и посвящена настоящая работа.

Теллурид кадмия используется для создания многих полупроводниковых приборов: счетчиков  $\alpha$  - и  $\gamma$  -частиц /2,3/, фотоэлементов /4/, квантовых генераторов /5/ и т.п.

Медь, серебро, золото - важные легирующие примеси в соеди-

нениях типа  $A^{II}B^{VI}$ , поскольку они выступают в качестве активаторов флуоресценции /6/, служат материалом для создания омических контактов на  $p$ - $CdTe$  /7/. На основании пары  $CdTe$ - $Cu_2Te$  изготовлены преобразователи солнечной энергии в электрическую /4/. Коэффициент полезного действия такого прибора 6 % и теоретически может достигать 26,6 %, тогда как для кремниевых - только 19,4 %/8/.

Однако, несмотря на большое число работ по исследованию свойств теллурида кадмия, имеются лишь отрывочные сведения о природе химического взаимодействия в системах  $CdTe$ -примесь. В большинстве случаев отсутствуют значения коэффициентов диффузии и распределения в зависимости от температуры и давления пара; не исследованы фазовые диаграммы состояния, что затрудняет установление общих закономерностей поведения примесей в зависимости от их положения в периодической системе Д.И.Менделеева, а также препятствует всестороннему использованию  $CdTe$ .

Исходя из вышеизложенного, цель работы можно сформулировать следующим образом:

1. Методами физико-химического анализа (дифференциально-термический, рентгенофазовый, металлографический) исследовать характер взаимодействия между медью, серебром, золотом и  $CdTe$ , построить соответствующие диаграммы состояния, а результаты сопоставить с расчетами классической термодинамики.

2. Методом меченых атомов:

а) исследовать растворимость элементов подгруппы меди в широком интервале температур и зависимость ее от природы и концентрации преобладающих собственных дефектов в кристалле;

б) изучить кинетику диффузии примеси в кристаллической

решетке и температурную зависимость коэффициента диффузии;

в) исследовать характер распределения примесей элементов подгруппы меди при легировании теллурида кадмия.

3. На основании полученных данных провести термодинамический анализ взаимодействия в системе CdTe-примесь.

4. Построить модель внедрения исследуемых примесей в кристаллы теллурида кадмия.



## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Равновесие фаз в тройной системе в значительной степени определяется поведением образующих ее двойных систем /9/. Поэтому, приступая к исследованию взаимодействия теллурида кадмия с элементами подгруппы меди, целесообразно рассмотреть соответствующие бинарные системы.

Характер физико-химического взаимодействия примеси с основным компонентом определяется ее природой и наличием собственных дефектов в матрице полупроводника. Если кристаллическая решетка состоит из атомов одного вида, то рассмотрение такого взаимодействия не представляет особых трудностей. В бинарном полупроводнике в связи с возможностью отклонения от стехиометрии взаимодействие намного усложняется. Поэтому, прежде, чем рассматривать системы CdTe-примесь, необходимо выяснить тип собственных дефектов, отклонение от стехиометрии, вызванное ими, и другие важные вопросы, которые следует учитывать при постановке эксперимента.

Элементы подгруппы меди проявляют некоторые общие закономерности поведения в полупроводниках, в связи с чем возникла также необходимость сделать обзор имеющихся в литературе экспериментальных результатов.

## ГЛАВА I. СОБСТВЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ

### § I. P-T-X диаграмма теллурида кадмия

При синтезе монокристаллов, установлении режимов их отжига, исследовании диффузии и растворимости в зависимости от наличия собственных дефектов необходимо знать P-T-X диаграмму состояния.

Нобель /10/ и Лоренц /11/ классическими методами физико-химического анализа исследовали T-X диаграмму CdTe. Показано, что теллурид кадмия плавится конгруэнтно при 1092°C /11/ и образует вырожденные эвтектики со своими компонентами. Результаты указанных авторов в основном совпадают; некоторое отличие наблюдается в области 50-70 ат. % Te, что может быть связано с особенностью методики исследования Нобеля /10/. Однако, Томсоном и др. /12/ показано, что значения точек ликвидуса, определенные Лоренцом /11/ в области 50-60 ат. % Te, несколько занижены.

Крёгер /13/ на основании результатов других авторов построил P-T-X диаграмму состояния CdTe, проекции которой представлены на рис. I.

Равновесие трех фаз ( $\text{CdTe}_{\text{ТВ}}$  - жидкость-газ) описывается линией 1-2-М-И-6-4-5. Эта линия при низких температурах практически совпадает с кривой температурной зависимости давления пара чистого кадмия и соответственно теллура, что обусловлено близостью к идеальности разбавленных растворов CdTe в жидких компонентах.

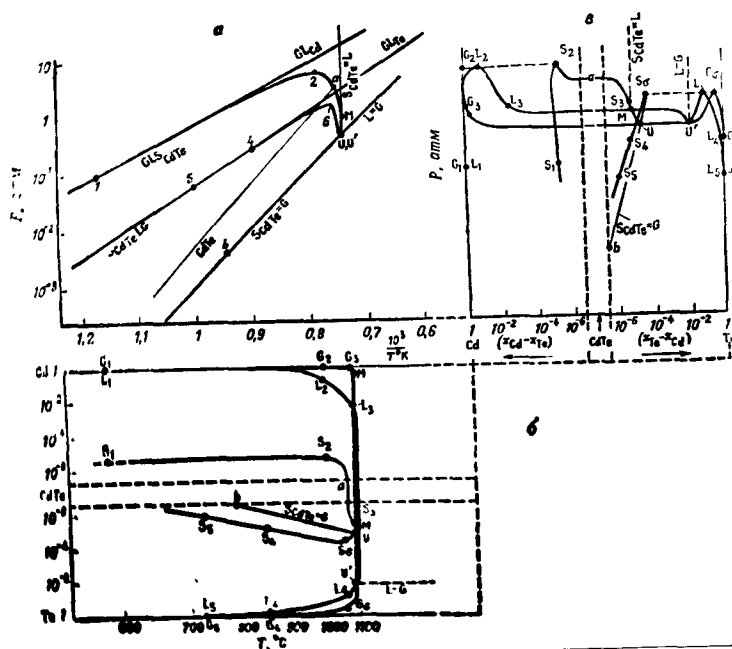


Рис. 1. P-T-, P-X-, T-X-проекции трехфазного равновесия твердый CdTe  $\rightleftharpoons$  жидкость  $\rightleftharpoons$  газ в системе Cd-Te [13].

Прямая ВМ соответствует минимальному общему давлению над двухфазной областью. При этих условиях соотношение атомов кадмия и теллура в газовой фазе и в твердом CdTe одинаковое, поэтому прямую ВМ называют линией сублимации.

Линия CdTe, соответствующая образованию стехиометрического материала, не проходит через точку плавления М, а пересекает кривую трехфазного равновесия при 1062°С и давлении пара кадмия 3,1 атм. Максимальная точка плавления находится при 1092°С,  $P_{Cd} = 0,75$  атм и соответствует составу с избыточным содержанием теллура в твердой фазе ( $1,45 \cdot 10^{17}$  ат.см<sup>-3</sup>). Таким образом, стехиометрический CdTe кристаллизуется на 30° ниже максимальной температуры плавления. В литературе имеются ссылки [14] на температуру плавления CdTe, равную 1098°С, однако нам кажется, что это значение завышено.

Поскольку при отжигах CdTe понадобятся численные значения давления пара над кристаллом в области гомогенности, то на основании экспериментальных результатов, имеющих в литературе, проведем сокращенный расчет P-T-проекции.

Максимальное давление пара компонентов в зависимости от температуры рассчитывают /II/, исходя из закона Рауля:

$$P_{\text{Cd макс.}} = n^{\circ}_{\text{Cd}} P^{\circ}_{\text{Cd}} \quad (1)$$

$$P_{\text{Te}_2 \text{ макс.}} = n^{\circ}_{\text{Te}_2} P^{\circ}_{\text{Te}_2} \quad (2),$$

где  $P_{\text{Cd макс.}}$  и  $P_{\text{Te}_2 \text{ макс.}}$  - максимальные давления пара кадмия и теллура, соответствующие трехфазному равновесию;  $P^{\circ}_{\text{Cd}}$  и  $P^{\circ}_{\text{Te}_2}$  - давление пара чистых компонентов при данной температуре;  $n^{\circ}_{\text{Cd}}$  и  $n^{\circ}_{\text{Te}_2}$  - мольная доля компонентов в расплаве, взятая с T-X проекции.

Температурные зависимости давления пара кадмия и теллура описываются уравнениями /I5/:

$$\lg P^{\circ}_{\text{Cd, мм рт.ст.}} = 2,52874 - 5180,713/T - 8,4961 \cdot 10^{-4} T + 2,05627 \lg T \quad (3)$$

$$\lg P^{\circ}_{\text{Te}_2, \text{мм рт.ст.}} = 18,20362 - 7525,193/T - 4,4215 \cdot 10^{-4} T - 2,85496 \lg T \quad (4)$$

Результаты расчетов представлены в табл. I.

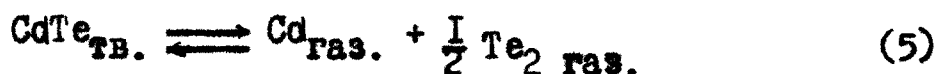
В связи с взаимодействием между компонентами, закон Рауля невозможно использовать при высоких температурах (практически при температурах, выше которых уменьшается P), а поэтому применяют экспериментальные результаты Лоренца /II/.

Таблица I.

Максимальные давления пара кадмия и теллура в зависимости от температуры вдоль линии трехфазного равновесия.

$t, ^\circ\text{C}$	$n^0_{\text{Cd}}$	$n^0_{\text{Te}_2}$	$P^0_{\text{Cd, атм}}$	$P^0_{\text{Te}_2, \text{ атм}}$	$P_{\text{Cd макс.}}$	$P_{\text{Te}_2 \text{ макс.}}$
500	0,983	0,990	0,017	0,001	0,017	0,001
550	0,978	0,980	0,045	0,003	0,044	0,003
600	0,973	0,964	0,105	0,008	0,102	0,007
650	0,968	0,931	0,223	0,010	0,216	0,010
700	0,963	0,895	0,381	0,042	0,367	0,034
750	0,958	0,844	0,801	0,083	0,767	0,059
800	0,953	0,781	1,378	0,152	1,313	0,093
850	0,947	0,700	2,253	0,261	2,134	

С помощью уравнений (1) и (2) определяют максимальные давления пара только одного из компонентов. Парциальные давления пара, промежуточные между  $P_{\text{Cd макс.}}$  и  $P_{\text{Te}_2 \text{ макс.}}$  рассчитывают, исходя из второго закона термодинамики. Масс-спектрографическим анализом показано /16/, что сублимация теллурида кадмия описывается уравнением:



Новыми исследованиями /17,18/ установлено, что в газовой фазе присутствуют в небольшом количестве (0,1 ат. % при 1100°K) молекулы теллурида кадмия и теллура состава  $\text{Te}_3$ ,  $\text{Te}_4$ ,  $\text{Te}_5$ ,  $\text{Te}_6$ , однако их наличие существенным образом, по-видимому, не должно повлиять на проведенные расчеты. Принимая газовую фазу идеальной и термодинамическую активность твердой фазы, равную единице, константу диссоциации  $K$  реакции (5) можно записать в виде:

$$K = P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}_2}^{0,5} \quad (6)$$

Изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$ ) процесса (5) связано с  $K$  уравнением:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S = -RT \ln K \quad (7)$$

Температурная зависимость  $\Delta G_T^\circ$  по согласующимся данным ряда авторов, представлена в таблице 2. Для определения  $K$  в области 773-1000°K использованы результаты /16/, в области 1000-1200°K /19/ и в интервале 1200- $T_{\text{пл.}}$  /20/.

Таблица 2.

Изменение свободной энергии Гиббса реакции сублимации CdTe

$-\Delta G_T^\circ$ (ккал/моль)	Температурный интервал (K)	Литература
67,00-43,20 · 10 <sup>-3</sup> T	769-1010	/16/
68,64-44,94 · 10 <sup>-3</sup> T	1053-1212	/19/
65,74-42,64 · 10 <sup>-3</sup> T	1274-1363	/20/

Исходя из  $K$  и  $P_{\text{макс.}}$  одного из компонентов, определенно-го по закону Рауля, можно рассчитать давление пара другого. Так, при 700°С  $P_{\text{Cd макс.}} = 0,37$  атм;  $K = 2,48 \cdot 10^{-6}$ , а давление пара теллура над жидкостью, насыщенной кадмием, равно  $4,57 \cdot 10^{-11}$  атм. Значения давления пара при других температурах представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Минимальные давления пара компонентов над твердым CdTe.

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta G_f^\circ$ , ккал/моль	K	$P_{\text{Cd мин.}}$ , атм	$P_{\text{Te}_2 мин.}$ , атм
500	33,61	$3,11 \cdot 10^{-10}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$3,35 \cdot 10^{-16}$
550	31,45	$4,61 \cdot 10^{-9}$	$8,60 \cdot 10^{-8}$	$1,10 \cdot 10^{-14}$
600	29,29	$4,61 \cdot 10^{-8}$	$5,37 \cdot 10^{-7}$	$2,04 \cdot 10^{-13}$
650	27,13	$3,75 \cdot 10^{-7}$	$3,84 \cdot 10^{-6}$	$3,01 \cdot 10^{-12}$
700	24,94	$2,48 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$4,57 \cdot 10^{-11}$
750	22,67	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$5,91 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-10}$
800	20,42	$6,89 \cdot 10^{-5}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-9}$
850	18,17	$2,89 \cdot 10^{-4}$	:	$1,83 \cdot 10^{-8}$

## § 2. Экспериментальные результаты по исследованию собственных дефектов в CdTe

Растворимость примесей в полупроводниках, кроме других факторов, определяется наличием собственного атомного и электронного разупорядочения в кристалле. По исследованию собственных дефектов в CdTe имеется большое количество работ [21-38]. Эти результаты еще недостаточны для полного понимания равновесия, однако, исходя из имеющихся данных, рассмотрим следующие вопросы:

- вид дефектов и влияние их на свойства материала;
- отклонение от стехиометрии;
- подвижность собственных дефектов, скорость установления равновесия.

Затронутые вопросы имеют большое значение в технологии получения теллурида кадмия с заданными свойствами путем отжига в

парах одного из компонентов; при определении скорости закалки и во многих других случаях, связанных с миграцией атомов. Эти сведения ценны для приборостроения, поскольку с подвижностью дефектов связан дрейф параметров различных устройств.

а). Вид дефектов и влияние их на свойства материала.

Согласно теории строения кристаллических тел /13/, в соединениях типа  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$  при температуре выше абсолютного нуля возможно образование следующих дефектов:

- 1) электронных, к которым относятся электроны и дырки;
- 2) атомных: вакансий  $A$  и  $B$ , межузельных атомов  $A_I$  и  $B_I$ , антиструктурных  $A_B$  и  $B_A$ .

В элементарных и бинарных кристаллах атомные дефекты возникают в простейшем случае в виде пар. Наиболее наглядный пример парных дефектов - это разупорядочение по Шоттки (вакансии  $V_A$  и  $V_B$ ) /10/ и по Френкелю (вакансия  $V_A$  и межузельный атом  $A_I$ ). Нобелем /10/ показано, что в  $\text{CdTe}$  преобладающими являются дефекты по Френкелю. Более детальные исследования высокотемпературной временной релаксации электропроводности /21/ и прецизионные измерения плотности /38/ показали, что наряду с дефектами по Френкелю, имеются и дефекты по Шоттки.

В кристаллической решетке  $\text{CdTe}$ , согласно теории, возможно существование 7 видов собственного атомного разупорядочения, как в подрешетке кадмия, так и теллура, не включая сюда двойные комплексы и другие более сложные атомные образования, которые почти не исследованы. К простым дефектам можно отнести:



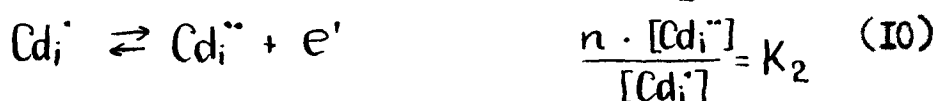


где  $V_{Cd}$ ,  $V_{Te}$  - вакансии кадмия и теллура соответственно.

Антиструктурные дефекты  $Cd_{Te}$  и  $Te_{Cd}$  мало вероятны в соединениях высокой степени симметрии. Изучение электрических свойств теллурида кадмия показывает, что концентрация акцепторов уменьшается с повышением давления пара кадмия /10,25/. Это указывает на оккупацию кадмием вакансий в его подрешетке, поскольку при осаждении на вакансиях теллура он проявил бы акцепторные свойства и общее количество дырок увеличилось бы. Таким образом, антиструктурные дефекты можно исключить в начале рассмотрения.

Измерениями спектров фотопроводимости, электропроводности и э.д.с. Холла на облученном быстрыми электронами при низких температурах P-CdTe найден донорный уровень с  $E_v + 1,1$  эв /22/. Авторы связывают появление этого уровня с вакансией теллура. Однако он неустойчив и отжигается при 300-350°C.

Образование электрически активных донорных центров в CdTe при отжиге его под давлением пара кадмия показывает, что одним из собственных дефектов является межузельный кадмий. Нобель /10/ наблюдал, что электропроводность CdTe после закалки пропорциональна  $P_{Cd}$ , где  $P_{Cd}$  - давление пара кадмия при высокотемпературном отжиге. Сравнение этого экспериментального результата с теоретической моделью показывает, что доминирующим дефектом в высокотемпературном равновесии является  $Cd_i'$ . Так, согласно Крёгеру /13/, можно записать следующую систему квазихимических уравнений:



и условие электронейтральности:

$$n = P + [Cd_i^{\cdot}] + 2 [Cd_i^{\cdot\cdot}] \quad (11)$$

При  $n = [Cd_i^{\cdot}]$  из уравнения (8a) и (9) получим:

$$n = (K_1 K_2)^{1/2} P_{Cd}^{1/2} \quad (12)$$

Так как  $\sigma = en\mu$  и считая, что подвижность в первом приближении не зависит от концентрации электронов, можно записать, что  $\sigma = const \cdot n$  и

$$\sigma \sim const P_{Cd}^{1/2} \quad (13)$$

Из (13) следует: если доминирующим дефектом является однократно ионизированный междузельный атом кадмия, то электропроводность пропорциональна  $P_{Cd}^{1/2}$ . При аппроксимации  $n = 2 [Cd_i^{\cdot\cdot}]$  с уравнений (8), (9), (10) получим:

$$n = \left(\frac{1}{2} K_1 K_2 K_2\right)^{1/3} P_{Cd}^{1/3} \quad (14)$$

или

$$\sigma \sim const P_{Cd}^{1/3} \quad (15)$$

Высокотемпературными измерениями электропроводности в области 490–950°C найдено, что  $\sigma$  пропорциональна  $P_{Cd}^{1/3}$  /23–26/. Таким образом, доминирующая роль  $Cd_i^{\cdot\cdot}$  в высокотемпературном равновесии дефектов является бесспорным фактом. Энергия ионизации  $Cd_i^{\cdot\cdot}$

определенная из этих измерений, равна  $E_c = 0,24$  эв.

Исходя из экспериментов по непрерывному измерению электропроводности, заключение Нобеля о доминирующей роли  $Cd_I^{\cdot}$  можно считать недостаточно обоснованным, что объясняется особенностью проведения экспериментов. Электропроводность измерялась на отожженных образцах, закаленных до комнатной температуры. При этом в процессе закалки возможна рекомбинация:  $Cd_I^{\cdot\cdot} + e' \longrightarrow Cd_I^{\cdot}$ . Кроме этого, на воспроизводимость результатов оказывают влияние неконтролируемые примеси. Так, в кристаллах недостаточно очищенных, получено  $\sigma \sim P_{Cd}^{1/2}$  и только в образцах зонной очистки  $\sigma \sim P_{Cd}^{1/3}$  /24/.

Высокотемпературные измерения при 700–1000°C под давлением пара теллура, близком к максимальному, показали, что  $\sigma$  не зависит от  $P_{Te_2}$  /25/. Изменения наблюдаются при длительном отжиге (4 недели) и связываются с диффузией примесей /25,27/. Такое поведение кристаллов CdTe в парах теллура кажется странным, поскольку наиболее вероятно образование вакансий кадмия, обладающих акцепторными свойствами. Вполне возможно, что в этих условиях проходит ассоциация различных по заряду дефектов в нейтральные комплексы.

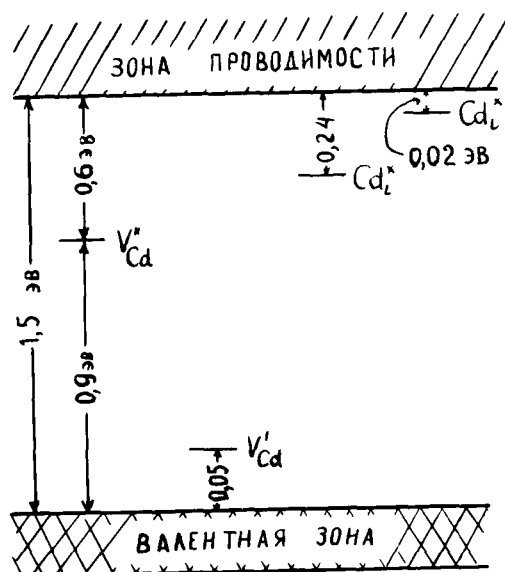
Многими исследователями с  $V_{Cd}^{\cdot}$  связывается уровень  $E_v + 0,15$  эв /10,22,28–30/. С другой стороны, в литературе имеются предположения, что с однократно ионизированной вакансией кадмия связан уровень  $E_v + 0,05$  эв /31–33/. Однако, этот вопрос окончательно еще не решен.

Уровень  $E_c = 0,6$  эв соответствует второму ионизированному состоянию вакансии кадмия и он обнаружен в кристаллах CdTe,

отожненных в парах теллура /32/. Этот центр вводится также под низким давлением  $P_{Cd}$  за короткое время, когда примеси не успевают продиффундировать в кристалл /34/. При  $P_{Cd} = 1$  атм и  $900^\circ C$  концентрация  $V_{Cd}''$  составляет  $10^{18}$  ат.см $^{-3}$  /34/.

В нелегированных специально образцах, отоженных в парах кадмия /25-37/ и теллура /32/, а также после облучения электронами /22/, найден акцепторный уровень с  $E_c - 0,056$  эв и предполагалось, что он принадлежит собственному дефекту. Агринской и соавторами /35/ показано, что он играет роль уровня двойного прилипания и может быть связан не с  $V_{Cd}'$ , а комплексом, включающим ее. Возможно, что в комплексе входит примесь /32, 35-37/.

Таким образом, экспериментальные результаты указывают на преобладающее существование в нелегированном теллуриде кадмия таких видов собственного атомного разупорядочения:  $Cd_I^x$ ,  $Cd_I'$ ,  $Cd_I''$ ,  $V_{Cd}^x$ ,  $V_{Cd}'$ ,  $V_{Cd}''$ . Схема электронных энергетических уровней собственных дефектов представлена на рис.2.



$Cd_I^x$   $E_c -$   
 $Cd_I'$   $E_c -$   
 $Cd_I''$   $E_c -$   
 $V_{Cd}^x$   $E_v + 0,05$   
 $V_{Cd}'$   $E_v + 0,09$   
 $V_{Cd}''$   $E_v + 0,6$

Рис.2. Схема электронных энергетических уровней собственных дефектов теллурида кадмия.

Эти дефекты особенно важны, поскольку с их помощью осуществляется отклонение от стехиометрии, что влияет на диффузию и растворимость примесей.

#### б). Отклонение от стехиометрии

Область гомогенности CdTe определена измерениями эффекта Холла на кристаллах, полученных под контролируемым давлением пара с последующей их закалкой, а также измерениями концентрации носителей тока в процессе отжига.

Согласно оценкам Нобеля /10/ максимальная ширина области существования CdTe составляет примерно  $2 \cdot 10^{17}$  ат.см<sup>-3</sup> собственных дефектов по обе стороны от стехиометрического состава. Медведьевым и соавторами /39/ отмечено, что отдельные нелегированные образцы CdTe, отожженные в парах кадмия, содержат  $7,3 \cdot 10^{17}$  доноров в см<sup>-3</sup>, поэтому следует ожидать, что отклонение от стехиометрии несколько больше. Более поздние их результаты /38,40/ показывают, что концентрация электрически активных центров, рассчитанная из измерений эффекта Холла, не соответствует общему отклонению от стехиометрии определенного по оптической плотности пара. Так, при 800°C избыточная концентрация атомов кадмия составляет ~ 1 %, что на несколько порядков превышает содержание собственных доноров.

Высокотемпературными измерениями /25/ установлено, что концентрация электронов изменяется от  $2 \cdot 10^{17}$  при 900°C до  $8 \cdot 10^{15}$  при 600°C. Если принять, что в этих условиях доминирующий дефект  $\text{Cd}_I^{\cdot\cdot}$  и пренебречь самокомпенсацией, то можно считать отклонением

от стехиометрии  $1 \cdot 10^{17}$  и  $4 \cdot 10^{15}$  при 900 и 600°C соответственно. В пределах области гомогенности CdTe зависимость концентрации электронов от T и  $P_{Cd}$  описывается уравнением /25/:

$$n = 6,9 \cdot 10^{18} \exp \left( - \frac{1,70 \text{ эВ}}{3 kT} \right) P_{Cd}^{1/3} \text{ см}^{-3} \text{ мм рт.ст.}^{1/3} \quad (16)$$

Область гомогенности CdTe в широком интервале температур рассчитана Альберсом /6/ на основании предположения Нобеля о присутствии  $V_{Cd}'$ ,  $V_{Cd}''$ ,  $Cd_I'$  (рис.3) и поэтому в ней не учтены  $Cd_I''$  и электрически неактивные центры.

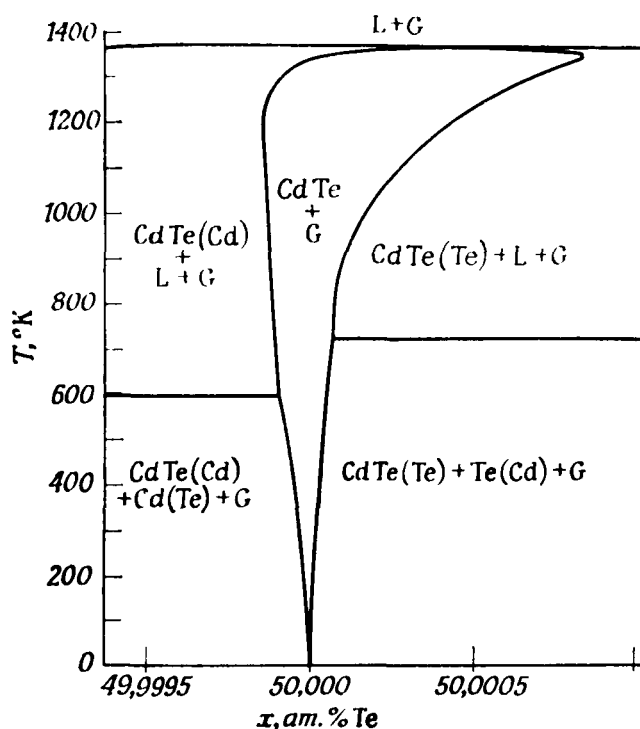


Рис.3. Область существования твердого теллурида кадмия (по /6/)

Несмотря на приближенный характер рис.3, он дает возможность указать, какое количество электрически активных центров

будет содержаться в кристаллах при данных термодинамических условиях.

### в). Подвижность собственных дефектов.

Рассмотрим вопрос о скорости установления равновесия точечных дефектов при изменении внешних условий (состава газовой фазы и температуры). Эта проблема особенно важна при получении однородно легированных монокристаллов, установлении длительности отжигов и в других случаях, связанных с изменением состава материала путем диффузионного насыщения.

Одним из экспериментальных методов определения подвижности дефектов является исследование самодиффузии методом меченых атомов. Значения параметров самодиффузии кадмия и теллура в CdTe, определенные радиоизотопными методами (РМ) и измерениями высокотемпературной электропроводности (ВЭ), представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Значение параметров в уравнении самодиффузии Cd и Te в CdTe

Компонент:	$D_0$ , см <sup>2</sup> /сек :	$Q$ , эв :	Температурный интервал, °C :	Метод измерения :	Литература :
Cd :	1,26 :	2,07 :	700-1000 :	РМ :	/41/
Cd :	326,00 :	2,67 :	650- 930 :	РМ :	/42/
Cd :	0,33 :	2,00 :	650- 950 :	РМ :	/43/
Te :	$1,7 \cdot 10^{-4}$ :	1,38 :	650-780 :	РМ :	/42/
Cd, Te :	4,00 :	1,15 :	550-800 :	ВЭ :	/26/

Определение времен, необходимых для устранения градиента концентрации собственных дефектов путем отжига кристаллов под

контролируемым давлением пара компонентов, из значений коэффициента самодиффузии и химической диффузии показало, что они значительно отличаются. Так, например, коэффициент самодиффузии кадмия при  $850^{\circ}\text{C}$  равен  $3,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$  /43/. Поскольку  $t = \frac{x^2}{4D}$ , то при  $x = 1 \text{ мм}$   $t = 2000$  часов. Однако замечено, что при кратковременном отжиге (30 минут при  $900^{\circ}\text{C}$ ) увеличивается проводимость  $n\text{-CdTe}$ , причем образцы однородные /36,37/. Эти изменения не являются только термическими, поскольку зависят от давления пара в системе. Они наблюдаются даже при комнатной температуре /36,37,44/, что обусловлено высокой подвижностью собственных дефектов. Установлено также /45/, что после отжига при  $800^{\circ}\text{C}$  и выше граница между областями  $p$ - и  $n$ -типа проводимости размыта. Это явление авторы объясняют высокой подвижностью собственных дефектов в процессе закалки.

Быстрые диффузионные процессы, связанные с перемещением собственных дефектов, наблюдались в  $\text{PbS}$  /46/,  $\text{CdS}$  /47/. Так, оценка скорости их перемещения на основании изменения цвета  $\text{CdS}$  /47/ дает коэффициент диффузии  $10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ , что на несколько порядков выше, чем это следует из измерений методом меченых атомов.

Более детально быстрое изменение свойств полупроводниковых материалов исследовано при непрерывных высокотемпературных измерениях. Замечено, что электропроводность кристаллов  $\text{ZnTe}$  при изменении температуры или давления принимала стационарное значение через 30 минут и меньше в зависимости от  $P$  и  $T$  /48/. Исходя из высокотемпературной электропроводности, Уилен /23/ рассчитал коэффициент диффузии дефекта, принимая, что равновесие



в объеме достигается за счет диффузии из внешней фазы. Найдено, что  $D = 7,5 \cdot 10^{-4}$  и  $1,1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек при 850 и 540°C соответственно.

Быстрые изменения в теллуриде кадмия исследовали Зейнио /26/, Рудь и Санин /49-51/ определением коэффициента химической диффузии ( $\tilde{D}_{\text{CdTe}}$ ) из непрерывных измерений электропроводности. Установлено, что  $\tilde{D}_{\text{CdTe}}$  в области 550-800°C описывается уравнением /26/:

$$\tilde{D}_{\text{CdTe}} = 4 \exp(-1,15 \text{ эв} / \text{КТ}) \text{ см}^2/\text{сек} \quad (17)$$

Результаты Зейнио несколько отличаются от значений Уилена /23/ и равны  $2,7 \cdot 10^{-5}$  при 850°C и  $3 \cdot 10^{-7}$  при 540°C.

Важное значение в диффузионных процессах играют, вероятно, дислокации, выступающие источником образования и стока вакансий. Однако влияние дислокаций на скорость установления равновесия собственных дефектов в литературе исследовано мало. Описано увеличение скорости диффузии меди в германии при введении дислокаций /52/. Количественно это влияние проиллюстрировано для меди в  $\text{InSb}$  /53/. Так, при 350°C и  $\rho_D = 10^2 \text{ см}^{-2}$   $D = 9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ . При увеличении  $\rho_D$  до  $10^5 \text{ см}^{-2}$  коэффициент диффузии меди увеличивается до  $7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$  при той же температуре. Увеличение плотности дислокаций на 3 порядка приводит к увеличению и коэффициента диффузии приблизительно на такую же величину.

Сравнение коэффициентов самодиффузии  $D$ , полученных методом меченых атомов, и коэффициентов химической диффузии  $\tilde{D}$  показывает, что  $\tilde{D} \gg D$ . Это вполне понятно, поскольку  $D$  ха-

характеризует только тепловое движение атомов, а  $\tilde{D}$  - подвижность дефектов при наличии градиента их концентрации. Для бинарного соединения связь между  $D$  и  $\tilde{D}$  выражается уравнением Даркена (цитируется по /26/):

$$\tilde{D} = (N_2 D_1 + N_1 D_2) (d \ln a_1 / d \ln N_1) \quad (18)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  - мольная доля компонентов в соединении,  $D_1$  и  $D_2$  - коэффициенты самодиффузии компонентов,  $a_1$  - активность I-го компонента. Значения коэффициентов химической диффузии дают возможность определить время, необходимое для гомогенизации и получения определенного отклонения от стехиометрии исходных кристаллов.

### § 3. Растворимость примесей в зависимости от температуры и отклонения от стехиометрии

#### а). Общие закономерности растворимости примесей в полупроводниках.

Благодаря работам кристаллохимиков /54/, химия полупроводников получила критерии научного прогноза ширины области растворимости. Взаимная растворимость веществ с однотипной структурой и характером химической связи тем выше, чем ближе параметры их решеток, а также строение внешних электронных орбиталей. В случае полупроводниковых соединений с преимущественно ковалентным характером химической связи величина области растворимости также определяется классическими критериями образования твердых

растворов. Так, растворимость элементарных примесей с резко отличными структурой и характером химической связи в бинарных полупроводниках незначительна и в большинстве случаев не превышает 1 %. Однако, если алюминий или сурьма мало растворимы в CdTe /55,56/, то их одновременное введение в эквивалентных количествах способствует образованию непрерывных твердых растворов /57/. Мало растворимы в CdTe цинк или ртуть, хотя они изоэлектронны с Cd и обладают близкими атомными радиусами (отличие составляет 11 % и 2,6 % соответственно). Введение их в форме теллуридов приводит к образованию неорганических твердых растворов /58/. Аналогичные случаи наблюдались и при изучении совместной растворимости примесей первой и пятой группы в полупроводниках  $A^{III}B^V$  /59/, что связывается с образованием между атомами легирующих элементов химических соединений, которые по типу химической связи, параметрам кристаллической решетки более близки к растворителю и способны растворяться в нем в большей степени, чем составляющие их элементы. Особенный интерес представляют те случаи, когда легирующая примесь образует несколько соединений. Так, растворимость  $In$  в  $InSb$  зависит от того, каково соотношение  $In : Te$  при совместном легировании и максимальна по разрезу  $InSb - InTe$  /60/.

Взаимное влияние электрически активных примесей на их растворимость в элементарных полупроводниках объясняется донорно-акцепторным взаимодействием, эффект которого достаточно наглядно показан на примере увеличения растворимости лития в кремнии, предварительно легированного бором /61/. Найдено, что увеличение концентрации акцепторов (бора) увеличивает растворимость

доноров (лития) (рис.4). Это явление авторы объясняют образова-

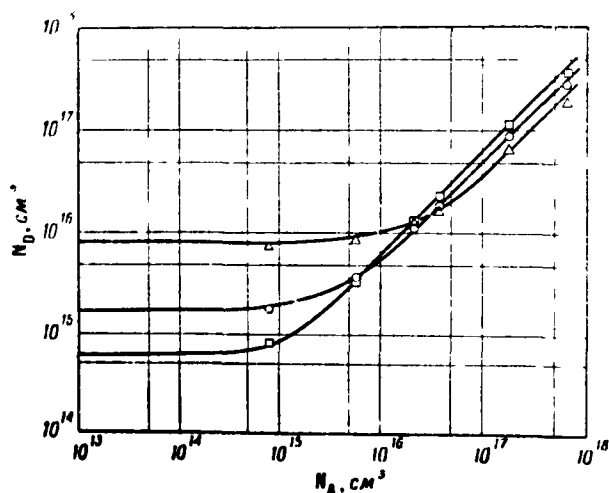


Рис.4. Изотермы растворимости лития в кремнии в зависимости от легирования бромом [61].

нием ионных пар  $\text{Li}^+ - \text{B}^-$  при  $500^\circ\text{C}$  и отрицательно заряженных комплексов  $\text{LiB}^-$  при более высоких температурах.

б). Влияние отклонения от стехиометрии на растворимость примесей.

Если донорно-акцепторное взаимодействие в простых веществах сравнительно несложно, то в случае бинарных полупроводников, при наличии отклонения от стехиометрии ситуация намного усложняется. Как показано выше, в нелегированном  $\text{CdTe}$  в значительном количестве присутствует, по крайней мере, четыре вида простых электрически активных дефектов: вакансии и межузельные атомы кадмия однократно и двукратно ионизированные. Электрически активные примеси взаимодействуют в таком кристалле не только меж-

ду собой, но и с собственными дефектами, что приводит к изменению растворимости. Направление изменения можно предсказать, проследив полное равновесие дефектов в зависимости от температуры и давления пара.

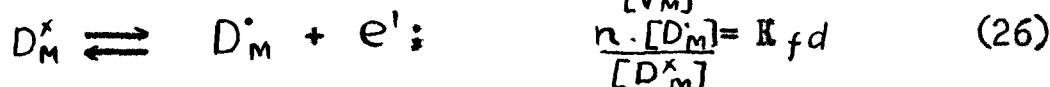
Крёгером /13/ рассмотрена растворимость доноров и акцепторов, занимающих вакансии М и Х в кристалле МХ, содержащем дефекты по Шоттки, в зависимости от давления пара компонентов. Автор обсуждает следующие случаи:

- а) кристаллы МХ с примесным донором в узлах М ( $D_M$ );  $K_i > K'_s$ ;
- б) кристаллы МХ с примесным донором в узлах Х ( $D_X$ );  $K_i > K'_s$ ;
- в) кристаллы МХ с примесным акцептором в узлах М ( $A_M$ );  $K_i > K'_s$ ;
- г) случай аналогичный а), но при  $K_i < K'_s$ .

Образование дефектов в кристалле описывается квазихимическими уравнениями:



Процесс вхождения и ионизации доноров в кристаллической решетке представляется в виде:



и условие электронейтральности:

$$n + [V_M'] = p + [V_X'] + [D_M'] \quad (27)$$

Поскольку  $K_1 > K'_3$ , то  $n \cdot p > [V_M][V_X]$ . Так как при небольших давлениях  $X_2$   $n > p$ , то первая область аппроксимации будет  $n = [V_X]$ . Равновесие дефектов при решении для случая а) приведено на рис. 5а. С увеличением давления пара неметаллического компонента растворимость ионизированной и неионизированной формы примесного донора увеличивается, что предотвращает переход проводимости  $n$ - к  $p$ -типу, который существует в чистом МХ под высоким давлением  $P_{X_2}$ .

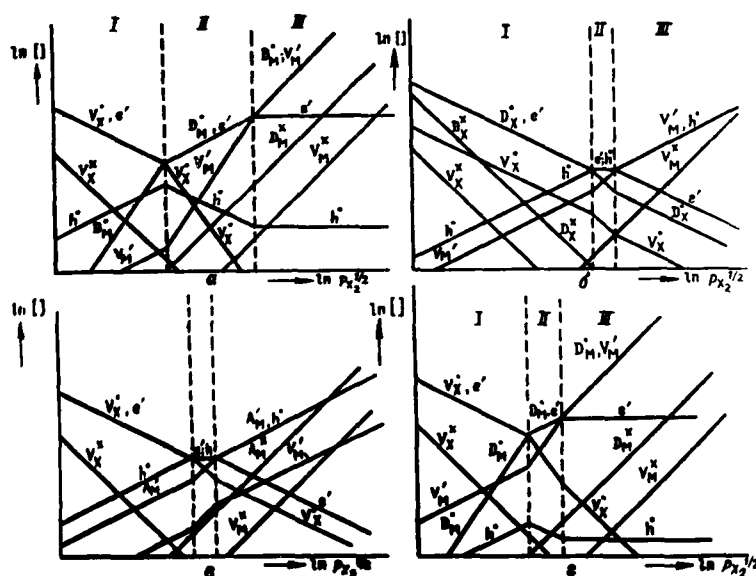


Рис. 5. Растворимость доноров или акцепторов в кристалле МХ как функция  $P_{X_2}$  (по [13]): а - донор в узле М,  $K_1 > K'_3$ ; б - донор в узле Х,  $K_1 > K'_3$ ; в - акцептор в узле М,  $K_1 > K'_3$ ; г - донор в узле М,  $K_1 < K'_3$ .

Процесс занятия донором вакансии неметаллического компонента (случай "б") описывается уравнением:



В этом случае концентрация  $D_X^*$  пропорциональна  $[V_X^*]$ , что приводит к совершенно другой зависимости концентрации примесных доноров от давления пара неметалла (по сравнению с "а"): растворимость примеси с увеличением  $P_{X_2}$  уменьшается. Решения системы уравнений для случая в) и г) представлены на рис.5.

Из проведенного анализа автором /13/ сделан очень важный вывод о том, что растворимость атомов примеси возрастает с увеличением  $P_{X_2}$ , если они занимают узлы М, и меняется противоположным образом, если они занимают узлы Х, независимо от того, действует ли примесной атом как донор или как акцептор. Исходя из этого, можно предсказать и объяснить характер изменения растворимости в зависимости от давления пара над кристаллом. Экспериментально это подтверждено при исследовании растворимости фосфора в CdTe при 900 и 950°C /62/. Показано, что при повышении давления пара кадмия растворимость фосфора увеличивается. Аналогичная ситуация наблюдалась при изучении растворимости фосфора в CdSe /62/. Растворимость золота /63/ в CdS пропорциональна давлению пара серы над кристаллом. Работы подобного плана с CdTe в литературе не описаны.

#### в). Влияние температуры на растворимость примесей.

Экспериментальные результаты по поведению примесей в германии и кремнии показывают, что растворимость легирующей добавки ретроградно изменяется с температурой, т.е. сначала увеличивается, проходит через максимальное значение и уменьшается с дальнейшим повышением температуры. Такой характер температурной

зависимости объяснен Сермондом и Стразерсом /64/ при исследовании растворимости сурьмы в германии, а также меди в германии и кремнии. Для идеальных жидких и регулярных твердых растворов кривые солидуса и ликвидуса связаны уравнением:

$$\ln k_o = \ln \frac{C_s}{C_l} = \frac{T'_{пл}}{T} \ln k_o^x + \frac{\Delta S_{пл}^2}{R} \left( \frac{T'_{пл}}{T} - 1 \right) \quad (29)$$

где  $k_o^x$  и  $k_o$  - значения равновесного коэффициента распределения при температуре плавления растворителя  $T'_{пл}$  и температуре эксперимента  $T$ , °K,  $\Delta S_{пл}^2$  - энтропия плавления примеси. Найдено, что если  $k_o^x < 0,1$ , то растворимость примеси ретроградно изменяется с температурой, а уравнение (29) описывает экспериментальные кривые солидуса ряда систем на основе германия и кремния.



## ГЛАВА II. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ МЕДИ В ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ

### § 4. Диаграммы состояния кадмия и теллура с элементами подгруппы меди

В первой главе рассмотрена диаграмма состояния системы Cd-Te. Поскольку при взаимодействии теллурида кадмия с Cu и Ag возможно взаимодействие с образованием продуктов, которые содержатся в соответствующих бинарных диаграммах состояния /65, 66/, то приведем некоторые из них, используя для этого имеющиеся литературные обзоры /67-69/.

Кадмий-медь. Диаграмма состояния характеризуется наличием соединения  $Cu_5Cd_8$ , плавящегося с очень плоским открытым максимумом (рис.6). Растворимость кадмия в меди ретроградно изме-

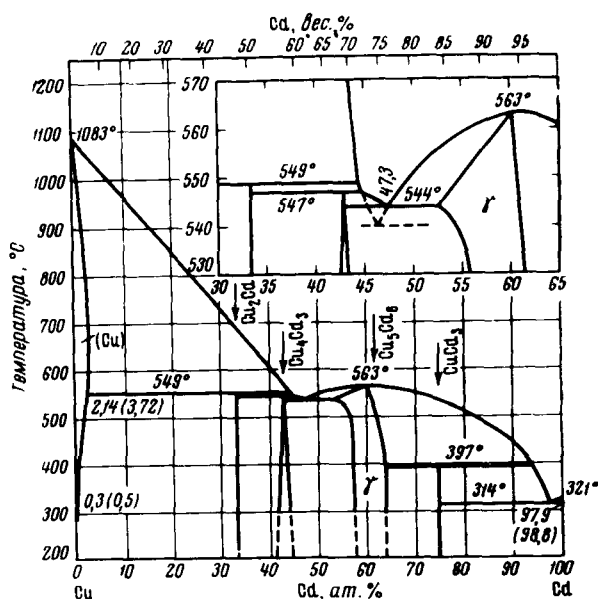


Рис.6. Диаграмма состояния системы кадмий-медь.

няется с температурой и имеет максимальное значение, равное 2,6 ат. % Cd при 650°C. Растворимость меди в кадмии составляет 0,12 ат. % при 300°C. На основе соединения  $Cu_5Cd_8$  образуется  $\delta$ -фаза с широкой областью гомогенности. Период решетки изменяется от 9,615 Å при 60,4 ат. % Cd до 9,654 Å при 60,5 – 63 ат. % Cd.

Кадмий-серебро. В системе имеется большая область существования твердого раствора ( $\alpha$ -Ag) с максимальным содержанием кадмия 42,8 % при 440°C (рис.7). Параметр решетки сплавов

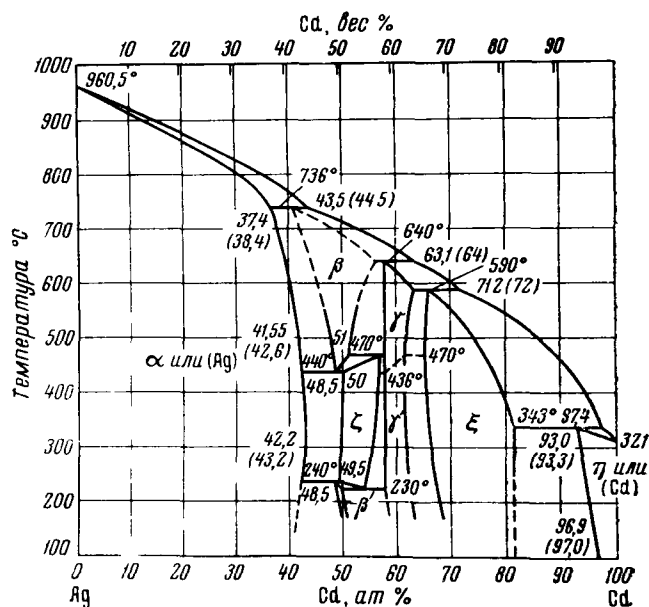


Рис.7. Диаграмма состояния системы кадмий-серебро.

$\alpha$  - области изменяется от 4,078 Å для чистого Ag до 4,1856 Å для насыщенного твердого раствора /70/.

Кадмий-золото. Содержание кадмия в твердом растворе ( $\alpha$ -Au) составляет максимально 32,5 % при 625°C (рис.8).  $\beta$ -фаза, базирующаяся на соединении  $AuCd$ , обладает структурой хлористого цезия с  $a = 3,312$  Å и превращается в зависимости от содер-

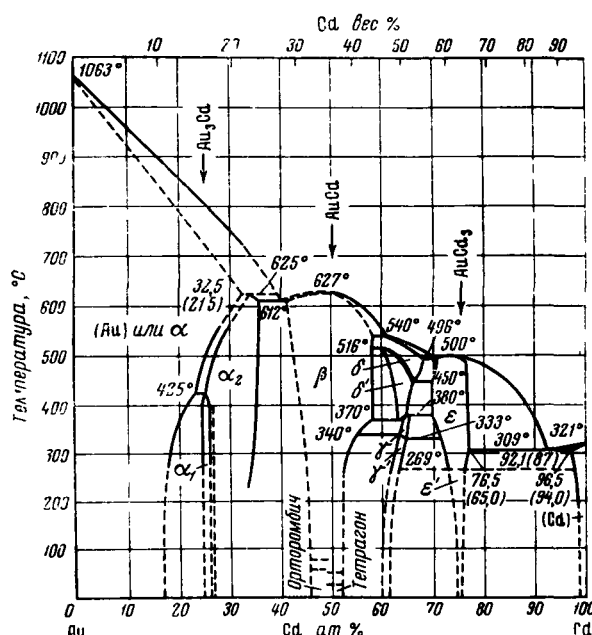


Рис.8. Диаграмма состояния системы кадмий-золото.

жания кадмия при 30-60°C в тетрагональную или ромбическую структуру.

Теллур-медь. В системе известно только одно конгруэнтно плавящееся соединение  $Cu_2Te$ , для которого установлен ряд превращений (рис.9). При комнатной температуре  $Cu_2Te$  характеризуется гексагональной структурой. Выше 550°C  $Cu_2Te$  имеет кубическую гранецентрированную решетку с 12 атомами в элементарной ячейке с параметром  $a = 6,11 \text{ \AA}$ . В сплавах, обогащенных медью, имеется широкая область расслаивания, температура монотектического превращения 1051°C.



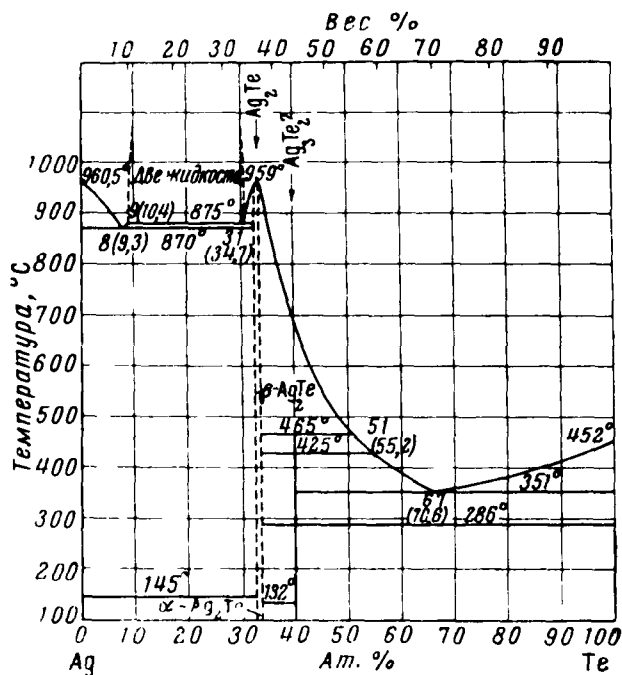


Рис. IО. Диаграмма состояния системы теллур-серебро.

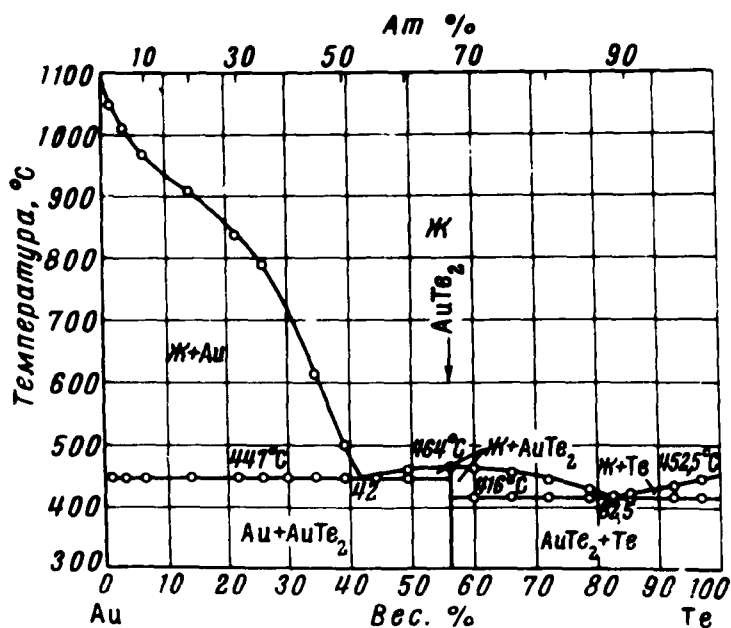


Рис. II. Диаграмма состояния системы теллур-золото.

но, что выше 1000°C в области 5-20 ат. % Те имеется расщепление.

## § 5. Особенности поведения элементов подгруппы меди в полупроводниках

Экспериментальные результаты исследования поведения элементов I побочной подгруппы периодической системы Д.И. Менделеева в полупроводниках довольно обширны; наиболее важные данные собраны в обзорах /59,71,72/. Рассмотрим то общее, что проявляется в поведении элементов подгруппы меди в полупроводниках, а также некоторые вопросы, связанные с диффузией, растворимостью и очисткой от этих примесей соединений типа  $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ . Наиболее существенные из них следующие:

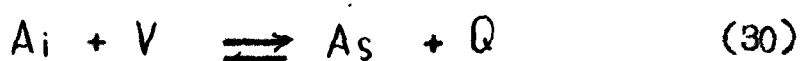
I. Температурная зависимость коэффициентов диффузии примесей элементов первой побочной подгруппы характеризуется низкими значениями энергии активации и предэкспоненциального множителя (табл.5).

Таблица 5.

Параметры диффузии Cu, Ag и Au в некоторых полупроводниках.

Вещество	Cu		Ag		Au	
	$D_0, \text{см}^2/\text{сек}$	$Q, \text{эв}$	$D_0, \text{см}^2/\text{сек}$	$Q, \text{эв}$	$D_0, \text{см}^2/\text{сек}$	$Q, \text{эв}$
Ge	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,18	$4,4 \cdot 10^{-2}$	1,00	$2,25 \cdot 10^{-2}$	2,50
Si	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,00	$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,60	$1,10 \cdot 10^{-3}$	1,12
GaAs	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,53	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,80	$\cdot 10^{-3}$	1,10
InP	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,69	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,59	$1,32 \cdot 10^{-5}$	0,48
InAs	$3,6 \cdot 10^{-2}$	0,52	$7,3 \cdot 10^{-4}$	0,26	$5,80 \cdot 10^{-3}$	0,65
InSb	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,37	$10^7$	0,25	$7,00 \cdot 10^{-4}$	0,32
CdS	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,96	$2,4 \cdot 10^{-1}$	0,80	$2,00 \cdot 10^2$	1,80
CdTe	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,67		0,61	$6,70 \cdot 10^1$	2,00
ZnSe	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,56				

2. Высокая скорость объясняется двойственным механизмом диффузии примесных атомов в решетке, идея которого развита Френком и Тернбалом /73/ и использована Мэзеном и Бренкманом /74/ для объяснения диффузии меди в германии. Суть этой теории сводится к тому, что в кристаллической решетке полупроводника всегда существует равновесие между примесью в узлах ( $A_s$ ) и междуузлиях ( $A_i$ ), описываемое уравнением:



где  $V$  - вакансия,  $Q$  - энергия активации процесса. С повышением температуры равновесие сдвигается в сторону увеличения концентрации атомов в междуузлиях. Этот механизм назван "диссоциативным", поскольку проходит диссоциация  $A_s$  с образованием вакансии и внедренного атома. Двум состояниям атомов примеси в решетке соответствуют различные коэффициенты диффузии:  $D_i$  и  $D_s$ . Коэффициенты диффузии, представленные в таблице 5, эффективны и в основном определяются более быстрой компонентной диффузией. Общее количество атомов примеси в решетке равно сумме их концентраций в замещенном и междуузельном состояниях, соотношение между которыми различное.

Элементы подгруппы меди в узлах должны выступать акцепторами и донорами в междуузельном состоянии. Однако это не всегда наблюдается /75/, что отчасти можно объяснить выделением примеси из твердого раствора в процессе закалки и осаждением ее на дислокациях /76/. Последнее объясняет заниженную концентрацию примеси, определенную из измерений эффекта Холла по сравнению с радиоактивными измерениями /52/.

3. Характерная особенность диффузии элементов подгруппы меди — это чувствительность к несовершенствам кристаллической структуры полупроводника. Многочисленными исследователями (см. /52,53/) показано, что увеличение плотности дислокаций увеличивает эффективный коэффициент диффузии.

4. Подтверждением миграции примесей I группы по междоузельному механизму и проявлением при этом ими донорных свойств служат исследования влияния постоянного электрического поля на диффузию. Измерения заряда мигрирующих ионов меди и серебра показали, что он положителен и близок к  $+1$  (см., напр., /77,78/).

5. Высокая скорость диффузии сказывается на свойствах пересыщенных твердых растворов, которые склонны к распаду /79,80, 88/.

6. Высокая скорость диффузии в твердом теле усложняет очистку полупроводниковых материалов через жидкую фазу /10,81,82/, однако дает возможность глубоко очищать материалы экстракцией в жидком "растворителе" подходящего состава /83,84/.

#### § 6. Элементы подгруппы меди в теллуриде кадмия

Примеси подгруппы меди, несмотря на их большое значение, мало исследованы в CdTe. Серебро было первым из элементов подгруппы меди, поведение которого исследовано /85/. Измерениями электропроводности от температуры жидкого азота до  $100^{\circ}\text{C}$  кристаллов, полученных медленным охлаждением расплава, легированного Ag (0,1 вес.%), найдено энергию ионизации, равную 0,49 эв. Результаты Джени и Бьюб /85/ подтверждены другими авторами



/82,86/. Монокристаллы получались методом Бриджмена при скорости кристаллизации ( $v$ ) 10 мм/час или зонной плавкой при  $v = 30-40$  мм/час с добавкой легирующего элемента в количестве 0,1 - 0,01 вес.%. Из температурной зависимости электропроводности и подвижности носителей тока найдено энергии активации, равную 0,53 эв. Нобелем /10/ установлено, что элементы подгруппы меди выступают однозарядными акцепторами с энергией активации  $0,33 \pm 0,02$  эв и занимают вакансии кадмия. Систематического исследования влияния примесей Cu, Ag и Au на электрические свойства не проведено. Известна работа /87/ по изучению влияния Cu на электрические свойства CdTe, где показано, что в образцах, полученных направленной кристаллизацией, концентрация электрически активной меди на 3-9 порядков ниже, чем концентрация, введенная в слиток. Однако, после отжига полученных образцов при 400°C их электропроводность и концентрация носителей увеличивались. Эти изменения объясняются авторами тем, что медь при выращивании из расплава входит в кристалл в форме кластеров. После низкотемпературного отжига медь присутствует в кристаллической решетке в моноатомной форме в виде  $Cu^+$  или  $Cu^{++}$ , занимая вакансии кадмия. В случае диффузионного насыщения при 400°C на протяжении 18-144 часов получают однородные образцы p-типа с концентрацией носителей  $10^{17}-10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Последнее находится в согласии со значениями растворимости меди, полученными Вудбери методом меченых атомов /88/. При трактовке экспериментов авторами /87/ сделаны некоторые допущения, снижающие ценность полученных результатов:

I. При получении монокристаллов легирование проводилось

введением определенной навески в расплав. Следовательно, примесь распределялась неравномерно, а в соответствии с коэффициентом распределения, причем  $k < 1$ . Однако, при объяснении результатов измерения электропроводности считалось, что  $k = 1$ .

2. При низкотемпературных диффузионных отжигах не ставились контрольные опыты с образцами без нанесенной примеси. При выбранных условиях эксперимента (вакуум,  $400^{\circ}\text{C}$ ) изменение концентрации носителей можно связать не только с вхождением меди, но и с изменением концентрации собственных дефектов (вакансий кадмия).

В литературе имеются также указания на уменьшения электропроводности кристаллов  $\text{CdTe}$  при  $900^{\circ}\text{C}$  после легирования медью /50,89/. Исследования зависимости электропроводности во всей области давлений компонентов при  $700^{\circ}\text{C}$  свидетельствуют о проявлении акцепторных свойств меди как под давлением пара кадмия, так и теллура /89/.

С использованием радиоактивного изотопа  $\text{Cu}^{64}$  методом интегральной активности исследовано диффузии меди с химически осажденного слоя в зонно-очищенные образцы  $\text{CdTe}$  /88/. Диффузионные профили состоят из двух участков: начальный описывается функцией ошибок Гаусса, второй, начиная с уровня  $4 \cdot 10^{15} \text{ ат.см}^{-3}$ , соответствует быстрой диффузии. В области  $97-390^{\circ}\text{C}$  коэффициент диффузии, определенный из I участка кривой, описывается уравнением:

$$D = 3,7 \cdot 10^{-4} (\exp - 0,67 \text{ эв/кТ}) \text{ см}^2/\text{сек} \quad (31)$$

Диффузия из напыленного слоя меди при  $290-350^{\circ}\text{C}$  изучалась в атмосфере азота Манном и др. /90/ методом отражения ядер  $^4\text{He}^+$ .

Найдено, что:

$$D = 8,2 \cdot 10^{-8} (\exp - 0,64 \text{ эв/кТ}) \text{ см}^2/\text{сек} \quad (32)$$

Сравнение результатов обоих авторов показывает, что значения энергии активации находятся в хорошем совпадении, тогда как предэкспоненциальные множители отличаются более, чем на 4 порядка. Причина этого явления непонятна и для выяснения ее необходимы дополнительные исследования /90,91/.

Изучение диффузии серебра в монокристаллическом CdTe не проводилось. Имеются в литературе данные о диффузии серебра в тонких пленках, полученных сублимацией в вакууме на стеклянные подложки /92,93/. Показано, что в первом приближении  $D_0 = 10^{-6} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$  и  $Q = 0,61 \text{ эв}$ .

Диффузия золота в CdTe в атмосфере азота исследовалась Терамото и др. /79,80/. Монокристаллы CdTe получали методом Бриджмена при скорости выращивания 10 мм/час. Спектральным анализом установлено, что общее содержание примесей в образцах не превышало  $10^{-4} \%$  и в основном это были Al, Si, Mg, Ca. Золото наносилось на химически полированные кристаллы размером  $5 \times 5 \times 10 \text{ мм}^3$  путем погружения последних на несколько минут в водный раствор золотохлористоводородной кислоты. Диффузионный отжиг проводился 15-600 мин. в атмосфере азота при  $600 - 1000^\circ\text{C}$ . Образцы закалялись до комнатной температуры, шлифовались вдоль {110} плоскости и автордиографически определялось распределение примеси по глубине образца. Фотографическая плотность автордиограмм измерялась через каждые 20 мк.

При выбранных условиях эксперимента авторы используют решение уравнения II закона Фика в виде:

$$C_x = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} \exp(-x^2/4Dt) \quad (33)$$

где  $C_x$  - концентрация атомов на глубине "х" от поверхности после времени диффузии, равном  $t$  ;  $S$  - общее количество примеси на поверхности;  $D$  - коэффициент объемной диффузии. Однако экспериментальные точки не описывались приведенным выше уравнением в связи с наложением объемной и поверхностной диффузии. После анализа, позволявшего исключить вклад диффузии по поверхности, авторами найдено, что при 600-900°C коэффициент диффузии описывается уравнением :

$$D = 67 (\exp - 2,0 \text{ эв/кТ}) \text{ см}^2/\text{сек} \quad (34)$$

Наши результаты показали (§ 19), что при химическом осаждении золота на поверхности  $\text{CoTe}$  образуются слои достаточной толщины для поддержания постоянного источника в процессе диффузии. Подтверждением этого служит высокая удельная активность на поверхности, приближающаяся к активности чистого золота после диффузионного отжига. Следовательно, диффузия проходит из постоянного источника, а выбор авторами /79,80/ решения II закона Фика в виде /33/ неправи́рный. В связи с этим полученное ими уравнение температурной зависимости коэффициента диффузии золота недостаточно обосновано.

Анализ имеющихся литературных данных показывает, что диффузия элементов подгруппы меди исследована в  $\text{CoTe}$  недостаточно. Не исследована температурная зависимость диффузии серебра в монокристаллах, не проведены эксперименты по изучению влияния собственных дефектов на коэффициент диффузии, некоторые из результатов противоречивы.

Растворимость примесей элементов I подгруппы, за исключе-

нием меди в области низких температур, не исследована. Экстраполяцией диффузионных профилей до  $X = 0$  найдено концентрация атомов меди на поверхности и отождествлено ее с растворимостью. Показано, что в области 97-390°C растворимость изменяется нелинейно с температурой от  $3 \cdot 10^{16}$  до  $2 \cdot 10^{18}$  ат.см<sup>-3</sup> /88/.

Сравнительно высокие скорости диффузии способствуют распаду твердых растворов. Эксперименты по исследованию кинетики распада проведены для CdTe, легированного до  $5 \cdot 10^{17}$  ат.см<sup>-3</sup> Au /79,80/. Образцы для исследования распада твердых растворов легировали диффузионным насыщением при 600°C в атмосфере азота на протяжении 1 часа. После этого в образцах содержалось  $5 \cdot 10^{17}$  ат.см<sup>-3</sup> Au. Кристаллы охлаждались до комнатной температуры и были все p-типа проводимости. На образцы наносили графитовые контакты и поддавали отжигу различное время при 300, 200 и 100°C с последующим измерением концентрации носителей после быстрого охлаждения до комнатной температуры. Временная зависимость концентрации дырок в первые два часа после отжига описывается уравнением:

$$N = N_0 \exp (- t / \tau ) \quad (35)$$

где  $N_0$  - начальная концентрация атомов золота в образцах,  $N$  - концентрация золота в нераспавшемся твердом растворе,  $\tau$  - постоянная распада. Найдено, что в образцах с плотностью дислокаций  $10^6$  см<sup>-2</sup> при 100, 200, 300°C постоянная распада равна 9,1; 2,4; 1 час соответственно.

В связи с проблемой очистки CdTe неоднократно определялся коэффициент распределения элементов подгруппы меди. Показано /10,82,86/, что зонная очистка слабо влияет на распределение ме-

ди и серебра, поэтому эти примеси необходимо удалять вакуумной возгонкой кадмия и теллура. Заключение о близости коэффициента распределения  $k \sim 1$  находится в противоречии с результатами Ваникова, Михайлова и др. /17,94,95/, изучавших коэффициент распределения при горизонтальной зонной плавке /17,94/ и направленной кристаллизации /95/. Коэффициенты распределения определялись при различных скоростях кристаллизации и по теории Бартон-Прима-Слихтера рассчитывались равновесные коэффициенты распределения (таблица 6).

Таблица 6.

Коэффициенты распределения элементов подгруппы  
меди в CdTe /95/

Примесь :	Начальная концент- рация, вес. %	Скорость крис- тализации, см/сек:	$k_{эф.}$ :	$k_0$
Cu	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,61	
		$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,35	0,151
		$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,24	
<hr/>				
Ag	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,36	
		$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,11	0,066
		$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,08	
<hr/>				
Au	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,43	
		$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,17	0,056
		$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,09	

При расчете  $k$  авторами допускалось, что при направленной кристаллизации соблюдаются условия пфанновского распределения /96/, однако коэффициенты диффузии элементов подгруппы меди имеют высокие значения при температурах, близких к точке плавления CdTe. Таким образом, при направленной кристаллизации условия

правильного распределения не выполняются, и за счет быстрой диффузии в твердой фазе проходит выравнивание концентрации, приводящее к существенному завышению эффективного коэффициента распределения, даже вплоть до  $k \sim 1/82,86/$ , что, однако, не учтено авторами [17,95,95]. Более подробно диффузионное выравнивание рассмотрено нами в § 26.

Рассмотренные экспериментальные результаты показывают, что хотя в литературе достаточное внимание уделяется исследованию поведения  $Cu, Ag, Au$  в  $CdTe$ , однако физико-химическое взаимодействие в системах  $CdTe-Cu(Ag, Au)$  изучено неудовлетворительно. Отсутствуют значения растворимости в зависимости от температуры и стехиометрического состава (за исключением меди в области  $90-397^{\circ}C$ ), недостаточно исследованы коэффициенты диффузии (известен только коэффициент диффузии меди ниже  $390^{\circ}C$  и золота при  $600-1000^{\circ}C$  в атмосфере азота), имеются отрывочные сведения о коэффициентах распределения, не исследованы диаграммы состояния.

В данной работе сочетанием методов физико-химического анализа и радиоактивных изотопов исследовано:

1. Кривые ликвидуса систем  $CdTe-Cu(Ag, Au)$ ;
2. Растворимость примесей меди, серебра и золота в зависимости от температуры и состава твердой фазы;
3. Коэффициенты диффузии и распределения примесей.

Методике эксперимента посвящена III глава. Полученным результатам отведена глава IV и V, где приведены исследования кривых ликвидуса и солидуса, коэффициентов диффузии и распределения. Изложение материала заканчивается рассмотрением возможностей практического использования полученных результатов и краткими выводами.

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### ГЛАВА III. МЕТОДИКА РАБОТЫ

Поведение примеси в материале определяется характером физико-химического взаимодействия ее с компонентами основного вещества как в твердой, так и в жидкой фазе. В связи с этим возникает необходимость совместного изучения кривых ликвидуса и солидуса.

Для исследования кривых ликвидуса в области больших концентраций использованы как основные методы термодинамический и физико-химический анализы ( дифференциально-термический, рентгенофазовый, микротвердость и микроструктура). Поскольку растворимость примесей в полупроводниках не превышает 1 мол.%, то основным в области микроконцентраций выбран метод меченых атомов.

Характер взаимодействия примесей с CdTe в области малых концентраций исследовали изучением диффузии, растворимости и коэффициента распределения с использованием радиоактивных индикаторов. Наличие изотопов с периодом полураспада, достаточным для практического применения, и относительно высокая точность делают его удобным и надежным для изучения растворимости и диффузии в полупроводниковых соединениях.

Поскольку Cu и Ag часто присутствуют в CdTe как неконтролируемые примеси, диффундирующие из контейнера /97/, то кроме легирования представляет интерес также изучение возможности очистки основного вещества от этих примесей. Очистка направленной и



зонной перекристаллизацией затруднена /10,82,86/, поэтому исследована очистка кристаллов CdTe от меди и серебра экстракцией расплавом, содержащим кадмий.

## § 7. Получение исходных материалов и сплавов

Синтез CdTe проводился сплавлением кадмия и теллура марки ОСЧ, взятых в стехиометрических соотношениях с точностью 0,0002 г. Регламентируемые заводом количества примесей в исходных материалах представлены в таблице 7. Дополнительная очистка не проводилась.

Таблица 7.

Содержание примесей в исходных материалах (вес.%)

Примесь	Исходный материал					
		Кадмий		Теллур		Медь
Железо	:	$2 \cdot 10^{-5}$	:	$2 \cdot 10^{-5}$	:	$5 \cdot 10^{-4}$
Серебро	:	$5 \cdot 10^{-5}$	:	гарант.	:	гарант.
Свинец	:	$1 \cdot 10^{-4}$	:	$5 \cdot 10^{-5}$	:	$2 \cdot 10^{-4}$
Никель	:	$5 \cdot 10^{-5}$	:	гарант.	:	$6 \cdot 10^{-4}$
Титан	:	$5 \cdot 10^{-5}$	:	гарант.	:	гарант.
Другие	:	$2 \cdot 10^{-4}$	:	$1 \cdot 10^{-4}$	:	$2 \cdot 10^{-3}$

Кварцевые ампулы для получения монокристаллов шлифовались абразивным порошком М-40, кипятились в концентрированной азотной кислоте и пропаривались на протяжении 6-8 часов в парах би- и тридистиллата. После высушивания в сушильном шкафу стенки покрывались тонким слоем графита в процессе пиролиза этилового спирта. Монокристаллы CdTe выращивались методом Бриджмена со скоростью 3 мм/час. После загрузки компонентов ампулы откачивались до оста-

точного давления  $10^{-3} - 10^{-4}$  мм рт.ст. и отпаивались. Выборочными опытами было установлено, что величины растворимости, диффузии, коэффициента распределения не зависят от остаточного давления в ампуле при его колебаниях в пределах  $10^{-3} - 10^{-5}$  мм рт.ст. С другой стороны, при отжигах возможна диффузия кислорода из воздуха через стенки кварцевого контейнера. Выборочными параллельными экспериментами, когда образец отжигался в откачанных двойных ампулах (остаточное давление в обеих ампулах  $10^{-5}$  мм рт.ст), было найдено, что такая методика не влияет на значения растворимости примеси в кристалле  $\text{CdTe}$ . Полученные слитки в нижней части представляли собой монокристалл, занимавший в основном до 50-70 % объема, и состояли из крупнокристаллических блоков в верхней части. Монокристаллы разрезались при возвратно-поступательном движении стальной проволоки  $\varnothing 0,3$  мм, периодически смазываемой водной суспензией абразивного порошка М-20, на образцы размером  $2 \times 5 \times 10 \text{ мм}^3$ , которые использовались для изучения диффузии и растворимости. Состав полученных монокристаллов контролировался измерениями эффекта Холла и электропроводности при комнатной температуре, а также спектральным анализом. Монокристаллы характеризовались р-типом проводимости ( $\sigma = 10^{-3} - 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ;  $\mu = 30 - 60 \text{ см}^2/\text{в.сек}$ ) и использовались для изучения диффузии, а поликристаллические части - для получения сплавов макросистем.

Спектральным анализом найдено, что в кристалле обнаруживается только кремний ( $10^{-3}$  вес.%). Структурное несовершенство контролировалась подсчетом ямок травления. В монокристаллах содержалось  $10^4 - 10^6 \text{ см}^{-2}$  дислокаций.

Теллурид меди для исследования макродиаграмм состояния синте-

зировался сплавлением меди марки ОСЧ П-4 и теллура особой чистоты при  $1170^{\circ}\text{C}$  на протяжении 3-5 часов с последующим охлаждением в режиме выключенной печи.

Технические серебро и золото, содержащие до 5 % меди, очищались по методике Брауера /98/. Серебро растворялось в  $\text{HNO}_3$ , раствор разбавлялся водой и осаждался на холоду  $\text{NaCl}$  марки "ХЧ". Осадок промывался холодной водой и растворялся в  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Через несколько часов серебро в виде  $\text{AgCl}$  осаждалось химически чистой азотной кислотой. После многократной промывки  $\text{AgCl}$  восстанавливали при  $60^{\circ}\text{C}$  нагреванием осадка с сахарозой и едким натром. Выпавший осадок, содержащий серебро, тщательно промывался горячей водой до отсутствия в промывных водах ионов хлора и сплавлялся под слоем  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Золото растворялось в смеси концентрированных азотной и соляной кислот (1:3), полученный раствор упаривался и разбавлялся водой. Из раствора золото осаждалось добавлением порошкообразной кристаллической щавелевой кислоты. Если после осаждения раствор сохранял желто-соломенную окраску, то осторожно нейтрализовался аммиаком, и добавлялась щавелевая кислота до тех пор, пока раствор не станет бесцветным. Полученный осадок многократно промывался водой и сплавлялся под слоем буры при  $1100^{\circ}\text{C}$ . Теллуриды получались сплавлением металлов с соответствующим количеством теллура.

Образцы систем готовились сплавлением навесок весом в 5-10 г при температуре ориентировочно на  $70-100^{\circ}\text{C}$  выше ликвидуса, выдерживались при этой температуре 20 часов и охлаждались (скорость  $60-100^{\circ}/\text{мин}$ ) до температуры солидуса.

Для установления режимов синтеза предварительно выборочно снимались кривые охлаждения. Сплавы для достижения состояния рав-

новесия отжигались 600-1000 часов при температуре на  $50^{\circ}$  ниже той, при которой появляется жидкая фаза. Контроль степени гомогенизации сплавов проводился выборочной проверкой микроструктуры; равновесие считалось установленным, если микроструктура отожженного 600 часов сплава не изменялась после добавочного 400-часового отжига.

### § 8. Термодинамический анализ химического взаимодействия

Направление химической реакции определяется знаком изменения свободной энергии Гиббса. Так, реакция  $A + B \rightleftharpoons C + D$  смещается в сторону образования продуктов реакции при  $\Delta G_T^{\circ} < 0$  и в сторону образования исходных веществ, если  $\Delta G_T^{\circ} > 0$ . В условиях равновесия  $\Delta G_T^{\circ} = 0$ . Значения  $\Delta G_T^{\circ}$  определялись по уравнению:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \left( \Delta S_{298}^{\circ} - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right) \quad (36)$$

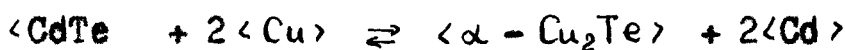
где  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta S_{298}^{\circ}$  - разность суммы энтальпий и энтропий образования продуктов реакции и исходных веществ в стандартном состоянии,  $\Delta C_p$  - изменение теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ. При наличии фазовых переходов в  $\Delta G_T^{\circ}$  вводились соответствующие поправки. Недостающие значения оценивались по известным эмпирическим уравнениям /99-101/. Изменения свободной энергии Гиббса рассчитывались по методике, приведенной Кубашевским и Эвансом /99/. (Необходимые значения термодинамических констант представлены в таблицах IО и II).

Как пример приведем порядок расчета изменения свободной энергии Гиббса для реакции  $CdTe + 2Cu \rightleftharpoons Cu_2Te + 2Cd$ . Интер-

вал исследуемых температур разбивался на ряд подинтервалов, границы которых соответствовали фазовым превращениям исходных веществ или продуктов реакции.

### I-й подинтервал (298-594°K)

Принимая обозначения  $\langle \quad \rangle$  - твердая фаза,  $( \quad )$  - жидкая фаза и  $( \quad )$  - газообразная фаза, уравнение реакции взаимодействия теллурида кадмия с медью запишется в виде:



Для этой реакции:

$$\Delta C_p = 5,31 + 2,94 \cdot 10^{-3}T + 13,56 + 1,12 \cdot 10^{-2}T - (18,87 + 1,414 \cdot 10^{-2}T + 21,89 + 6,62 \cdot 10^{-3}T) = -2,94 + 7,52 \cdot 10^{-3}T.$$

$$\Delta H_{298}^0 = -7750 + 24500 = 17350$$

$$\Delta S_{298}^0 = 12,38 + 39,80 - (15,94 + 22,2) = 14,04$$

$$\Delta H_0 = 17350 - \int_0^T \Delta C_p dT = 17350 + 2,94T - 3,76 \cdot 10^{-3}T^2 = 17892$$

$$\Delta S_0 = 14,04 - \int_0^T \Delta C_p / T dT = 14,04 + 2,94 \ln T - 7,52 \cdot 10^{-3}T = 28,53$$

$$\Delta H_T^0 = 17892 + \int_0^T \Delta C_p dT = 17892 - 2,94T + 3,76 \cdot 10^{-3}T^2$$

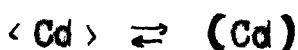
$$\Delta S_T^0 = 28,53 + \int_0^T \Delta C_p / T dT = 28,53 - 2,94 \ln T + 7,52 \cdot 10^{-3}T$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = 17,892 - 2,94T + 3,76 \cdot 10^{-3}T^2 - 28,53T + 2,94T \ln T - 7,52 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Значения  $\Delta G_T^0$  и  $\Delta H_T^0$  в области температур 298-598°С представлены ниже:

T, °K	300	400Q	500	594
$\Delta H_T^0$ , кал	17348	17318	17362	17472
$\Delta G_T^0$ , кал	13138	11741	10342	9013

### 2-й подинтервал (594-823°K)



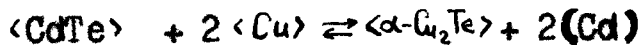
$$\Delta G_p = 1,69 - 1,5 \cdot 10^{-3} T$$

$$\Delta H_0 = 14,60 - 1,69 T + 7,5 \cdot 10^{-4} T^2 = 721$$

$$\Delta S_0 = 2,46 - 1,69 \ln T + 1,5 \cdot 10^{-3} T = -7,43$$

$$\Delta G_T^0 = 721 + 1,69 T - 7,5 \cdot 10^{-4} T^2 + 7,43 T - 1,69 T \ln T + 1,5 \cdot 10^{-3} T^2$$

Суммируя  $\Delta G_T^0$  I- и 2-го подинтервалов, получим суммарную свободную энергию Гиббса реакции



в виде:

$$\Delta G_T^0 = 18613 - 1,25 T + 3,01 \cdot 10^{-3} T^2 - 21,10 T + 1,25 T \ln T - 0,00602 T^2$$

Значения  $\Delta G_T^0$  и  $\Delta H_T^0$  в области температур 594–823°С представлены ниже, а при других температурах – в таблице I2.

T, °К	594	600	700	8000	823
$\Delta H_T^0$ , кал	18933	18947	19213	19539	19623
$\Delta G_T^0$ , кал	9012	8912	7219	5484	5078

Термодинамические свойства жидких компонентов можно получить из анализа линии ликвидуса. Если энергии взаимодействия между парами атомов I-I, I-2 и 2-2 приблизительно одинаковые, или когда  $E_{I2} = \frac{1}{2} (E_{II} + E_{22})$ , то жидкие растворы близки к идеальным /102/ и линия ликвидуса описывается уравнением /103/:

$$\ln X_L = \frac{\Delta H_{пл.}}{RT_{пл.}} \left( \frac{T_{пл.}}{T_L} - 1 \right) \quad (37)$$

Отклонение экспериментальной кривой от теоретической линии ликвидуса учитывается коэффициентом активности  $\gamma$ ; пренебрегая разностью теплоемкостей переохлажденного жидкого и твердого растворителя при одних и тех же температурах, можно записать /59,103/:

$$\ln \gamma = - \ln X_L + \frac{\Delta H_{пл.}}{RT_{пл.}} \left( \frac{T_{пл.}}{T_L} - 1 \right) \quad (38)$$

При известном коэффициенте активности рассчитывают парциальную молярную свободную энергию смешения /102/, так как  $F_i^M = RT \ln \chi_i \gamma_i$ . Интегральная относительная молярная свободная энергия образования двухкомпонентного раствора определяется уравнением:

$$F^M = \chi_1^M \cdot F_1^M + \chi_2^M \cdot F_2^M \quad (39)$$

где  $F_1^M$  и  $F_2^M$  - парциальные молярные свободные энергии смешения первого и второго компонентов. Результаты термодинамического анализа химического взаимодействия представлены в § II, а анализ кривых ликвидуса - в § IV.

### § 9. Физико-химический анализ

Дифференциально-термический анализ отожженных сплавов проводился на установке, состоящей из двух спаренных потенциометров ЭПМ-09 М2 /104/. Для записи показаний простой термопары использовался потенциометр с пределом измерений 0-50 мВ, дифференциальной - 1-2,5 мВ. Как эталон использовался спектрально чистый графит, взятый в таком количестве, чтобы произведение веса на теплоемкость примерно равнялось бы соответствующей величине для исследуемого образца. Навески сплавов массой в 3 г (в случае золота навески уменьшались до 1 г) нагревались или охлаждались со скоростью 3-8 град/мин в графитовом блоке, помещенном в печи сопротивления. Температура измерялась хромель-альмелевыми термопарами, сваренными в кислородном пламени под слоем буры из отожженной проволоки диаметром 0,5 мм и калиброванными по температуре плавления  $\text{In}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Точность определения температуры тепловых эффектов не ниже 0,5 %. Проводилась запись кривых охлаждения и на-

гревания. Температура тепловых эффектов при нагревании и охлаждении в большинстве случаев совпадала в пределах ошибки эксперимента. Исключение составляла система  $\text{CdTe}-\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ , где наблюдалось сильное переохлаждение.

Фазовый состав отожженных сплавов исследовался на рентгеновской установке УРС-70 в камерах РКД-57 в медном излучении. В некоторых случаях ставили никелевый фильтр толщиной 18 мк. Использовалась пленка на голубой основе РМ-200, которая заряжалась по симметрическому методу. Время экспозиции при проявлении в стандартном проявителе составляло 8-10 часов. Для снятия механических напряжений кристаллической решетки порошки отжигались в вакууме ( $10^{-2}$  мм рт.ст.) при  $120^\circ\text{C}$  на протяжении 50 часов и склеивались в цилиндрические образцы в капилляре диаметром 0,7 мм. Рентгенограммы фотометрировались на МФ-4. В некоторых случаях штрих-рентгенограммы строились, измеряя линейкой расстояние от центра до соответствующей линии с последующей визуальной оценкой ее интенсивности по пятибалльной шкале. Параметры решетки вычислялись по известной методике /105/.

Микротвердость измерялась на ПМТ-3 с ручным нагружением нагрузки (масса 20 г). Время выдерживания для получения отпечатка составляло 10 сек. Для каждой фазы образца проводилось по 30-50 измерений, и после отбрасывания случайных результатов значения микротвердости усреднялись. Перед началом измерений для устранения механических повреждений приповерхностного слоя шлифы отжигались 50 часов при  $130^\circ\text{C}$ .

Микроструктура снималась в белом свете на металломикроскопе МИМ-6. Ввиду контраста отдельных фазовых полей травление не



применялось. Микрошлифы фотографировались аппаратом "Зенит Е" при 90-кратном увеличении.

### § 10. Диффузия, растворимость и коэффициент распределения

Растворимость, коэффициенты диффузии и распределения определялись радиометрическим анализом с использованием радиоактивных изотопов. Сущность этого метода - измерение в идентичных условиях активности образца и специально приготовленного эталона с известным содержанием вещества. Сравнением активности эталона и пробы можно определить концентрацию примеси в последней.

Эталон готовился растворением определенной навески металла, меченого радиоактивным изотопом в подходящем растворителе с последующим отбором проб, содержащих известное количество примеси. Свойства изотопов, используемых в работе, представлены в таблице 8.

Таблица 8.

Некоторые свойства радиоактивных изотопов

Изотоп	: Содержание : Радиоактивные:	Период полу-:	Характер
	: основного в-ва : примеси :	: распада :	: излучения
Cu <sup>64</sup>	: > 99,9 : Р <sup>32</sup> < 3.10 <sup>-2</sup> :	13 часов	: Э.з. β <sup>-</sup> β <sup>+</sup>
	: : S <sup>35</sup> < 10 <sup>-2</sup> :		:
Aq <sup>110m</sup>	: > 99,0 :	253 дня	: β <sup>-</sup> γ
Au <sup>198</sup>	: ~ 91,9 : Au <sup>199</sup> - 8 % :	2,7 дня	: β <sup>-</sup> γ

Выбор растворителя для эталона зависит от характеристики излучения. Однако идеальным является тот случай, когда материал исследуемого вещества используется как растворитель для эталона. При

исследовании системы  $\text{CdTe}-\text{Ag}$  поступали так: серебро растворялось в жидком  $\text{CdTe}$  при температуре  $1120^{\circ}\text{C}$  и после перемешивания расплав, с целью предотвращения сегрегации при охлаждении, быстро закалялся в холодной воде. Приготовленные из трех различных частей поликристалла эталоны по активности отличались не более, чем на 5 % и практически совпадали с эталонами, полученными растворением  $\text{AgNO}_3$  в воде. Это связано со сравнительно высокой  $\gamma$ -активностью изотопа  $\text{Ag}^{110\text{m}}$ , излучение которого незначительно поглощается в  $\text{CdTe}$ . В случае  $\text{Au}^{198}$ , где наряду с  $\gamma$ -излучением имеется большая доля мягкого  $\beta$ , в зависимости от выбранного растворителя наблюдаются большие изменения остаточной активности проб. Поэтому все исследования, связанные с  $\text{Au}^{198}$ , проводились измерением излучения, фильтрованного алюминиевым фильтром толщиной 1 мм. Это повышает точность результатов за счет отсекаания  $\beta$ -составной излучения, которая может неконтролируемо поглощаться теллуридом кадмия. Измеряя активность эталона ( $I_{\text{эт.}}$ ) и образца ( $I_{\text{об.}}$ ) в одинаковых условиях, определялось содержание примеси в последнем. После вычитания фона, например, активность эталона, содержащего  $1 \cdot 10^{16}$  атомов - 2000 имп/мин, образца - 1680 имп/мин. Содержание примеси в образце будет равно:

$$I_{\text{об.}} \cdot X_{\text{эт.}} : I_{\text{эт.}} = 1680 \cdot 1 \cdot 10^{16} : 2000 = 8,4 \cdot 10^{15} \text{ атомов.}$$

Диффузия изучалась методом снятия слоев. Поверхность кристалла перед нанесением изотопа обрабатывалась абразивной бумагой с различной величиной зерна, полировалась на фетре и тщательно отмывалась спиртом и ацетоном от загрязнений. Плоско-параллельность проверялась на вертикальном оптиметре ИКВ и была  $\pm 1$  мк. Для снятия приповерхностного, загрязненного абразивом слоя образцы

травились в полирующем травителе состава -  $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 2:2:1$  /106/. Для травления использовались соляная и азотная кислоты марки "ХЧ" и тридистиллат, полученный и хранимый в кварцевом сосуде. Слой металла наносился только на те грани кристалла, через которые проходила диффузия. Торцы кристалла покрывались при нанесении изотопа коллодием или салолом. Защитные покрытия удалялись перед диффузионным отжигом растворением в спирте или бензоле. Медь наносилась контактным выделением индия из подкисленного раствора  $\text{CuSO}_4$ . При этом в электролит переходит  $\text{In}^{+3}$ . Медь-ион, захватив электроны, осаждается на поверхности  $\text{CdTe}$  слоем достаточной толщины для поддержания диффузии из постоянного источника. После осаждения меди образцы тщательно промывались в спирте и дистиллированной воде для удаления ионов индия, адсорбировавшихся на поверхности. Серебро наносилось разложением нанесенного на поверхность  $\text{AgNO}_3$  при освещении лампой в 500 вт или электролитически из роданистых ванн /107/ слоем толщиной 3 мк в электролите состава  $\text{AgCNS} - 33 \text{ г/л}$ ,  $\text{NaCNS} - 200 \text{ г/л}$  при плотности тока  $0,5 \text{ а/дм}^2$ . Золото выделялось при контакте  $\text{CdTe}$  и  $\text{HAuCl}_4$ . Получаемые на поверхности при этом слои достаточно толсты для обеспечения диффузии из постоянного источника.

Диффузионные отжиги проводились в горизонтальных двухзонных печах. Температура поддерживалась стабилизированными источниками напряжения или электронными терморегуляторами с точностью  $\pm 0,5 \%$  от заданной. Давление пара летучего компонента задавалась температурой резервуара с жидким кадмием или теллуром, взятыми в избытке, и определялось Р-Т-Х диаграммой  $\text{CdTe}$  (рис. I). Для получения монокристаллов с необходимым отклонением от стехиометрического состава, устранения градиента концентрации собственных дефектов,

возникающих при получении из расплава, и для гомогенизации материала их отжигали предварительно без нанесенной примеси. Время такого преддиффузионного отжига рассчитывалось из значения химического коэффициента диффузии. После диффузионного отжига избыток  $Au$  на поверхности растворялся в разбавленном травителе  $P (1:3) /106/$ , а  $Cu$  и  $Ag$  - разбавленной  $(1:4)$  азотной кислотой и удалялся многократным промыванием горячей водой. Для исключения влияния излучения изотопа, продиффундировавшего в торцы, боковые стороны удалялись шлифованием или обрезкой на глубину, превышающую максимальное диффузионное проникновение примеси.

Слой толщиной 2-10 мк снимались на притире Родкина /72/ с использованием абразивной бумаги М-20 и оклеивались папиросной бумагой. Активности слоев измерялись счетчиком МС-4 или детектором  $NaJ$  ( $Tl$ ) с использованием пересчетных приборов ПП-16, ПС-10000, ПС-100, УА-С-100.

Кубическая решетка  $CdTe$  характеризуется полярностью в направлении  $\langle 111 \rangle$ . Однако явление анизотропии диффузии в  $CdTe$  и в других соединениях  $A^{IV}B^{VI}$  не наблюдалось /108/, поэтому диффузия изучалась на неориентированных образцах.

Одномерная диффузия из постоянного источника в полугограниченное тело описывается уравнением /72/:

$$C_x = C_0 (1 - \operatorname{erfc} z) = C_0 \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp^{-y^2} dy \right], \quad z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (40)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии,  $t$  - время диффузионного отжига,  $C_x$  - концентрация диффундирующих атомов на глубине "х",  $C_0$  - концентрация на поверхности при  $x = 0$ .

После дифференцирования и логарифмирования уравнение (40) имеет вид:

$$\lg \frac{\Delta C}{\Delta x} = \lg \frac{C_0}{\sqrt{\pi D t}} - \frac{x^2}{9,2 D t} \quad (41)$$

В координатах  $\lg \frac{\Delta C}{\Delta x} - x^2$  это уравнение прямой линии с тангенсом угла наклона ( $\operatorname{tg} \alpha$ ) к оси абсцисс  $1/9,2 D t$ . При известном  $\operatorname{tg} \alpha$  коэффициент диффузии определяется выражением:

$$D = \frac{1}{9,2 t \operatorname{tg} \alpha} \quad (42)$$

Однако графическое определение коэффициента диффузии намного снижает точность экспериментальных результатов. Значения функции  $\operatorname{erfc} z$  вычислены и табулированы /109/. При известном  $C_x/C_0$  и  $z$  значение коэффициента диффузии может быть вычислено, поскольку  $D = x^2 / 4 t z^2$ .  $C_0$  определяют построением концентрационной зависимости в координатах  $\lg C_x - x$  с последующей экстраполяцией концентрации до  $X = 0$ . Однако, <sup>диффузии</sup> при построении диффундирующих примесей, в связи с захватом ее поврежденным приповерхностным слоем, участки, близкие к поверхности, функцией  $\operatorname{erfc} z$  не описываются и определить  $C_0$ , как описано выше, невозможно. В таких случаях  $C_0$ , имеющее важное значение, поскольку соответствует предельной растворимости при данной температуре, определялось по известному значению коэффициента диффузии, вычисленного графически.

Растворимость определялась: а) по диффузионным кривым, исходя из значения приповерхностной концентрации; б) насыщением кристаллов с последующим их секционированием или растворением. Результаты совпадали в пределах ошибки эксперимента. Точность определения значений растворимости (метод полного насыщения и измерения интегральной активности) составляет для интервала концентраций  $10^{19} - 10^{20}$  ат/см<sup>3</sup> - 10-15 %; в интервале  $10^{16} - 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup> - 20-25 %, в

интервале  $10^{14}$ – $10^{15}$  – около 50 %. При расчете растворимости из значений приповерхностной концентрации точность в среднем наполовину ниже. Главная причина ошибок может заключаться здесь в недостаточной очистке поверхности от осажденного изотопа.

Коэффициент распределения изучался при вертикальной направленной кристаллизации методом Бриджмена при скорости 3 мм/час. Навески  $\text{SrTe}$  весом 20–40 г и соответствующее количество радиоактивной примеси помещались в графитизированную ампулу диаметром 10–12 мм, которая откаивалась под вакуумом  $10^{-3}$  мм рт.ст. Полученный слиток обычно представлял собой монокристаллический материал, за исключением конечной части (особенно при высоких начальных концентрациях примеси), где наблюдались поликристаллические образования. Кристалл разрезался на пластины толщиной 2–3 мм перпендикулярно оси роста, а образцы взвешивались и растворялись в смеси разбавленных азотной и соляной кислот (1:3). Часть слитков исследовалась автордиографически. Для этого вдоль объемной части вырезалась пластина толщиной 2–3 мм, которая накладывалась на рентгеновскую пленку РМ-200. После экспозиции 30–60 мин (время подбиралось экспериментально в зависимости от введенной концентрации изотопа и его удельной активности) пленка проявлялась. Поскольку плотность почернения пропорциональна концентрации радиоактивных атомов, то после фотометрирования можно получить картину распределения примеси в процессе кристаллизации. На автордиограммах отсутствовали рефлексы, соответствующие выделению примеси в виде отдельной макроскопической фазы.

Коэффициент распределения определялся решением уравнения Пфанна /96/:

$$c_x = c_0 k (1 - g)^{k-1} \quad (43)$$

по методике Вигдоровича и др. /III/. Логарифмируя выражение (43), получим:

$$\lg C_x/C_0 = (k - 1) \lg(1 - q) + \lg k \quad (44)$$

В координатах  $\lg C_x/C_0 - \lg(1 - q)$  это уравнение прямой линии, отсекающей на оси ординат отрезок, равный  $\lg k$  и с наклоном к оси абсцисс  $\operatorname{tg} \alpha = k - 1$ . Полученные таким образом значения коэффициента распределения обозначают  $k_1$  и  $k_2$  и усредняют.

Время измерения образцов, содержащих радиоактивные изотопы, определялось по известным таблицам /III/ и в зависимости от активности образца и фона выбиралось таким, чтобы обеспечить получение результата с относительной точностью 1-5 %. Так, например, при скорости счета образца с фоном, измеренной за 1 мин 200 имп/мин и скорости счета фона 40 имп/мин, отношение  $N_{об.}/N_{ф.} = \frac{200}{40} = 5$ , из таблицы находим, что для получения результата с относительной точностью 3 % необходимо набрать: при измерении образца с фоном 2600 импульсов, при измерении фона 200 имп. Следовательно, фон нужно измерять  $(200 : 40) 5$  мин, образец с фоном  $(2600 : 200) - 13$  мин.

Таблица 9.

Определение суммарного числа импульсов, обеспечивающих заданную относительную точность регистрации радиоактивности /III/

$\frac{N_{об.}}{N_{ф}}$	1 %			2 %			3 %			5 %						
$\frac{N_{об.}}{N_{ф}}$	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:				
1	:	2	2	3	:	4	:	5	:	6	:	7	:	8	:	9
1,3	:	240000	:	350000	:	60000	:	90000	:	27000	:	40000	:	9500	:	14000
1,5	:	89000	:	163500	:	22000	:	41000	:	10000	:	18000	:	3600	:	6500
1,7	:	47000	:	105000	:	12000	:	26000	:	5000	:	12000	:	2000	:	4000
2,0	:	24000	:	68000	:	6000	:	17000	:	2700	:	7600	:	1000	:	2700
3,0	:	11500	:	26000	:	3000	:	11000	:	1300	:	5100	:	450	:	1800
5,0	:	2000	:	23000	:	500	:	5700	:	200	:	2600	:		:	
10,0	:	500	:	16000	:	130	:	4000	:		:		:		:	
20,0	:	150	:	13000	:		:		:		:		:		:	

Экстракция. Очистка CdTe направленной и зонной перекристаллизацией от элементов подгруппы меди малоэффективна /10,82,86/. Поскольку эти примеси сильно влияют на свойства материала /10/, то исследовалась эффективность очистки CdTe от Cu и Ag в жидком кадмии. Кристалл, насыщенный радиоактивной примесью, помещался в аппарат, показанный на рис.12. В кварцевой ампуле помещался

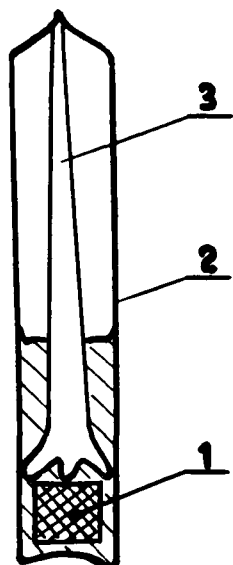


Рис.12. Прибор для экстракции примесей

образец 1, который отжигался в жидком кадмии, насыщенном CdTe до концентрации, вытекающей из Т-Х диаграммы CdTe (рис.1). Для предупреждения всплывания в жидком расплаве образец прижимался штоком 3. Перемешивание проводилось непрерывным колебанием печи с ампулами. После выдерживания необходимого времени печь переворачивалась для удаления расплава, а кристаллы анализировались на содержание радиоактивной примеси.

Измерения электропроводности проводились при комнатной температуре 4-х зондовым компенсационным методом при напряжении 3,5 в с использованием потенциометров Р-306, Р-307 и нуль-индикаторов М-17-5, М-21-1 на образцах размером 1 x 2 x 8 мм<sup>3</sup>. Тип проводимости определялся термозондом.

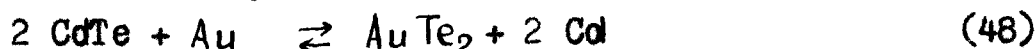
Полученные экспериментальные результаты, их обсуждение и рекомендации по практическому применению представлены в IV-VI главах.



# ГЛАВА IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ МЕДИ

## § II. Термодинамический анализ химического взаимодействия В системах $\text{CdTe}-\text{Cu}(\text{Ag}, \text{Au})$

Оценка возможности протекания химических реакций при сплавлении  $\text{CdTe}$  с элементами подгруппы меди проведена на основании значений  $\Delta G_T^\circ$ , рассчитанных по методике Кубашевского и Эванса /99/. Исходя из свойств бинарных разрезов, составляющих треугольник  $\text{Cd}-\text{Te}-\text{Cu}(\text{Ag}, \text{Au})$ , предполагалось прохождение следующих химических реакций:



Все необходимые для расчетов термодинамические константы приведены в таблицах I0 и II. Рассчитанные значения  $\Delta G_T^\circ$  реакций, описываемых уравнениями (45-48), представлены в табл. I2 и на рис. I3.

Таблица I0.

Термодинамические свойства исходных веществ

Вещество	$-\Delta H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_{298}^\circ$ э.е.	$T_{\text{пр.}}, ^\circ\text{K}$	$\Delta H_{\text{пр.}}$ кал/моль	$S_{\text{пр.}}$ э.е.	Вид превращения
1	2	3	4	5	6	7
Cu	0	7,97	1357	3110	2,29	кр.-ж
Ag	0	10,20	1234	2855	2,32	кр.-ж
Au	0	11,32	1336	3030	2,27	кр.-ж
Cd	0	12,30	594 1040	1460 23860	2,46 22,94	кр.-ж ж-г

Продолжение табл. 10

1	2	3	4	5	6	7
Te	0	11,88	723 1263	4180 12200	5,78 9,66	кр-ж ж -г
Cu <sub>2</sub> Te	7150	39,80	823 1398	1000 6600	1,22 4,70	$\alpha$ - $\beta$ $\beta$ - ж
Ag <sub>2</sub> Te	5000	43,40	418 1232	1700 1150	4,07 0,93	$\alpha$ - $\beta$ $\beta$ - ж
AuTe <sub>2</sub>	4200	35,08	737	4314	5,85	кр-ж
CdTe	24500	22,20	1365	10500	7,69	кр-ж
Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	7800	141,70	836	29900	35,77	кр-ж
AuCd	3900	23,70	321 900	240 4300	0,90 4,78	$\alpha$ - $\beta$ $\beta$ - ж

Таблица II.

Теплоемкости исходных веществ

Вещество	$C_p$ , кал/моль.град	Температур- ный интервал
Cu	$5,41 + 1,50 \cdot 10^{-3}T$ 7,50	298-1356 > 1356
Ag	$5,58 + 1,50 \cdot 10^{-3}T$ 7,30	298-1234 > 1234
Au	$6,14 + 0,175 \cdot 10^{-3}T - 0,92 \cdot 10^{-6}T^2$ 7,00	298-1336 > 1336
Cd	$5,31 + 2,94 \cdot 10^{-3}T$ 7,10 4,97	298-594 594-1040 > 1040
Te	$4,58 + 5,25 \cdot 10^{-3}T$ 9,00 4,47	298-723 723-1360 > 1360
Cu <sub>2</sub> Te	$13,56 + 11,2 \cdot 10^{-3}T$ $15,94 + 5,64 \cdot 10^{-3}T$ 23,82	273-823 823-1398 > 1398
Ag <sub>2</sub> Te	$19,94 + 4,32 \cdot 10^{-3}T$ $20,94 + 2,67 \cdot 10^{-3}T$ 24,23	298-418 418-1232 > 1232
CdTe	$10,99 + 3,62 \cdot 10^{-3}T$ 15,92	298-1365 > 1365
Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	$65,6 + 5,34 \cdot 10^{-2}T$ 110,26	298-836 836-1500
AuCd	$12,50 + 2,50 \cdot 10^{-2}T$ 16,00	298-900 900-1500

Таблица 12.

Изменение свободной энергии Гиббса реакций взаимодействия теллурида кадмия с элементами подгруппы меди

Реакция	$\Delta G_T^0$ ккал/моль	T, °K	300	400	500	600	700	800	900
(45):			13,14	11,74	10,34	8,91	7,22	5,48	3,62
(46):			12,06	10,58	9,12	7,62	6,07	4,45	2,39
(47):			15,43	14,02	12,17	10,16	6,84	5,55	3,20
(48):			46,89	43,28	42,78	42,30	41,28	40,82	38,27
			1000	1100	1200	1300	1400	1500	
(45):			1,71	-1,66	-5,83	-10,04	-13,85	-17,30	
(46):			0,09	-2,63	-4,86	-7,11	-9,00	-10,55	
(47):			0,80	-2,93	-7,59	-11,93	-17,25	-19,68	
(48):			36,37	30,79	25,90	21,90	15,21	9,20	

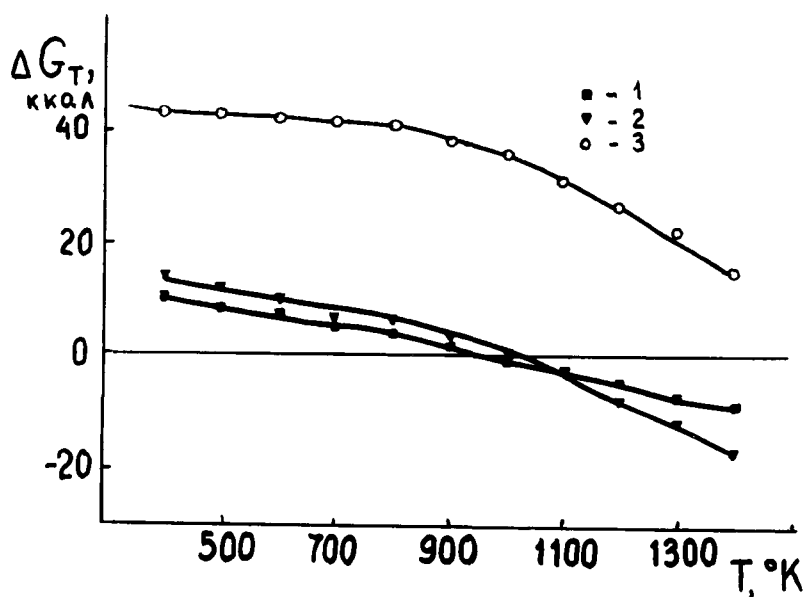


Рис.13. Изменение свободной энергии Гиббса реакций:  
 1 -  $\text{CdTe} + 2 \text{Cu}$  с учетом образования  $\text{Cu}_5\text{Cd}_3$  ;  
 2 -  $\text{CdTe} + 2 \text{Ag}$  ; 3 -  $2 \text{CdTe} + \text{Au}$  .

Поскольку при температурах выше  $1000^{\circ}\text{K}$  значение  $\Delta G_T^{\circ}$  реакции (45,47) принимает отрицательные значения, то при сплавлении  $\text{CdTe}$  с медью и серебром возможно образование теллуридов. Аналогичная ситуация должна наблюдаться при диффузии этих элементов в зависимости от давления пара кадмия над кристаллом, т.е. при температуре  $> 1000^{\circ}\text{K}$  в теллурид кадмия будут диффундировать не только химические элементы, но и их соединения.

## § 12. Взаимодействие теллурида кадмия с медью

На штрихрентгенограммах отожженных на протяжении 600 часов при  $780^{\circ}\text{C}$  сплавов (рис. I4) при добавлении меди сохраняются рефлексы исходных компонентов /65, I12/. При этом интенсивность линий  $\text{CdTe}$  закономерно уменьшается; смещения линий не наблюдается, что указывает на отсутствие заметной взаимной растворимости компонентов. В области 60–80 ат. %  $\text{Cu}$  появляются новые линии. Для выяснения их природы сняты рентгенограммы  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  и  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . Сопоставление их с известными рефлексами в исследуемых сплавах (рис. I5) показало, что они соответствуют теллуриду меди и интерметаллиду  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ .

На микроструктуре сплавов замечено четыре фазы. При содержании меди 60 ат. % (рис. I6д) начинается расслаивание, которое простирается до 80 ат. %. Поскольку компоненты отличаются по удельному весу, то более легкие ( $\text{CdTe}$  и  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ) собираются в верхней, а обогащенные медью и  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  – в нижней части слитка. Длительный синтез (150 часов), гомогенизирующий отжиг (1000 часов при  $780^{\circ}\text{C}$ ) и синтез из конечных продуктов реакции (45,46) элементов мало вли-

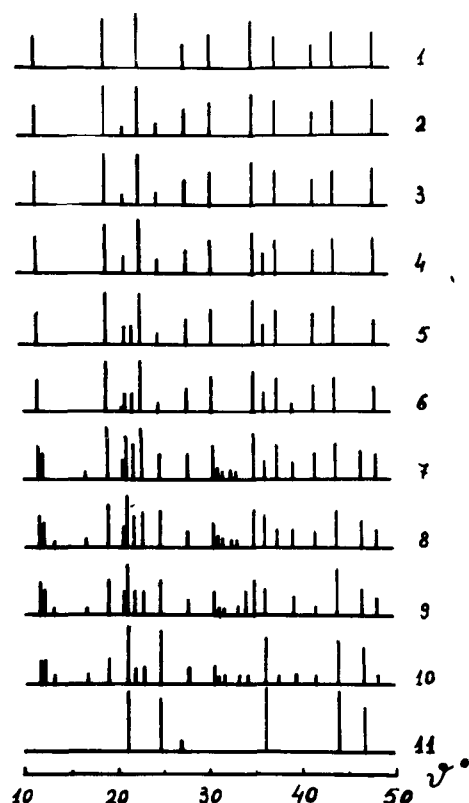


Рис. 14. Штрихрентгенограммы сплавов системы CdTe-Cu содержащих: 1 - 0; 2 - 10; 3 - 30; 4 - 40; 5 - 60; 6 - 70; 7 - 80; 8 - 85; 9 - 90; 10 - 95; 11 - 100 ат. % Cu.

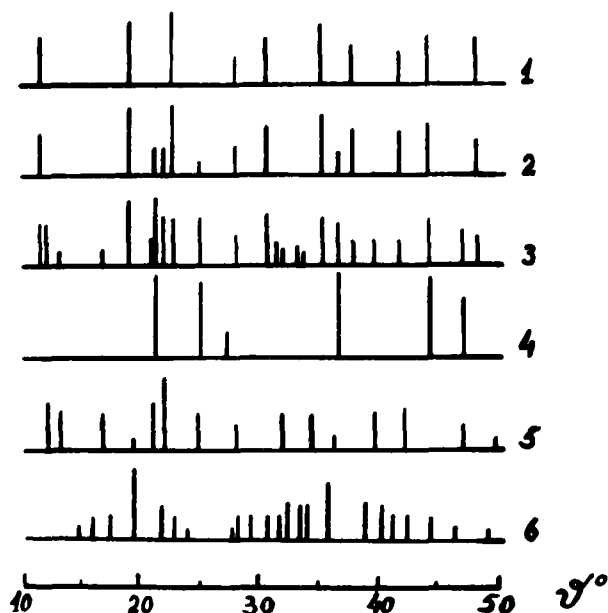


Рис. 15. Штрихрентгенограммы сплавов состава: 1 - 100 мол. % CdTe; 2 - 60 мол. % Cu + 40 мол. % CdTe; 3 - 80 мол. % Cu + 20 мол. % CdTe; 4 - 100 мол. % Cu; 5 - 100 мол. % Cu<sub>2</sub>Te; 6 - 100 мол. % Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>.

яют на характер существующих фаз (рис. 16 ж, з, и) соответственно).

Микротвердость фазы идентифицированы как Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub> (белая), CdTe (серая), Cu (светлая) и Cu<sub>2</sub>Te (темно-серая). По результатам микроструктурного анализа растворимость меди в CdTe незначительна и при 1000°C не превышает 2 ат. % Cu, так как на фотографии микрошлифа такого образца наблюдаются выделения металлической меди в виде отдельной фазы (рис. 16а).

Наличие расслаивания и прохождение химических реакций затруд-

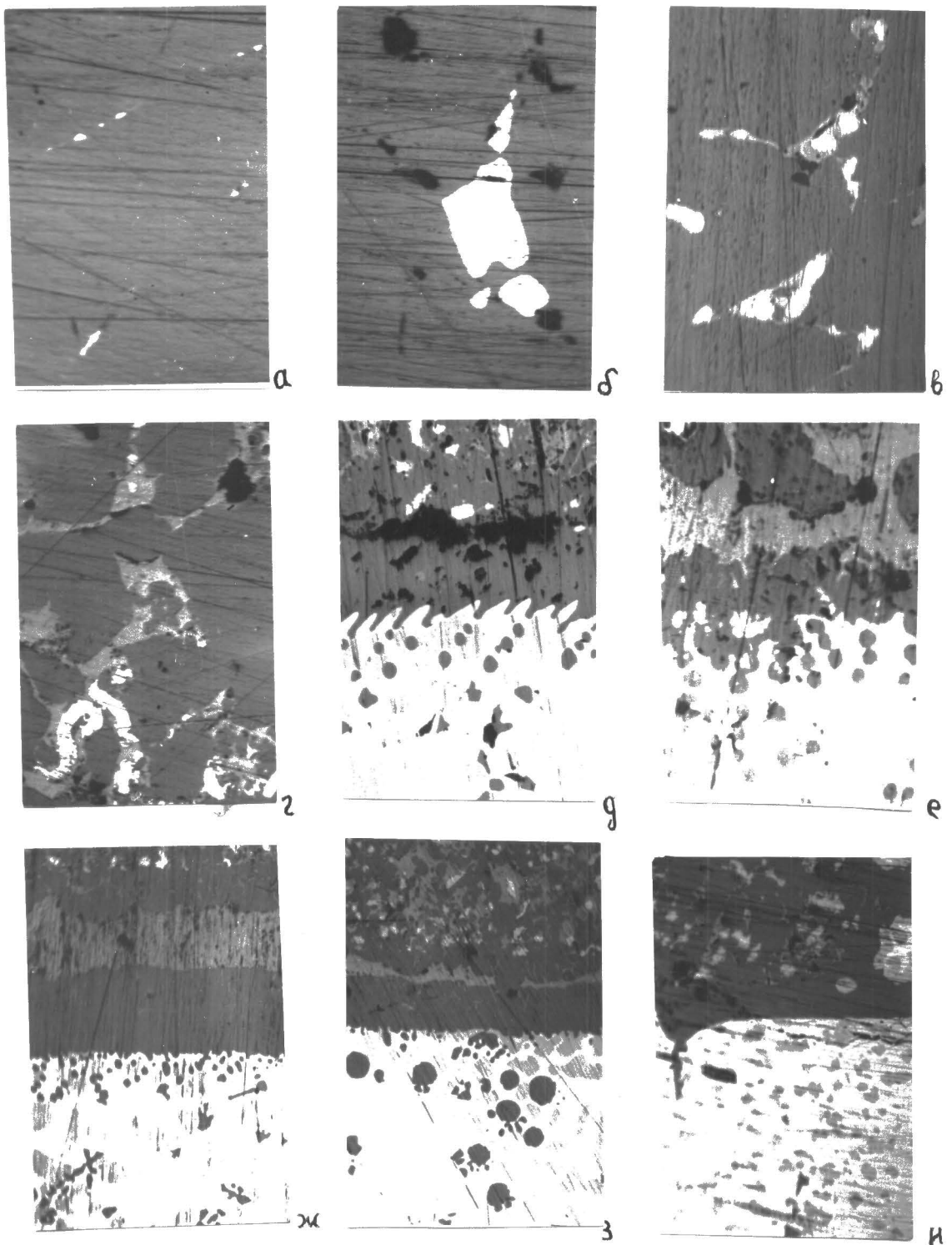


Рис. 16. Фотографии (х 90) микрошлифов отожженных сплавов системы  $\text{CdTe} - \text{Cu}$ , содержащих: а - 2; б - 10; в - 40; г - 50; д - 70; е - 80 ат. %  $\text{Cu}$ ; ж - 72,4 ат. %  $\text{Cu}$  (синтезированный 150 часов); з - 88,9 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Te}$  II, I мол. %  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ ; и - 50 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Te} - 50$  ат. %  $\text{Cd}$  (после отжига на протяжении 1000 часов при  $780^\circ\text{C}$ ).

няют построение без дополнительных исследований политермического разреза изучаемой системы, однако термический анализ, результаты которого представлены в табл. I3, подтверждает правильность заключений, которые вытекают из рентгенофазового и микроструктурного анализов.

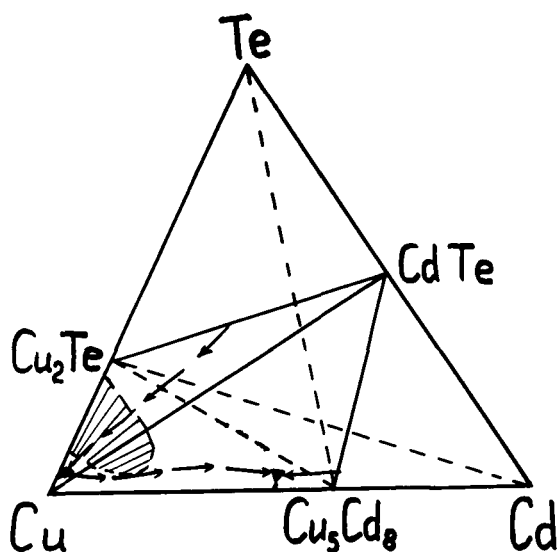
Таблица I3.

Результаты ДТА сплавов системы CdTe - Cu.

Содержание Cu, ат. %	Температуры, соответствующие термическим эффектам на кривых нагревания и охлаждения					
	I	II	III	IV	U	
0	:	:	:	:	:	I092
10	:	:	:	829 <sup>1102</sup> :	:	I038
20	:	:	:	820 <sup>1093</sup> :	838 <sup>1111</sup> : 827 <sup>1127</sup> :	I001
30	:	:	:	826 <sup>1099</sup> :	828 <sup>1107</sup> : 820 <sup>1120</sup> :	927
40	:	:	:	807 <sup>80</sup> :	824 <sup>1097</sup> : 812 <sup>1192</sup> :	920
50	:	:	:	804 <sup>1077</sup> :	827 <sup>1100</sup> : 814 <sup>1140</sup> :	876
60	:	:	:	806 <sup>1079</sup> :	829 <sup>1100</sup> :	857
65	550 <sup>823</sup> :	:	:	804 <sup>1077</sup> :	826 <sup>1095</sup> :	
70	549 <sup>822</sup> :	560 <sup>833</sup> :	:	806 <sup>1079</sup> :	826 <sup>1098</sup> :	
75	546 <sup>81</sup> :	560 <sup>843</sup> :	:	806 <sup>1075</sup> :	825 <sup>1098</sup> :	
80	548 <sup>1</sup> :	562 <sup>831</sup> :	:	804 <sup>1077</sup> :	826 <sup>1098</sup> :	
85	550 <sup>817</sup> :	561 <sup>811</sup> :	:	806 <sup>7</sup> :	:	
87	548 <sup>821</sup> :	560:	:	806 <sup>279</sup> :	:	1191 921
90	546 <sup>819</sup> :	561:	:	804 <sup>277</sup> :	:	963
95	:	:	:	806 <sup>1075</sup> :	:	I004
100	:	:	:	:	:	13 <sup>13</sup> I084

Для сплавов, содержащих 65-90 ат. % Cu, зафиксирован эффект при 550° , соответствующий переходу  $\beta$  - Cu<sub>2</sub>Te в  $\alpha$ -форму; в некоторых сплавах наблюдается превращение при 561 ± 3°С, совпадающее с температурой плавления Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>. Эффект III соответствует кристаллизации сложной эвтектики; IV-U - монотектическому превращению и кривым ликвидуса системы.

Исследование других разрезов (§ I3, I4) дало возможность провести триангуляцию тройной системы  $\text{Cu} - \text{Cd} - \text{Te}$  (рис. I7). Оказа-



лось, что разрезы  $\text{CdTe} - \text{Cu}_2\text{Te}$  и  $\text{CdTe} - \text{Cu}_5\text{Cd}_8$  являются квазибинарными и имеют эвтектическое строение. Выборочной проверкой температуры начала кристаллизации сплавов, полученных сплавлением  $\text{Cu}_2\text{Te}$  и  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  и лежащих по обе стороны от разреза  $\text{CdTe} - \text{Cu}$ , установлено, что она максимальна на послед-

Рис. I7. Триангуляция системы  $\text{Cd} - \text{Te} - \text{Cu}$

нем. Это указывает на то, что разрез  $\text{CdTe} - \text{Cu}$  квазибинарный, а появление других фаз связано с затруднением равновесной кристаллизации в связи с рас-  
слаиванием и близостью эвтектической и монотектической коннод. Ди-  
аграмма состояния системы представлена на рис. I8. Эвтектическая

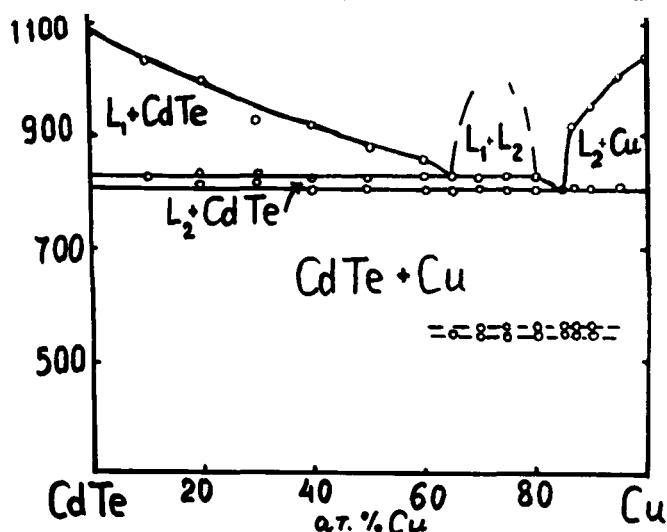


Рис. I8. Диаграмма состояния системы  $\text{CdTe} - \text{Cu}$



точка находится при  $805^{\circ}\text{C}$  и содержит 15 мол.%  $\text{CdTe}$ .

### § 13. Равновесие фаз в системе $\text{CdTe} - \text{Cu}_5\text{Cd}_8$

При отжиге кристаллов, покрытых слоем меди в атмосфере теллура, на поверхности образуется  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . Это вытекает из термодинамических соображений, поскольку такое взаимодействие понижает свободную энергию Гиббса на  $-10,7$  ккал/моль при стандартном состоянии. Это заключение экспериментально подтверждено и показано, что слой меди под давлением пара теллура превращается в  $\text{Cu}_2\text{Te}$  с высокой скоростью. Коэффициент реактивной диффузии при  $857^{\circ}\text{C}$  и  $P_{\text{Te}_2} = 2 \cdot 10^{-3}$  атм составляет  $1,2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек [113]. Аналогичная картина должна наблюдаться под давлением пара кадмия, с той лишь разницей, что в этом случае образуется  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  ( $\Delta G^{\circ}_{298} = -8,8$  ккал/моль). Поскольку для объяснения экспериментальных результатов по диффузии и растворимости необходимо знать равновесие фаз в исследуемых сплавах, то постановка соответствующих экспериментов представляет интерес.

Исследования сплавов проводили методами физико-химического анализа, описанными выше (§ 9). Было синтезировано 32 сплава, содержащих 1–95 мол.%  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ , которые отжигались при  $520^{\circ}\text{C}$  на протяжении 600 часов с последующей закалкой в воде. По кривым нагревания (сплавы склонны к сильному переохлаждению, поэтому кривые охлаждения не учитывались) построен политермический разрез системы (рис.19), который характеризуется почти вырожденной эвтектикой.

Рентгенофазовым анализом показано, что в твердом состоянии находятся только две фазы, идентифицированные как  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  (рис.20).

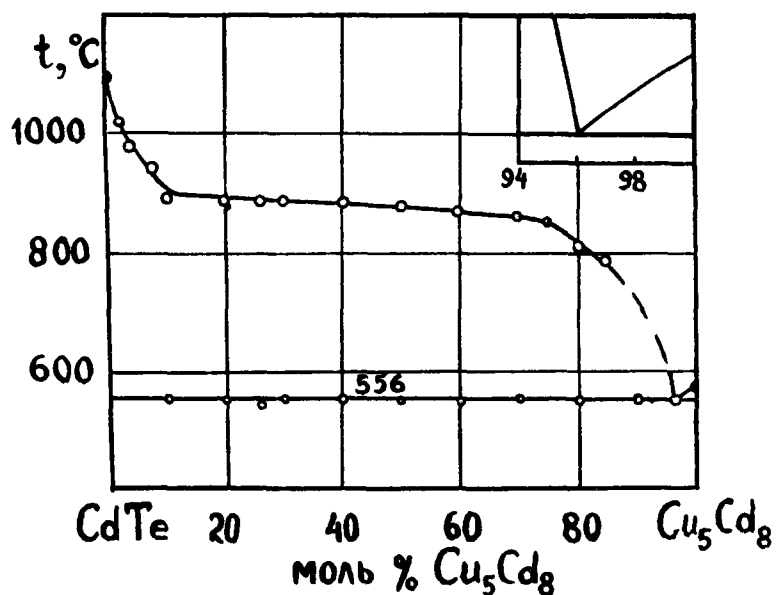


Рис.19. Диаграмма состояния системы CdTe-Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>.

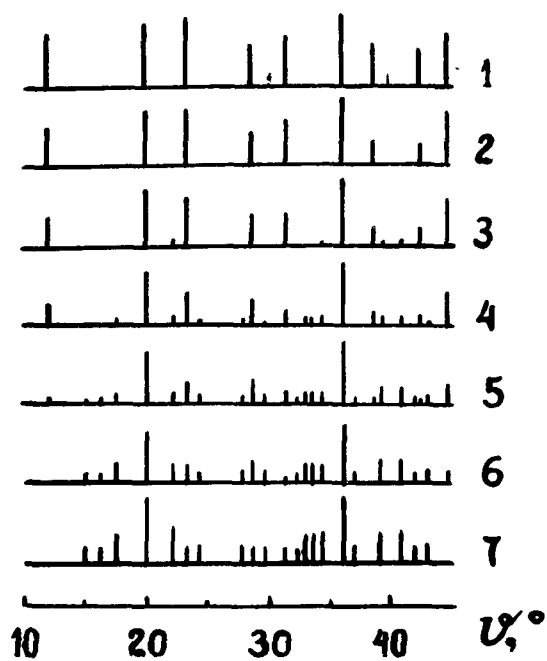


Рис.20. Штрихрентгенограммы сплавов системы CdTe-Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>; содержащих: 1 - 0; 2 - 30; 3 - 40; 4 - 50; 5 - 70; 6 - 90; 7 - 100 мол.% Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>.

Микроструктура всех сплавов двухфазная (рис.2I), что подтверждает выводы дифференциально-термического и рентгенофазового анализов об эвтектическом типе диаграммы состояния. Темные поля на рис.2I соответствуют раковинам в объеме образцов.

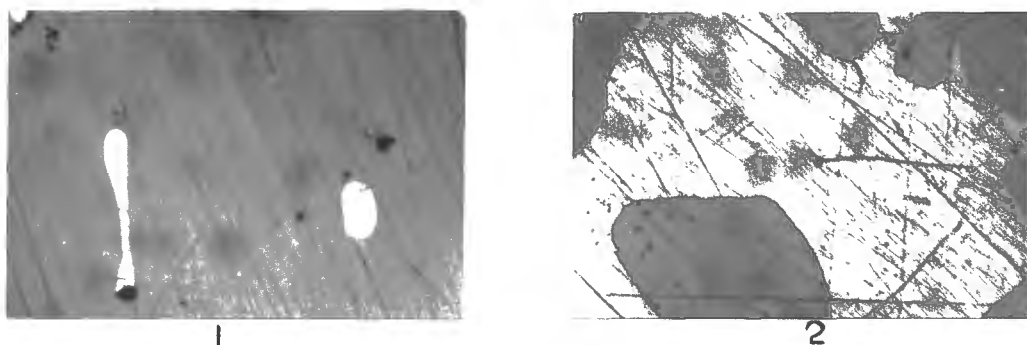


Рис.2I. Фотографии ( $\times 90$ ) микрошлифов системы  $\text{CdTe}-\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ , содержащих: 1 - 1; 2 - 50 мол.%  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ .

На основании проведенных исследований можно заключить, что поли-термическое сечение  $\text{CdTe}-\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  является квазибинарным разрезом тройной системы  $\text{Cd} - \text{Cu} - \text{Te}$ .

Сравнительно небольшие тепловые эффекты ликвидуса экспериментально затрудняют определение состава эвтектики. Однако, на основании более, чем 90 измерений установлено, что температура эвтектического превращения равна  $556^\circ\text{C}$ , т.е. на  $7^\circ$  ниже температуры плавления  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ . Известно /59/, что понижение температуры плавления  $\Delta T$  при вырожденной эвтектике равно

$$\Delta T = R T_{\text{пл.}}^2 \cdot X_L / \Delta H_{\text{пл.}} \quad (49)$$

откуда эвтектический состав - 3,9 мол.%  $\text{CdTe}$ . Вид фазовой диаграммы в области эвтектики представлен на вставке к рис.19.

§ 14. Система  $\text{CdTe}-\text{Cu}_2\text{Te}$

Рентгенофазовый анализ показал наличие в твердом состоянии двух фаз, соответствующих  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cu}_2\text{Te}$  (рис.22). Следовательно, исследуемый разрез можно отнести к квазибинарным.

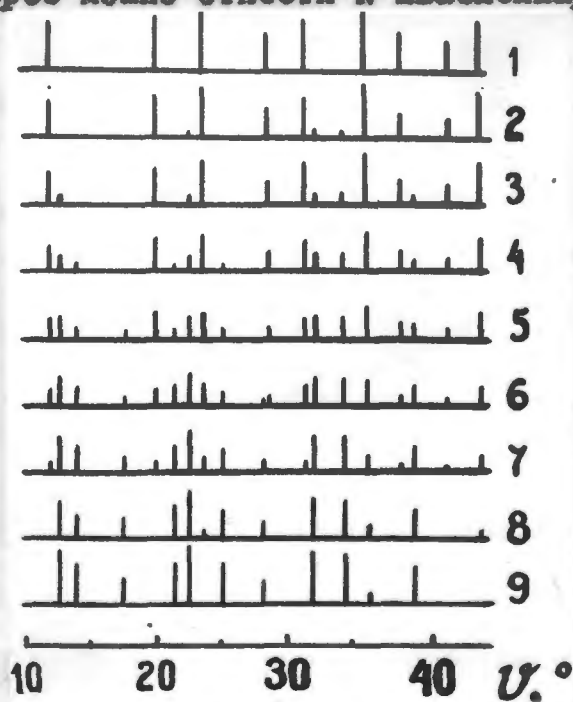


Рис.22. Штрихрентгенограммы сплавов системы  $\text{CdTe}-\text{Cu}_2\text{Te}$  содержащих: 1 - 0; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 40; 5 - 60; 6 - 70; 7 - 80; 8 - 90; 9 - 100 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Te}$

Это подтверждается микроструктурными данными, согласно которым все сплавы характеризуются двухфазными полями (рис.23). Растворимость

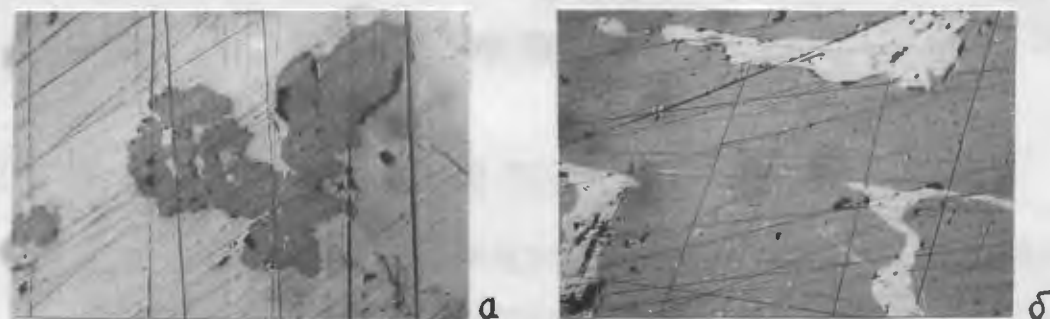


Рис.23. Микроструктура сплавов системы  $\text{CdTe}-\text{Cu}_2\text{Te}$  (х 90): а - 20; б - 70 мол.%  $\text{CdTe}$ .

теллурида меди в  $\text{CdTe}$  меньше 2 ат. % при  $1000^\circ\text{C}$ , поскольку сплав такого состава содержит две фазы.

Построенная по результатам кривых нагрева часть политермического сечения системы  $\text{CdTe}-\text{Cu}_2\text{Te}$  представлена на рис. 24.

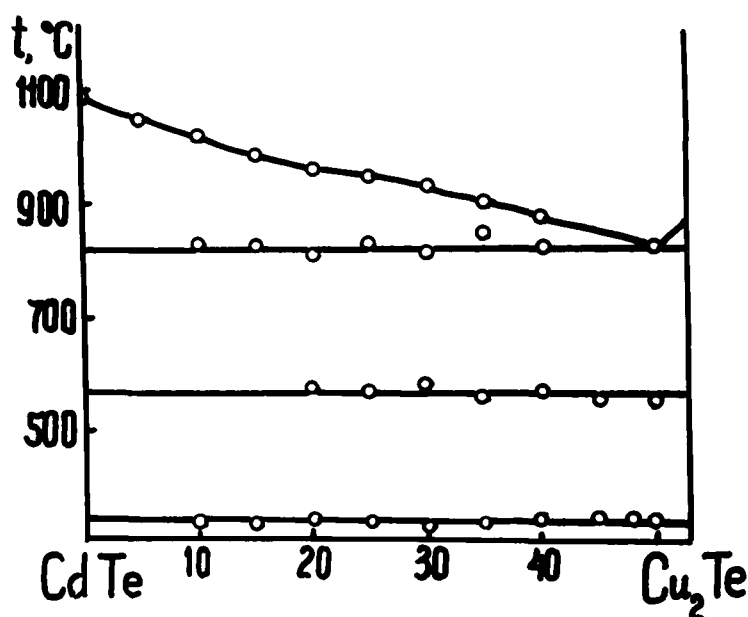


Рис. 24. Часть диаграммы состояния системы  $\text{CdTe}-\text{Cu}_2\text{Te}$

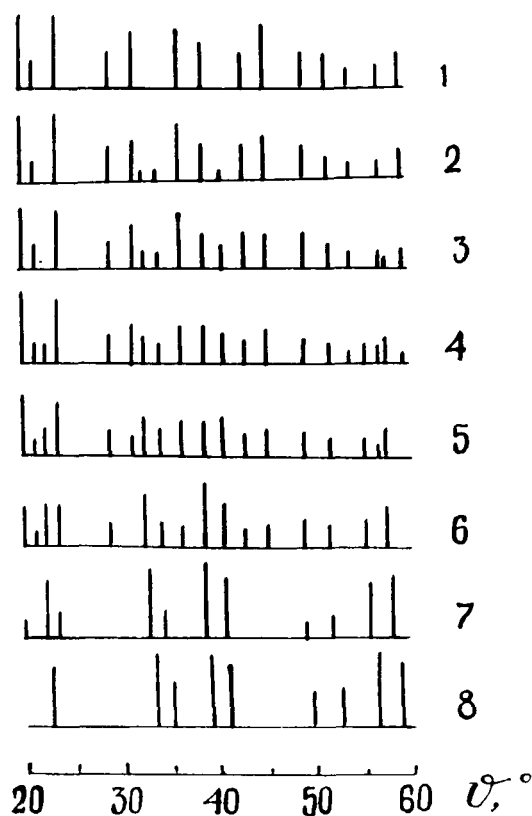
Разрез  $\text{CdTe}-\text{Cu}_2\text{Te}$  принадлежит к типу эвтектических; эвтектика состава  $50 \pm 2$  мол. %  $\text{Cu}_2\text{Te}$  кристаллизуется при  $875^\circ\text{C}$ . Эффекты при  $360$  и  $560^\circ\text{C}$  соответствуют превращениям, описанным в литературе.

#### § 15. Исследование системы $\text{CdTe}-\text{Ag}$

Серебро выступает в теллуриде кадмия в роли акцептора / 10/, его можно вводить как диффузионным стижом из осажденного на по-

верхности слоя металла, так и легированием из расплава. Электрические свойства теллурида кадмия, легированного серебром, изучались рядом авторов /10,82,85,86/, однако данных о растворимости и ее изменении с температурой нами в литературе не обнаружено. Эти данные можно получить при исследовании разреза CdTe-Ag /65, 66/ тройной системы Cd-Ag-Te, поэтому постановка соответствующих экспериментов представляет интерес.

Как следует из рассмотрения штрихрентгенограмм (рис.25), ли-



нии теллурида кадмия наблюдаются в сплавах, содержащих 0-70 ат. % Ag. Линии, отвечающие серебру, закономерно сдвигаются до концентрации 90 ат. % Ag. Это могло бы указывать на образование фазы на основе твердого раствора ( $\alpha$  - Ag). Из литературы известно (рис.7), что кадмий с серебром образуют систему ограниченных твердых растворов. Мы предположили, что это имеет место и при сплавлении CdTe с Ag. В

Рис.25. Штрихрентгенограммы сплавов системы CdTe-Ag, содержащих: 1 - 0; 2 - 20; 3 - 40; 4 - 50; 5 - 60; 6 - 70; 7 - 93; 8 - 100 мол. % Ag.

пользу образования таких твердых растворов свидетельствует рассчитанное из экс-

перимента изменение параметра кристаллической решетки серебра и сравнение его с литературными значениями /70/ (табл.14).

Экспериментальные и рассчитанные значения периода  
решетки твердых растворов кадмия в серебре

Концентрация твердого : раствора кадмия в се- ребре (ат.%)	Период решетки а, Å	
	: Определено экспери- : ментально	: по Дм-Розери /70/
0	: 4,079 ± 0,005	: 4,078
2,1	: 4,086 ± 0,005	: 4,082
8,2	: 4,107 ± 0,005	: 4,095
12,5	: 4,117 ± 0,005	: 4,104

Таким образом, если образуется твердый раствор ( $\alpha - Ag$ ), то это означает, что имеет место реакция (47), как это вытекает также из приведенных выше (§ II) термодинамических расчетов. С одной стороны, это объясняет, почему при больших концентрациях серебра на рентгенограммах не обнаруживаются линии, отвечающие теллуриду кадмия. С другой же стороны, непонятно, почему ни на одной из штрихрентгенограмм не появляются линии, указывающие на образование теллурида серебра.

Для выяснения причин этого обстоятельства были поставлены дополнительные опыты. На штрихрентгенограммах искусственно приготовленных смесей из теллуридов кадмия и серебра при содержании последнего до 15 мол.% и соблюдении постоянных условий эксперимента не оказалось рефлексов  $Ag_2Te$  (рис.26), что обусловлено низкой симметрией структуры последнего /67/. При этом следует учесть, что в системе возможно образование максимум 33,3 мол.%  $Ag_2Te$  при условии, что реакция (47) идет до конца. Последнее, однако, не подтверждается результатами исследования микроструктуры. Таким образом, при сплавлении  $CdTe$  с  $Ag$  образуются небольшие количества  $Ag_2Te$ , которые не идентифицируются на рентгенограммах.

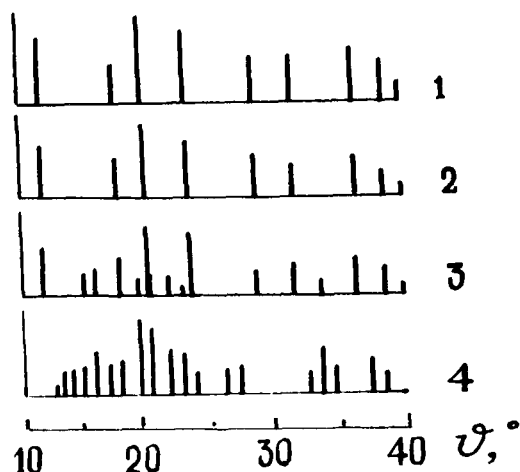


Рис.26. Штрихрентгенограммы смесей  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{CdTe}$ , содержащих: 1 - 0; 2 - 15; 3 - 20; 4 - 100 мол.%  $\text{Ag}_2\text{Te}$ .

Микроструктурный анализ сплавов показал, что в области 50-70 ат.% серебра происходит расслаивание жидкостей (рис.27 д-ж). Поскольку удельный вес серебра и теллурида кадмия различается почти в 2 раза ( $10,5 \text{ г/см}^3$  и  $5,86 \text{ г/см}^3$  соответственно), то, кроме этого, возможна еще и ликвация по удельному весу.

С увеличением концентрации серебра выше 20 ат.% в сплавах начинает появляться новая  $\beta$ -фаза, которая по свойствам отличается от других фаз (цвет, микротвердость). Поскольку в системе  $\text{Cd}-\text{Ag}-\text{Te}$  тройные соединения типа  $\text{Cd}_x\text{Ag}_y\text{Te}_z$  неизвестны и существование их маловероятно [58], то можно предположить, как это следует из термодинамических расчетов, что  $\beta$ -фаза соответствует теллуриду серебра.

Для более подробного исследования фаз, образующихся при сплавлении  $\text{CdTe}$  с  $\text{Ag}$ , был синтезирован соответствующий сплав разреза  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Cd}$ . Микрошлиф такого образца состава 66,6 мол.%  $\text{Ag}_2\text{Te}-33,4 \text{ ат.}\% \text{ Cd}$  представлен на рис.27 е рядом со снимком сплава, содержащего 70 ат.%  $\text{Ag}$  и 30 мол.%  $\text{CdTe}$  (рис.27 ж). Картины, наблю-



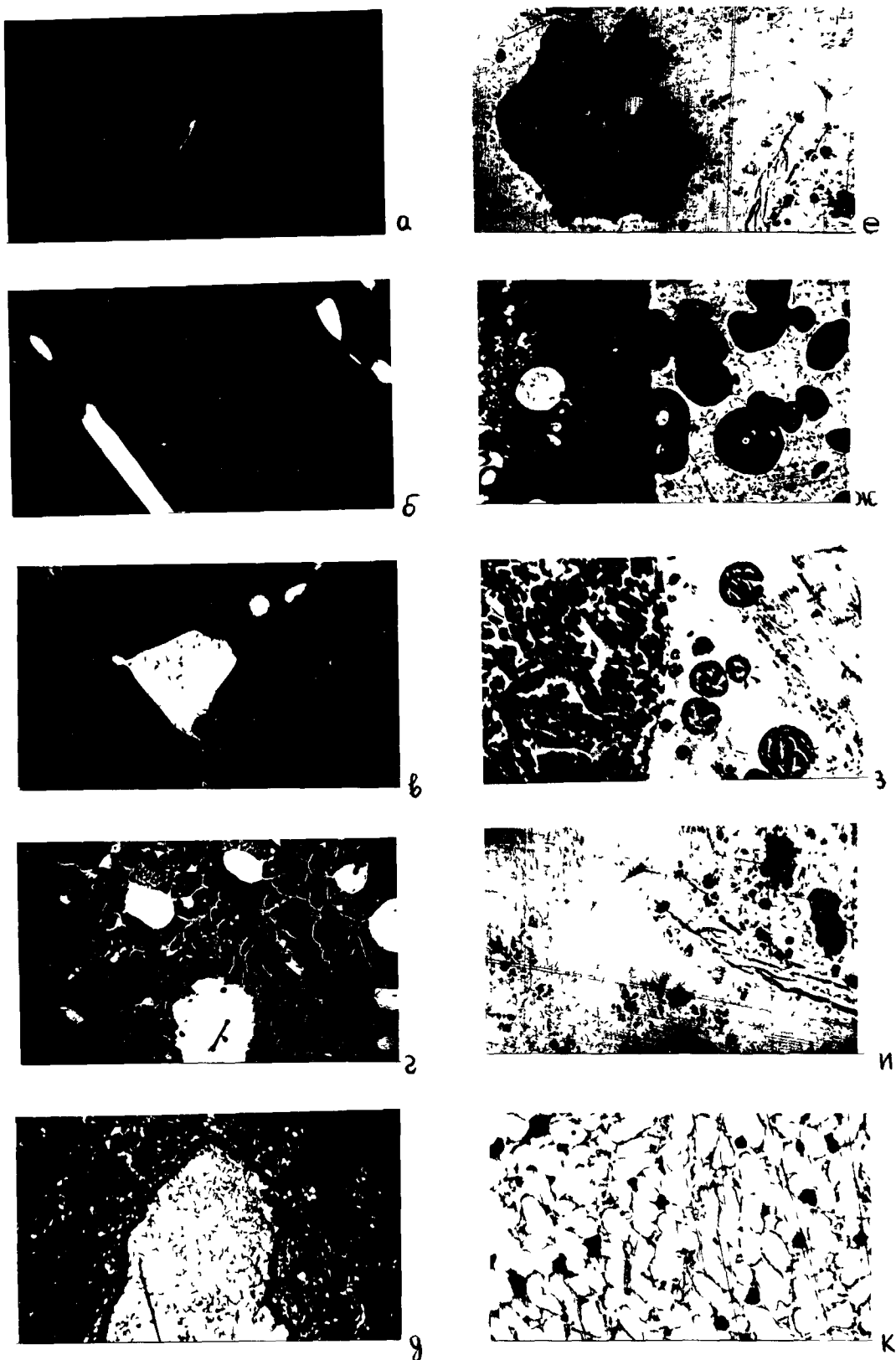


Рис.27. Фотографии (х 90) микрошлифов отожженных сплавов системы CdTe- Ag , содержащих: а - 1; б - 10; в - 20; г - 40; д - 50; е - 66,6; ж - 70; з - 75; и - 76; к - 93 ат.% Ag .

даемые в обоих случаях, весьма близки.

Величины микротвердости  $\beta$ -фазы и теллурида кадмия в сплавах различного состава, подвергнутых идентичной обработке, приведены в табл. I5.

Таблица I5.

Величины микротвердости фазовых полей теллурида кадмия и теллурида серебра

H, кг/мм <sup>2</sup>		Образец (состав мол.%)
CdTe	Ag <sub>2</sub> Te	
	53,2 ± 1,2	Ag <sub>2</sub> Te (поликристал.)
87,6 ± 2,6	54,8 ± 1,4	70 Ag <sub>2</sub> Te + 30 CdTe
92,8 ± 3,0	55,72 ± 1,7	66,6 Ag <sub>2</sub> Te + 33,4 Cd
90,3 ± 2,5	55,72 ± 1,7	30 CdTe + 70 Ag

Как видно из таблицы, значения H для  $\beta$ -фазы и поликристаллического Ag<sub>2</sub>Te совпадают в пределах ошибки эксперимента. Таким образом, наблюдаемая в сплавах  $\beta$ -фаза и теллурид серебра представляют собой одно и то же вещество.

Результаты ДТА представлены в табл. I6. Наличие расслипания в исследуемой системе, протекание химической реакции между компонентами и дополнительно образование твердого раствора ( $\alpha$ -фазы) затрудняют построение политермического разреза CdTe-Ag. Однако информация, содержащаяся в результатах ДТА, в целом подтверждает те предположения о характере взаимодействия исходных компонентов, которые были сделаны на основании рентгенофазового и микроструктурного анализов. Так, для сплавов, содержащих 40 ат.% Ag и более, наблюдается термический эффект при 140°C, отвечающий переходу  $\beta$ -модификации теллурида серебра в  $\alpha$ -модификацию (рис. I0). Термический эффект III вызван монотектическим превращением при исчезновении одной из двух имеющих в системе несмешивающихся жид-

Таблица 16.

Результаты ДТА сплавов системы CdTe-Ag

Содержание : серебра в : сплавах, ат%:		Температуры, отвечающие термическим эффектам на кривых нагревания и охлаждения					
		I	:	II	:	III	IV
0	:	-	:	790	:	-	1090
10	:	-	:	790	:	-	1041
20	:	-	:	795	:	855	992
30	:	-	:	793	:	854	960
40	:	140	:	793	:	855	908
50	:	142	:	793	:	854	
60	:	140	:	792	:	856	
70	:	143	:	793	:	846	
75	:	139	:	790	:	822	
77	:	141	:	800	:	825,5	
78	:	143	:	807	:	835	
80	:	147	:		:	835	
85	:	141	:		:	849	
93	:		:		:	854	
95	:		:		:	849	893
98	:		:		:	858	920
99	:		:		:	862	934
100	:		:		:		961

костей. Для составов, богатых теллуридом кадмия, не обнаружено каких-либо эффектов, которые можно было бы связать с заметным растворением Ag в CdTe в твердом состоянии. Это подтверждают результаты микроструктурного анализа, из которого следует, что растворимость серебра в CdTe мала, так как закаленный от 1000°C сплав, содержащий 1 ат.% Ag, двухфазный (рис.27а). О растворимости CdTe в серебре не приходится говорить, поскольку заэвтектические сплавы, богатые Ag, не содержат CdTe как индивидуальной фазы, так как он расходуется на образование  $Ag_2Te$  и  $\alpha$ -фазы.

Исследование разреза  $\text{CdTe}-\text{Ag}_2\text{Te}$  (§ 16) дало возможность установить положение двойной эвтектики  $\text{CdTe} + \text{Ag}_2\text{Te}$  и, таким образом, провести линию вторичного выделения, что упростило построение разреза. Построенное политермическое сечение системы  $\text{CdTe}-\text{Ag}$  (рис.28) отображает процессы при кристаллизации сплавов и под-

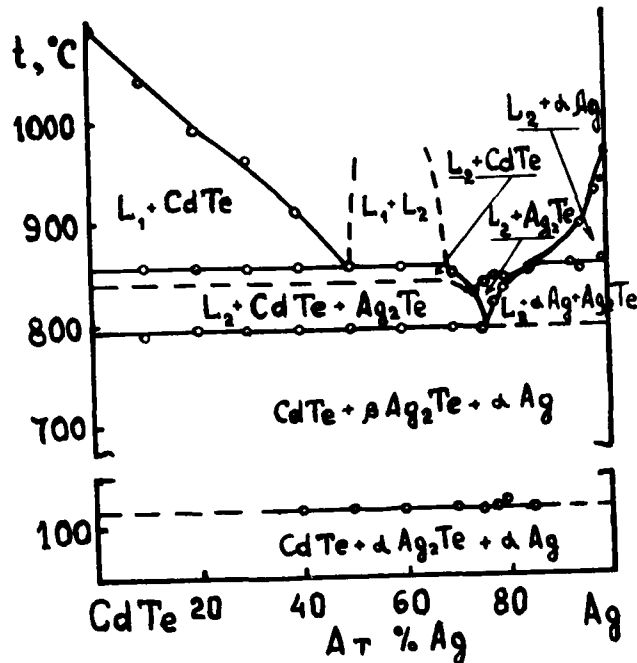


Рис.28. Политермический разрез  $\text{CdTe}-\text{Ag}$  тройной системы  $\text{Cd}-\text{Ag}-\text{Te}$ .

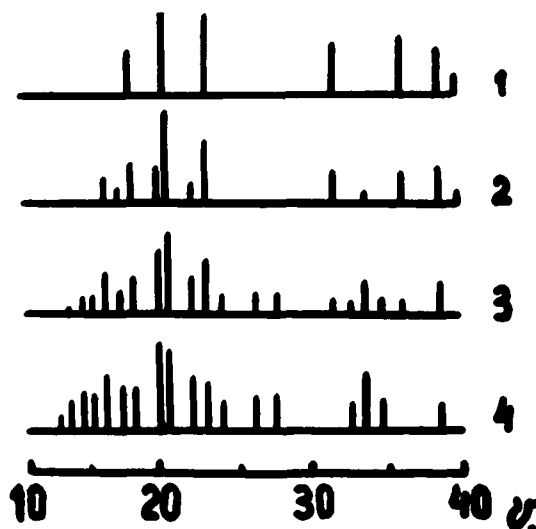
тверждает выводы физико-химического анализа о неквазибинарном строении разреза.

### § 16. Система $\text{CdTe}-\text{Ag}_2\text{Te}$

Поскольку при взаимодействии  $\text{CdTe}$  и  $\text{Ag}$  помимо других продуктов образуется  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (§ 15), то необходимо исследовать систему  $\text{CdTe}-\text{Ag}_2\text{Te}$ . Следует ожидать, что введение серебра в форме  $\text{Ag}_2\text{Te}$  будет способствовать увеличению его растворимости, как это выте-

кает из рассмотренных в § 3 закономерностей.

Рентгенофазовым анализом установлено, что в системе отсутствует химическое взаимодействие, а в равновесии находятся исходные компоненты. Штрихрентгенограммы сплавов представлены на рис.29.



Микроструктура сплавов двух-  
фазна (рис.30), измерениями  
микротвердости установлено,  
что фазовые поля соответству-  
ют теллуридам кадмия и сереб-  
ра. Растворимость  $\text{Ag}_2\text{Te}$  в  
 $\text{CdTe}$  не превышает 1 ат.%, так  
как в отожженном при  $1000^\circ\text{C}$   
сплаве уже наблюдается вторая  
фаза.

Рис.29. Штрихрентгенограммы спла-  
вов системы  $\text{CdTe}-\text{Ag}_2\text{Te}$ , содержа-  
щих: 1 - 0; 2 - 30; 3 - 70; 4 -  
100 мол.%  $\text{Ag}_2\text{Te}$ .

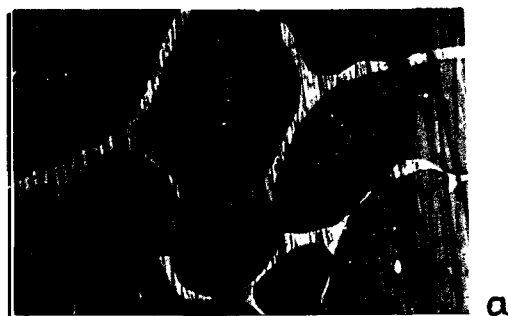


Рис.30. Микрошлифы ( $\times 90$ ) сплавов системы  $\text{CdTe}-\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  
содержащие: а - 5, б - 40 мол.%  $\text{Ag}_2\text{Te}$ .

② § 17. Политермическое сечение системы CdTe-Au

Золото используется для создания контактов на p-CdTe /7,10/, однако взаимодействие такого контакта с основой не исследовано. Сравнение микроструктуры сплавов с различным содержанием золота дало возможность качественно проследить изменения, наблюдаемые в системе. Растворимость золота составляет намного меньше 1 ат.%, поскольку сплав, содержащий такое количество Au, уже содержит относительно большое количество второй фазы (рис.31 а). При дальнейшем увеличении концентрации золота в сплавах наблюдаются те же две фазы.

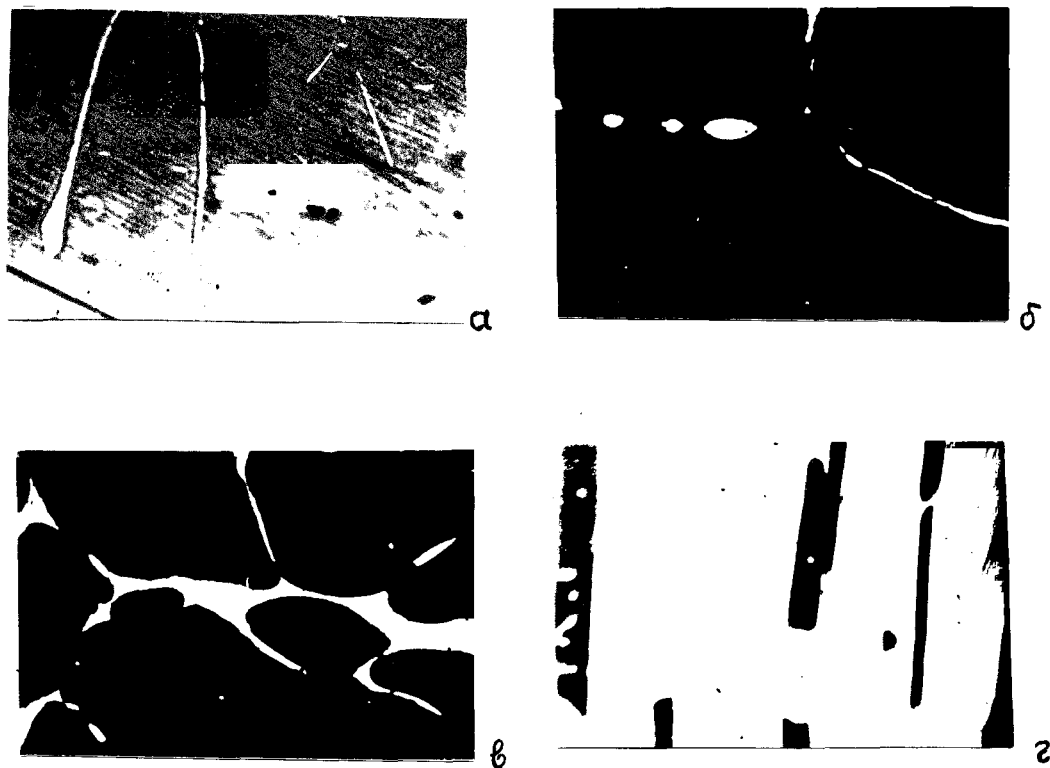


Рис.31. Микрошлифы (х 90) сплавов системы CdTe-Au, содержащих: а - 1; б - 5; в - 20; г - 90 ат.% Au

Рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рис.32, показал наличие рефлексов фаз, соответствующих только теллуриду кадмия и золоту во всей области концентраций.

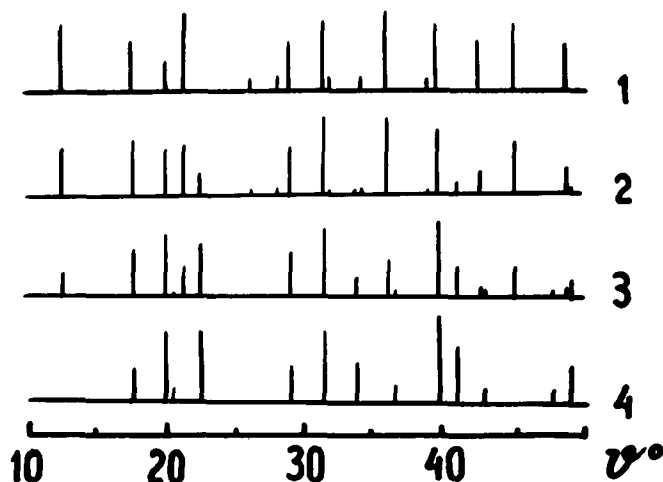


Рис.32. Штрихрентгенограммы сплавов, содержащих:  
1 - 0; 2 - 30; 3 - 70; 4 - 100 ат.% Au

Наличие двух фаз на снимках микроструктуры и отсутствие дополнительных рефлексов, отличных от исходных компонентов, на штрихрентгенограммах свидетельствует об эвтектическом характере взаимодействия в системе CdTe-Au. Дифференциально-термическим анализом найдены температуры фазовых превращений, а в сочетании с физико-химическими методами исследования построена диаграмма состояния системы (рис.33). Эвтектика состава  $75 \pm 3$  ат.% Au кристаллизуется при  $810^\circ\text{C}$ . Таким образом, разрез CdTe-Au тройной системы Cd-Te-Au - квазибинарный.

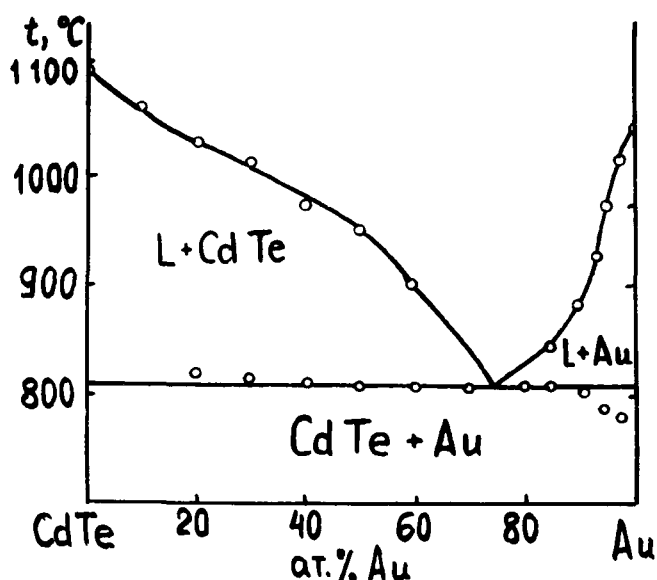


Рис.33. Политермическое сечение системы CdTe-Au.

### § 18. Термодинамический анализ кривых ликвидуса систем CdTe-Cu (Ag, Au)

С целью получения парциальных термодинамических свойств вдоль линии ликвидуса проведен анализ, позволяющий установить степень отклонения исследуемых систем от идеальной кривой. При отсутствии взаимодействия между парами атомов I-I, 2-2, I-2 или когда  $E_{I-2} = \frac{1}{2} (E_{I-I} + E_{2-2})$ , кривая ликвидуса описывается уравнением Шредера [59]:

$$\ln X_L = \frac{\Delta H_{пл.}}{R T_{пл.}} \left( \frac{T_{пл.}}{T_L} - 1 \right) \quad (50)$$

Для CdTe  $\Delta H_{пл.} = -10500$  кал,  $T_{пл.} = 1365^\circ\text{K}$ , и уравнение (50) принимает вид:

$$\lg X_L = -1,6821 \left( \frac{1365}{T_L} - 1 \right) \quad (51)$$

где  $T_L$  - температура ликвидуса, соответствующая  $X_L$ .



В случае идеальных жидких и регулярных твердых растворов в координатах  $\lg X_L - 10^3/T$  линия ликвидуса описывается прямой. Построение такой зависимости для систем CdTe-Cu (Ag, Au) показало, что экспериментальные результаты отклоняются от прямолинейной зависимости. Так, например, ликвидус системы CdTe-Cu описывается прямой с изломом при  $X_{CdTe} = 0,85$  и  $T = 1000^\circ\text{C}$  (рис.34)

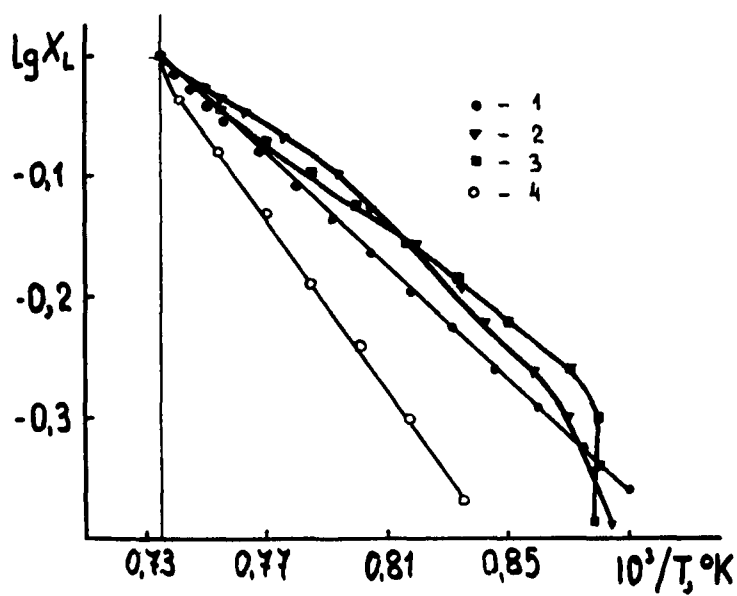


Рис.34. Ликвидус в координатах  $\lg X_L - 1/T$ : 1 - идеальная кривая; 2 - система CdTe-Cu; 3 - система CdTe-Ag; 4 - система CdTe-Au.

Рассчитанная из рис.34 энтальпия плавления равна  $-7400$  кал для высокотемпературной ветки кривой и  $-11100$  кал - для низкотемпературной. Последняя величина находится в неплохом согласии с энтальпией плавления CdTe ( $-10500$  кал). Различие в тепловых эффектах при высоких и низких температурах указывает на различный характер межмолекулярного взаимодействия в рассмотренных температурно-концентрационных диапазонах [114]. В первом приближении можно считать, что такое различие обусловлено химическим взаимодействием между растворителем и Cu, Ag, Au.

Как было показано ранее (§ 8), отклонение экспериментальной кривой ликвидуса от идеальной учитывается введением коэффициента активности:

$$\lg \chi_L = - \lg X_L + \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{4,574 T_{\text{пл.}}} \left( \frac{T_{\text{пл.}}}{T} - 1 \right) \quad (52)$$

Исходя из  $\chi_L$ , можно определить активность растворителя, поскольку  $a = \chi_L X_L$ . При известном коэффициенте активности одного компонента коэффициент активности другого определяют по уравнению /115/:

$$\alpha = RT \ln \chi_1 / (1 - X_1)^2 = RT \ln \chi_2 / (1 - X_2)^2 \quad (53)$$

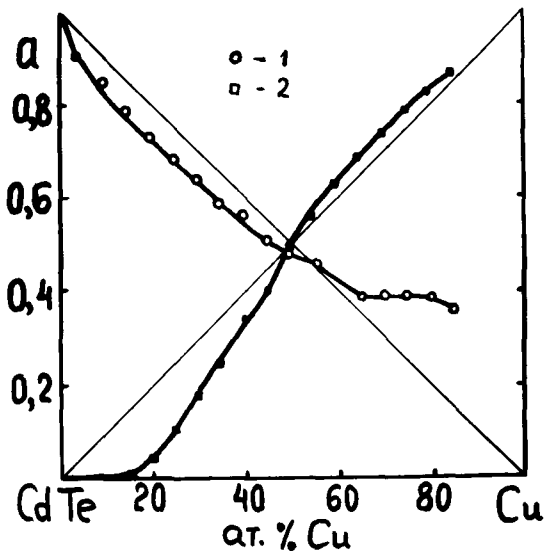
Исходя из (53), можно записать  $\lg \chi_2 = X_1^2 / X_2^2 \lg \chi_1$

Рассчитанные таким образом активности  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  вдоль линии ликвидуса представлены на рис.35.

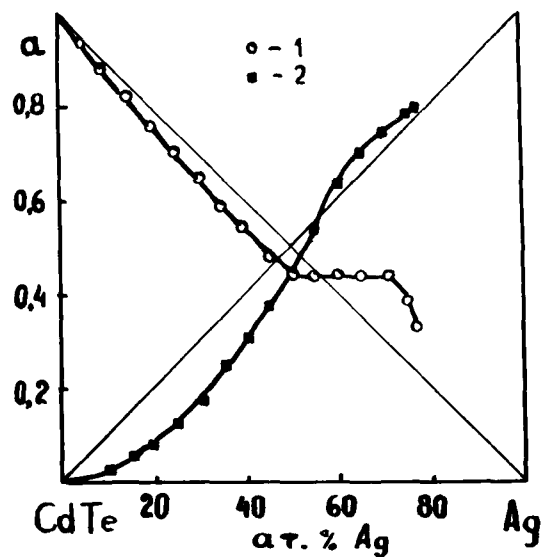
Установлено, что в системах  $\text{Ge} \text{ (Si)}$ -примесь параметр  $\alpha$  является линейной функцией от температуры /59,103/, т.е.,  $\alpha = a - b T_L$ . Константы  $a$  и  $b$  дают возможность описывать кривую ликвидуса математически, что имеет большие преимущества перед графическими методами изображения диаграмм состояния. Однако, как показали наши результаты,  $\alpha$  не является линейной функцией от температуры ликвидуса, что, вероятно, обусловлено химическим взаимодействием между компонентами.

Из полученных значений активности определяют парциальную молярную свободную энергию смешения  $F_1^m$ , которая является изменением полной свободной энергии при смешении 1 моля чистого вещества с бесконечно большим количеством раствора данного состава при постоянных значениях  $P$  и  $T$  /102/ и определяется выражением:

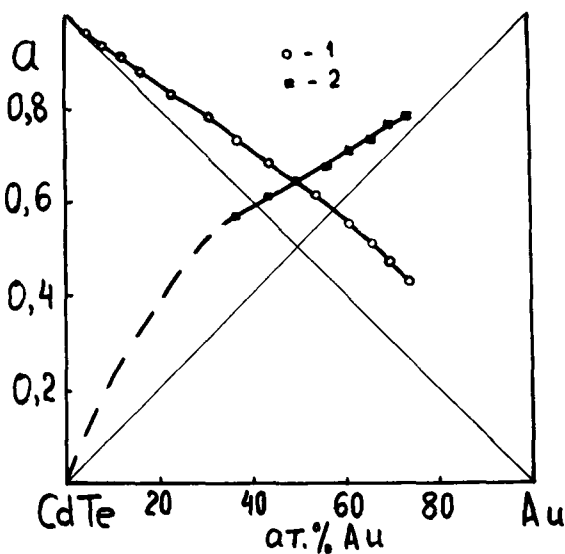
$$F_1^m = RT \ln a = RT (\ln X_L + \ln \chi_L) \quad (54)$$



а



б



в

Рис. 35. Активность компонентов (1 - CdTe, 2 - Cu (Ag, Au)) вдоль линии ликвидуса в системах: а - CdTe-Cu; б - CdTe-Ag; в - CdTe-Au. Прямая линия описывает закон Рауля.

Отклонение относительной молярной парциальной свободной энергии  $F_i^M$  от соответствующей величины  $RT \ln \chi_i$  для идеального раствора называют избыточной парциальной молярной энергией  $F_i^e$  /102/

$$F_i^e = F_i^M - RT \ln \chi_i = RT \ln \gamma_i \quad (55)$$

Изменения  $F_{CdTe}^e$  вдоль линии ликвидуса в системах CdTe-Cu (Ag, Au) представлены в таблице 17.

Таблица 17.

Термодинамические свойства жидких растворов вдоль  
линии ликвидуса

$\chi_{\text{CdTe}}$	:	$F_{\text{CdTe}}^e$ кал		
		П р и м е с ь		
		Cu	Ag	Au
1,00	:	0	0	0
0,95	:	-77	-33	+ 30
0,90	:	-141	- 45	+ 73
0,85	:	-177	- 80	+118
0,80	:	-225	-144	+168
0,75	:	-228	-188	+220
0,70	:	-226	-226	+270
0,65	:	-225	-242	+336
0,60	:	-156	-261	+400
0,55	:	-147	-289	+480
0,50	:	- 80	-270	+590
0,45	:	+ 49	- 36	+685
0,40	:	+248	+228	+780
0,35	:	+245	+529	+895
0,30	:	+582	+784	+1026
0,25	:	+970	+939	:

Для анализа характера межмолекулярного взаимодействия в приближении регулярных растворов предпочитают использовать параметр взаимодействия, которым является энергия взаимодействия при образовании твердых и жидких растворов [114]. При незначительной растворимости в твердой фазе параметр взаимодействия  $\psi'$  описывается выражением:

$$\psi' = \frac{(Q - \ln \chi_L) RT}{(1 - \chi)^2} \quad (56)$$

где  $Q = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{RT_{\text{пл.}}} \left( \frac{T_{\text{пл.}}}{T} - 1 \right)$ ,  $\Delta H_{\text{пл.}}$  и  $T_{\text{пл.}}$  - энтальпия и температура плавления. Поскольку  $Q - \ln \chi_L = \ln \gamma_L$ , а  $RT \ln \gamma_L = F_{\text{CdTe}}^e$ ,

то после подстановки в уравнение (56), оно примет вид:

$$V' = \frac{RT \ln \gamma_L}{(1 - X)^2} = \frac{F_{CdTe}^e}{(1 - X)^2} \quad (57)$$

Изменение энергии смешения вдоль кривой ликвидуса для систем CdTe-Cu (Ag, Au) представлено на рис.36.

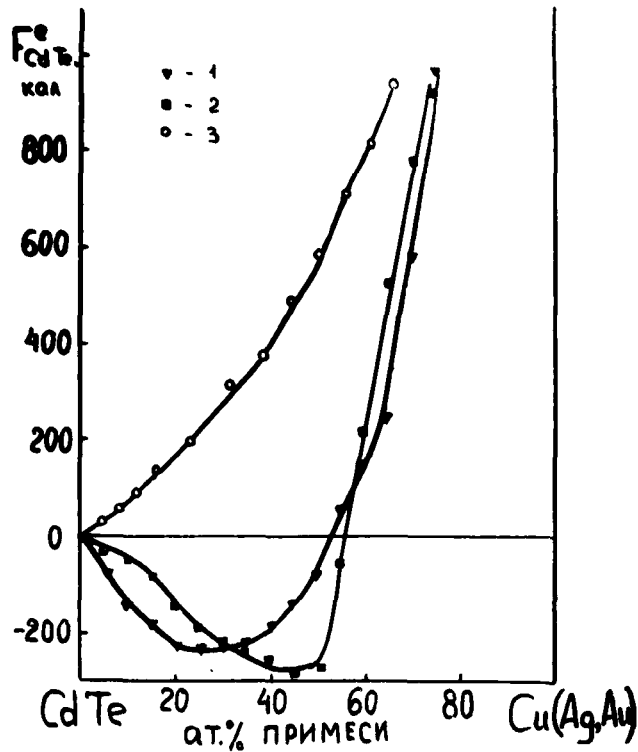


Рис.36. Изменение избыточной парциальной молярной энергии смешения вдоль ликвидуса систем: 1 - CdTe-Cu ; 2 - CdTe-Ag ; 3 - CdTe-Au .

Термодинамический параметр взаимодействия  $F_i^e$ , как и активность, характеризует межмолекулярное взаимодействие в расплаве. Если энергия взаимодействия между частицами CdTe-CdTe и примесь-примесь меньше соответствующей энергии взаимодействия CdTe-примесь, то наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля, а  $F_i^e$  имеет отрицательное значение. В области расслаивания, когда  $E_{CdTe-CdTe}$  и  $E_{примесь-примесь}$  больше, чем

$E_{\text{CdTe-примесь}}$ ,  $F_i^e$  имеет положительное значение и наблюдается экспериментально положительное отклонение от закона Рауля.

## ГЛАВА 5. ДИФФУЗИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ В CdTe

### § 19. Диффузия меди в теллуриде кадмия

Предварительные опыты показали, что медь диффундирует с очень высокой скоростью. Так, за время нагрева образца от комнатной температуры до  $690^\circ\text{C}$ , которое составляло 2,5 мин, медь проходит полностью через образец толщиной 1,5 мм, хотя полное насыщение при этом и не достигается (рис.37, кривая 1,2).

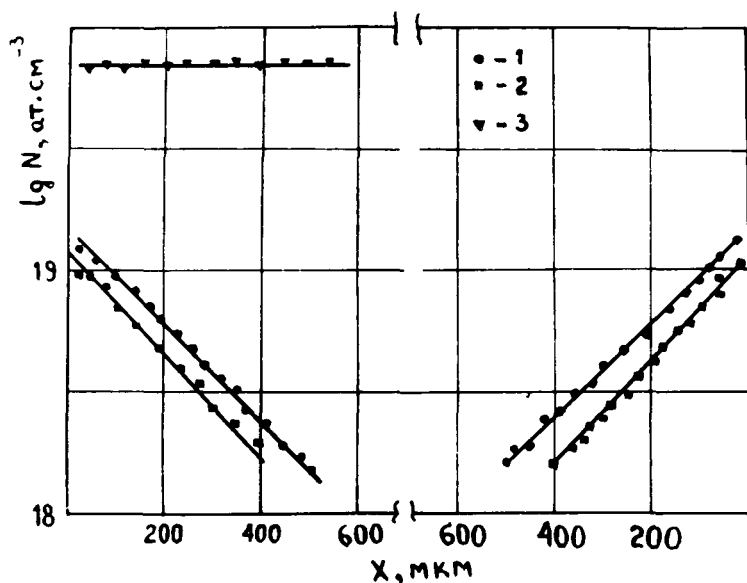


Рис.37. Концентрационное распределение меди: 1 - после нагрева от 20 до  $690^\circ\text{C}$  на протяжении 2,5 мин,  $n$ -CdTe; 2 - тоже,  $p$ -CdTe; 3 - насыщение  $n$ -CdTe при  $700^\circ\text{C}$ , время - 10 часов.

Сравнение концентрационного распределения в кристалле, предварительно отоженном под максимальным давлением пара кадмия при  $700^{\circ}\text{C}$  (n-CdTe) и теллура (p-CdTe), показывает, что отклонение от стехиометрии мало влияет как на скорость насыщения, так и на значения концентрации в объеме кристалла (рис.37, кривая 1 и 2 соответственно).

Неравномерное распределение устраняется при прогреве образца при постоянной температуре и после некоторого времени характеризуется прямой, соответствующей растворимости (рис.37, кривая 3).

Диффузию изучали в области низких температур ( $250-480^{\circ}\text{C}$ ) в монокристаллах, предварительно отоженных на протяжении 120 часов при  $700^{\circ}\text{C}$  под  $P_{\text{Cd макс.}}$ ,  $P_{\text{CdTe}}$ ,  $P_{\text{Te макс.}}$ . Медь диффундировала из постоянного источника. Объемная часть диффузионных профилей подчиняется II закону Фика. Приповерхностные участки (до 30-45 мк) функцией  $\exp(-z/\lambda)$  не описываются, что, вероятно, связано с механическим повреждением при механической шлифовке поверхности (рис.38).

Результаты по исследованию коэффициента диффузии в различных образцах показали, что он практически не зависит от отклонения от стехиометрии (рис.39). Можно считать, что равновесие собственных атомных дефектов слабо изменяется при кратковременном диффузионном отжиге (область исследуемых температур  $250-480^{\circ}\text{C}$ ) и сделать заключение о незначительном влиянии собственного атомного разупорядочения на коэффициент диффузии меди.

Температурная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением:

$$D = 9,57 \cdot 10^{-4} \exp \left( - \frac{0,70 \text{ эВ}}{kT} \right) \text{ см}^2/\text{сек} \quad (58)$$

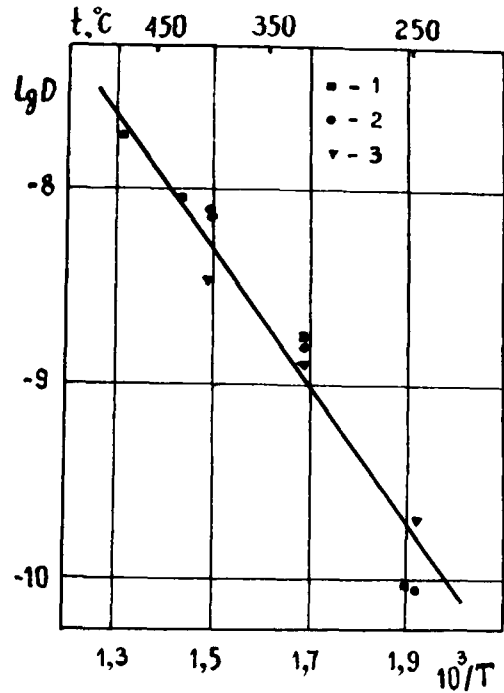
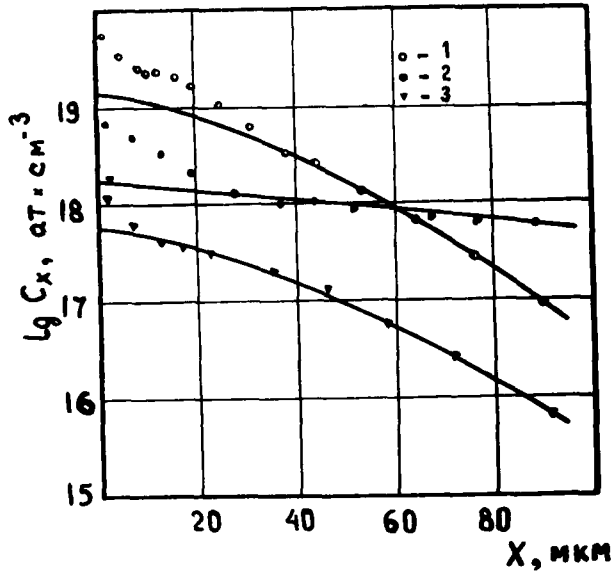


Рис. 38. Распределение меди в объемных и приповерхностных областях монокристалла CdTe:  
1 - 485°C,  $t = 2,7 \cdot 10^2$  сек;  
2 - 319°C,  $t = 2,7 \cdot 10^4$  сек;  
3 - 253°C,  $t = 6,0 \cdot 10^4$  сек.

Рис. 39. Температурная зависимость коэффициента диффузии меди в предварительно отожженных образцах: 1 - под максимальным давлением пара кадмия; 2 - под максимальным давлением пара теллура; 3 - в вакууме при 700°C.

и находится в неплохом согласии с результатами, полученными Вудбери /88/ (табл. I8).

Диффузия меди в CdTe

Таблица I8.

$D_0$ , см <sup>2</sup> /сек	$Q$ , эв	Метод определения	Температурный интервал	Литература
$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,67	остаточная : активность	97 - 390	/88/
$9,57 \cdot 10^{-4}$	0,70	снятие слоев	250 - 480	/91/
$8,20 \cdot 10^{-8}$	0,64	отражение : ядер $^4\text{He}^+$	290 - 350	/90/



Несмотря на различную методику исследования, получены близкие результаты, которые, однако, находятся в противоречии с результатами, полученными Манном /90/ при диффузии меди из слоя, напыленного в вакууме. Четкая воспроизводимость результатов в пределах ошибки эксперимента и их совпадение при различных выбранных методиках показывает, что при наших исследованиях грубые ошибки отсутствуют. Различный характер диффузии из химически осажденного и напыленного слоя трудно объяснить в свете современных представлений о диффузионных явлениях в твердых телах.

Высокая скорость перемещения и низкая энергия активации при диффузии меди в CdTe указывают на междоузельный механизм этого процесса. Это, однако, не исключает возможности того, что имевшиеся в CdTe в значительной концентрации дислокации играют большую роль в перемещении атомов в решетке.

## § 20. Диффузия серебра

Диффузия серебра в области 200–480°C исследована в образцах p-CdTe, полученных методом Бриджмена, без дополнительной обработки. Образцы характеризовались электропроводностью  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> и концентрацией дырок  $10^{13}$  –  $10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Концентрационное распределение серебра по глубине кристалла характеризуется, как и в случае меди, приповерхностными участками, которые не подчиняются функции  $\exp(-z/\lambda)$ . Объемная часть диффузионных кривых описывается функцией ошибок Гаусса. Рассчитанные коэффициенты диффузии представлены на рис.40. Температурная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением:

$$D = 3,7 \cdot 10^{-3} (\exp - 0,65 \text{ эв/кТ}) \text{ см}^2/\text{сек} \quad (59)$$

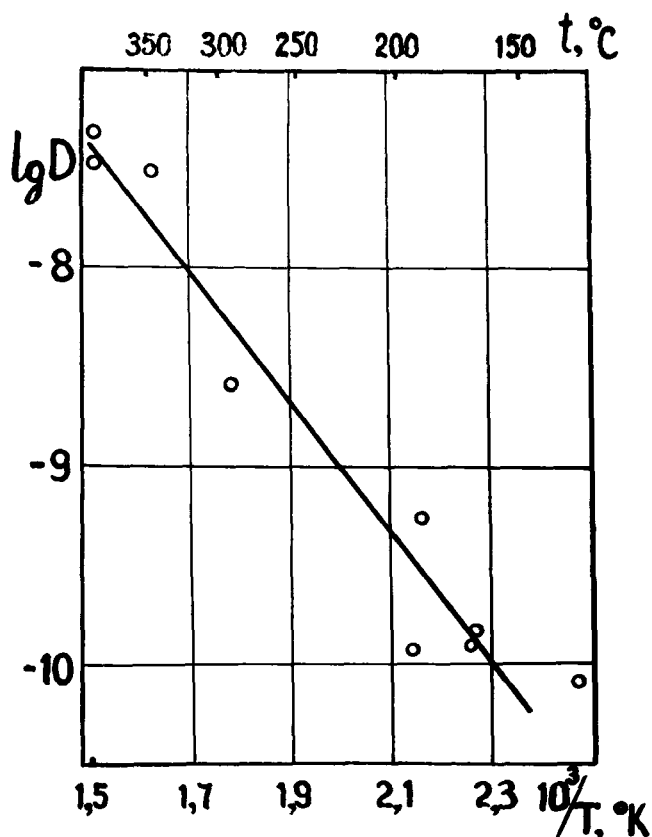


Рис.40. Температурная зависимость коэффициента диффузии серебра

Низкое значение энергии активации диффузии свидетельствует о доминирующей роли междоузлий в перемещении атомов в кристалле.

## § 21. Диффузия золота в CdTe

Диффузия золота в CdTe исследована в работах Терамото /79,80/, в которых показано, что в области 600–1000°С коэффициент диффузии описывается уравнением:

$$D = 67 \exp(-2,0 \text{ эв/кТ}) \text{ см}^2/\text{сек} \quad (60)$$

Известно также, что золото образует акцепторный уровень с энергией активации 0,33 эв /10/, а образцы, легированные золотом, имеют нестабильные характеристики, что связано с распадом твердого раствора при температурах, ниже 400°С и осаждением избыточных атомов на дислокациях.

Однако, в литературе отсутствуют результаты об исследовании диффузии золота как функции давления пара компонентов над кристаллом, поэтому представляет интерес выяснить характер взаимодействия в зависимости от собственного атомного разупорядочения.

Анализ кривых изменения концентрации золота с глубиной после диффузионного отжига показал, что в объеме оно описывается функцией ошибок Гаусса. Температурная зависимость коэффициента диффузии в области 580-970°C под давление пара кадмия, близкого к максимальному, описывается уравнением:

$$D = 3,9 \exp \left( - \frac{2,06 \text{ эв}}{kT} \right) \text{ см}^2/\text{сек} \quad (6I)$$

Представленные результаты (рис.4I) удовлетворительно согласуются с литературными данными [79,80/], несмотря на то, что в

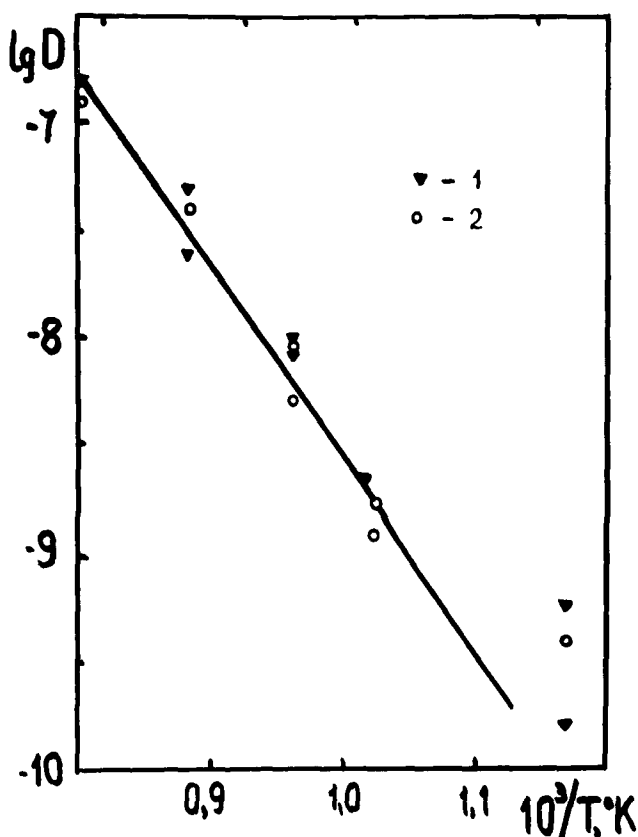


Рис.4I. Температурная зависимость коэффициента диффузии золота в CdTe под давлением пара кадмия, близком к максимальному.

цитируемых работах допущена ошибка при выборе граничных условий при решении второго закона Фика. Так, авторы проводили диффузии из слоя золота, осажденного в неконтролируемом количестве на поверхность CdTe, однако, как показали наши опыты, слоем достаточной толщины для поддержания постоянной концентрации примеси при диффузии. Однако, авторы [79,80] используют решение уравнения Фика для случая диффузии из бесконечно тонкого слоя.

Исследование зависимости коэффициента диффузии золота от давления пара компонентов при постоянной температуре показало, что по мере понижения давления пара кадмия сначала он остается практически постоянным (рис.42). Если давление пара кадмия до-

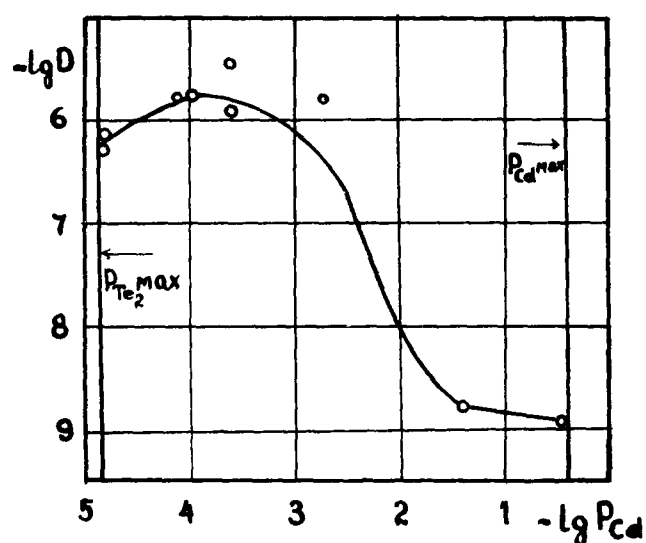


Рис.42. Влияние давления пара компонентов на коэффициент диффузии золота в CdTe при 700°C.

стигает  $2,2 \cdot 10^{-3}$  атм при температуре образца 700°C, то коэффициент диффузии золота увеличивается на три порядка и слабо изменяется при дальнейшем увеличении давления пара теллура (рис.41).

## § 22. Энтропия диффузии примесей в теллуриде кадмия

Известно, что низкие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя свидетельствуют о междуузельном механизме перемещения примесных атомов в кристалле /72/. Поэтому представляет интерес рассчитать  $D_0$ , воспользовавшись теорией диффузии в твердых растворах внедрения, предложенной Вертом и Зинером /116/. Эта теория дает возможность определить энтропию диффузии, величину, определяющую разупорядоченность решетки при внедрении диффундирующего атома. Показано /71/, что рассчитанные и экспериментальные результаты удовлетворительно совпадают.

Значение  $D_0$  описывается уравнением:

$$D_0 = p \alpha^2 \gamma \exp(\Delta S / k) \quad (62)$$

где  $p$  - число эквивалентных путей для перемещения атома из любого положения равновесия;  $p = 4$  в объемноцентрированной решетке и 12 в гранецентрированной,  $\alpha$  - геометрический фактор и равен 1/24 в ОЦР и 1/12 в ГЦР ( $p\alpha = 1/6$  для CdTe),  $a$  - параметр решетки,  $a_{\text{CdTe}} = 6,464 \cdot 10^{-8}$  см,  $\gamma$  - частота колебания диффундирующего атома в решетке,  $\Delta S$  - энтропия активации диффузии. Для значения  $\gamma$  Верт и Зинер получают выражение:

$$\gamma = (Q / 2\pi k^2)^{\frac{1}{2}} \quad (63)$$

Здесь  $m$  - масса диффундирующего атома,  $\lambda$  - расстояние между соседними междуузлиями,  $Q$  - энтальпия активации диффузии. Надежных эмпирических методов для расчета  $Q$  не существует, поэтому используют экспериментальные значения. Кинетические параметры

в уравнении температурной зависимости коэффициентов диффузии элементов подгруппы меди представлены в таблице 19. Подставляя значения  $D_0$  и  $Q$  в уравнение (62), получают энтропию диффузии. Рассчитанные значения  $\Delta S_{\text{рас}}$  представлены в таблице 20.

Таблица 19.

Параметры температурной зависимости коэффициента диффузии

Примесь	$D_0$ , см <sup>2</sup> /сек	$Q$ , эв	Температурный интервал, °C
Cu	$9,57 \cdot 10^{-4}$	0,70	250-480
Ag	$3,70 \cdot 10^{-3}$	0,65	200-480
Au	3,90	2,06	580-970

С другой стороны, энтропия активации диффузии связана с упругими постоянными решетки уравнением

$$\Delta S = - \frac{Q}{\mu_0} \left( \frac{d\mu}{dT} \right) \quad (64)$$

где  $\mu_0$  - модуль сдвига при 0°K;  $d\mu/dT$  - температурный коэффициент изменения модуля сдвига;  $Q$  - энтальпия активации при диффузии. Значение  $\mu$  можно рассчитать из упругих постоянных решетки так как  $\mu = \frac{c_{II} - c_{I2}}{2}$ , значения которых известны [117], откуда  $\mu_0 = 0,88 \cdot 10^{-12}$  дин/см<sup>2</sup>,  $d\mu/dT = 1,25 \cdot 10^{-15}$  дин/см<sup>2</sup> град. Значения  $\Delta S_{\text{экс}}$ , полученные по уравнению (64), представлены в таблице 20.

Таблица 20.

Энтропия диффузии элементов подгруппы меди в теллуриде кадмия

Примесь	$\gamma$ , сек <sup>-1</sup>	$\Delta S_{\text{рас}}$ , эв/град по уравнению (62)	$\Delta S_{\text{экс}}$ , эв/град по уравнению (64)
Cu	$1,13 \cdot 10^{12}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$
Ag	$8,34 \cdot 10^{11}$	$1,59 \cdot 10^{-4}$	$9,36 \cdot 10^{-5}$
Au	$1,10 \cdot 10^{12}$	$7,37 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$

Несовпадение величины энтропии диффузии, рассчитанной по уравнению (62) и (64), вероятно, связано с более сложным, чем междуузельный, механизмом миграции элементов подгруппы меди в кристаллической решетке теллурида кадмия. Другими словами, имеет место значительное наложение междуузельного и вакансионного перемещения атомов примеси с преобладанием того или иного механизма.

Анализ параметров диффузии показывает, что диффузия серебра и меди проходит преимущественно по междуузлиям. Высокая энергия активации диффузии золота при  $P_{\text{Cd}}$  макс. свидетельствует о вакансионном механизме диффузии. Такое различие в первом приближении можно объяснить размером ионных радиусов  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  (0,98; 1,13; 1,37 Å соответственно). Меньшие размеры ионов меди и серебра способствуют диффузии этих элементов по тетраэдрическим пустотам  $\text{CdTe}$ . Ион золота имеет радиус больше и его перемещение по междуузлиям затруднено. Однако, под давлением пара теллура в кристалле повышается концентрация вакансий кадмия, и золото приобретает способность с меньшими препятствиями перемещаться от одной вакансии к другой.

### § 23. Растворимость меди в теллуриде кадмия

(2)

Высокая скорость диффузии меди дает возможность изучать растворимость методом полного насыщения. Время при этом выбиралось в зависимости от температуры и составляло 3 часа при  $1000^{\circ}\text{C}$  и увеличивалось до 60 часов при  $450^{\circ}\text{C}$ .

Изменение растворимости с температурой под давлением пара кадмия, близким к максимальному, носит ярко выраженный ретроградный характер с максимальным значением  $10^{-20}$  ат.см<sup>-3</sup> при  $700 \pm 10^{\circ}\text{C}$  (рис.43).

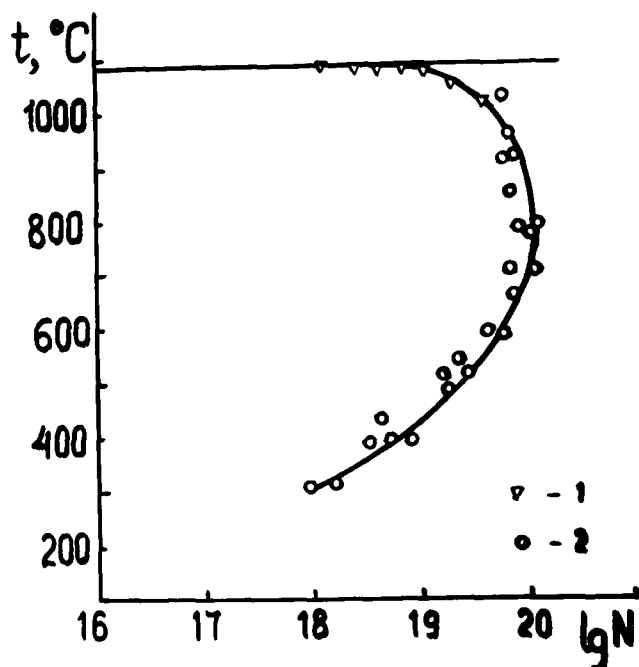


Рис.43. Солидус системы CoTe-Cu : 1 - рассчитанные значения, 2- результаты получены измерениями интегральной активности образцов.

В области высоких температур (выше  $700^{\circ}\text{C}$ ) резкого спада растворимости не наблюдается, что, возможно, обусловлено недостаточной скоростью закалки. Так, если в процессе закалки образец некоторое время, за счет затрудненной теплопередачи между стенками ампулы и кристаллом, находится в области  $700^{\circ}\text{C}$ , то возможна дополнительная диффузия из поверхности в объем материала. Кроме этого, при медленном нагревании образец вначале насыщается до максимального значения с последующим уменьшением уровня концентрации за счет редиффузии, которая может происходить не полностью в связи с образованием скоплений примеси вокруг дислокаций.

При температурах выше  $1000^{\circ}\text{C}$  растворимость можно рассчитать по известным значениям ликвидуса и коэффициента распределения (§ 24,27). Соответствующие результаты представлены на рис.43.

В области температур  $200-700^{\circ}\text{C}$  в координатах  $\lg N - 10^3/T$



растворимость изменяется линейно и описывается уравнением (рис.44)

$$N = 2,40 \cdot 10^{22} \exp \left( - \frac{0,48}{RT} \right) \text{ ат.см}^{-3} \quad (65)$$

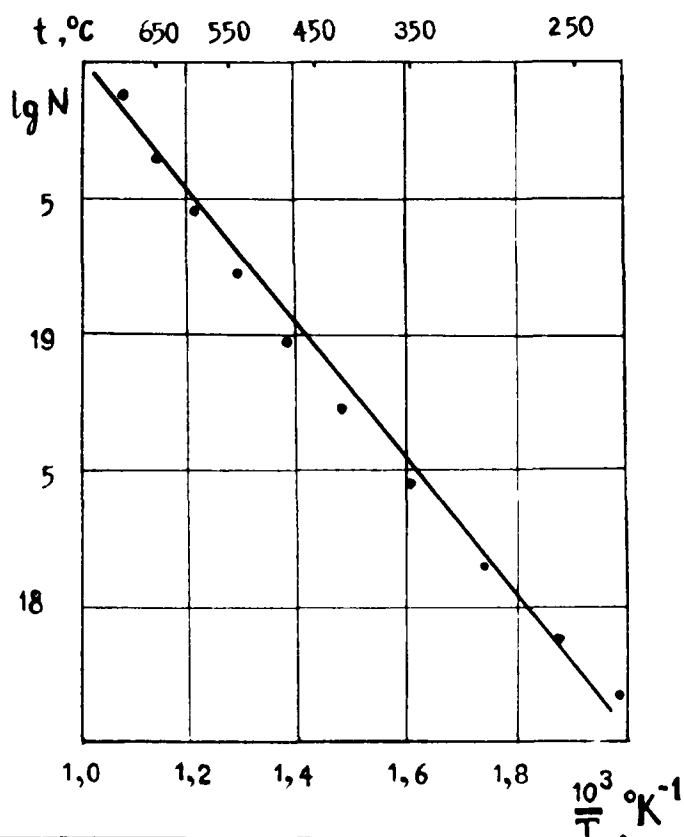


Рис.44. Температурная зависимость растворимости меди в CdTe

При 500 и 700<sup>0</sup> С исследована зависимость растворимости от состава пара над кристаллом. Оказалось, что растворимость меди практически не зависит от давления пара (рис.45), что трудно объяснимо, исходя из простейших представлений о механизме растворимости примесей в бинарных полупроводниках. Так, согласно Креггеру [13], растворимость атомов, замещающих вакансии, увеличивается при повышении концентрации последних. Поскольку с повышением давления пара теллура, увеличивается концентрация вакансий кадмия, то соответственно должна изменяться растворимость

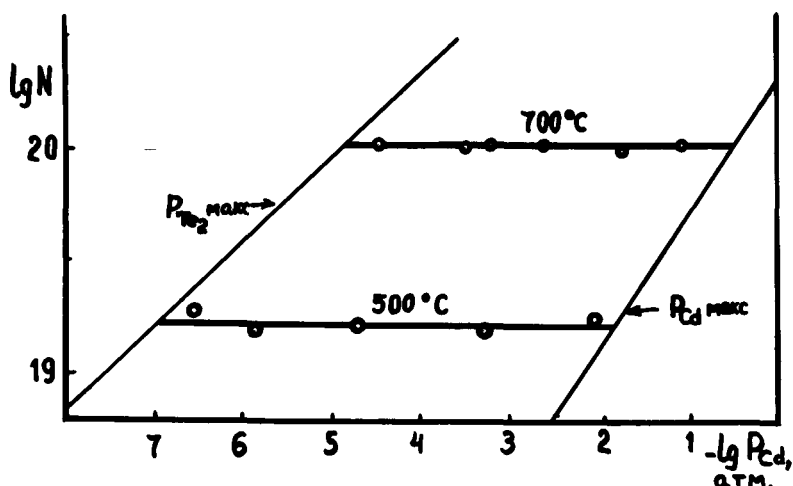


Рис.45. Зависимость растворимости меди от давления пара кадмия при 500 и 700 С.

меди. Однако, этого в действительности не наблюдается, что объясняется особенностью вхождения меди в кристалл теллурида кадмия (§ 30).

#### § 24. Растворимость серебра в теллуриде кадмия

Трактовка результатов измерения электрических свойств теллурида кадмия, легированного серебром, затруднена /10/, вследствие отсутствия данных о растворимости этой примеси.

При исследовании системы  $CdTe-Ag$  методами физико-химического анализа показано (§ 15), что растворимость серебра в  $CdTe$  при температуре около  $1000^{\circ}C$  меньше 1 ат. %.

Растворимость серебра изучалась на образцах  $CdTe$  с различным отклонением от стехиометрии, которое достигалось отжигом образцов под контролируемым давлением пара компонентов.

Как видно из рис.46, распределение примеси в образце по глубине равномерное, однако приповерхностный слой глубиной 40-60 мкм характеризуется намного большей (в несколько раз) концент-

рацией серебра. Подобная картина наблюдалась и в ряде других работ (см., например, /18/) при диффузионном насыщении кристаллов примесью. Следовало уточнить, какой из участков является мерой растворимости примеси и с чем связано возникновение приповерхностного участка концентрационной кривой ("всплеска" концентрации). Некоторые экспериментальные результаты представлены на рис.46.

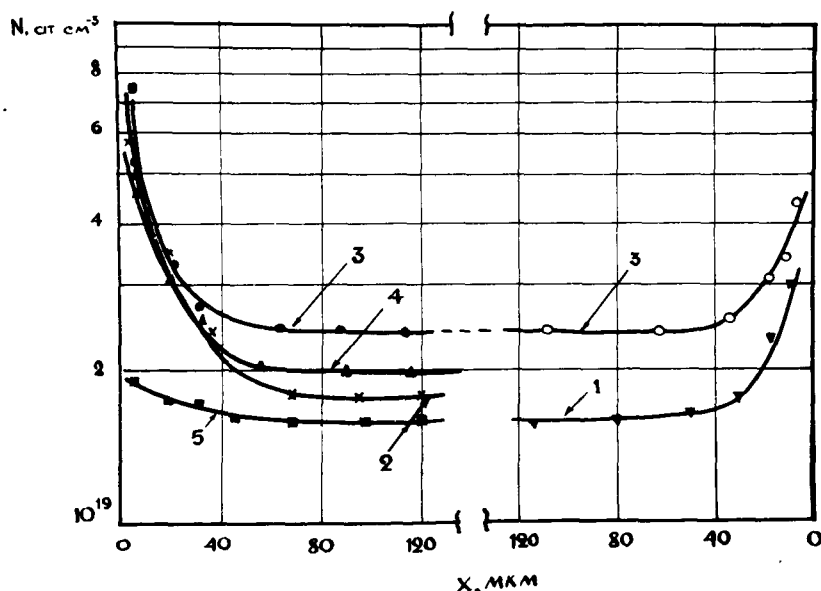


Рис.46. Распределение серебра по глубине, предварительно отожженных образцов  $n$ -CdTe, в зависимости от условий диффузионного отжига: 1 -  $t_{\text{CdTe}} = 715^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{Cd}} = 683^\circ\text{C}$ ; время 6 минут; 2 -  $t_{\text{CdTe}} = 715^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{Cd}} = 686^\circ\text{C}$ ; время 96 мин.; 3 -  $t_{\text{CdTe}} = 884^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{Cd}} = 801^\circ\text{C}$ ; время 35 мин., серебро наносилось с одной стороны (слева); 4 -  $t_{\text{CdTe}} = 905^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{Cd}} = 860^\circ\text{C}$ ; время 74 минуты, быстрая закалка. 5 -  $t_{\text{CdTe}} = 925^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{Cd}} = 887^\circ\text{C}$ , время 40 минут, серебро осаждено на природный скол.

Если приповерхностный "всплеск" при малом времени отжига (кривая 1) связан с неполным насыщением образца, то он должен исчезнуть при более длительном отжиге за счет поднятия площадки равномерного распределения, чего однако, не наблюдается (кривая 2). Если же диффузию серебра проводить только с одной стороны, то "всплеск" сохраняется, более того, он появляется также со стороны, на которую серебро не наносилось (кривая 3). Возможно также, что растворимость серебра в кристалле соответствует завышенному значению концентрации примеси во "всплеске", а при охлаждении кристалла происходит распад твердого раствора серебра, и внутри образца площадка равномерной концентрации понижается за счет усиленной диффузии примеси из кристалла. Однако быстрая закалка образца (за 2-3 сек) в ледяную воду после диффузионного отжига тоже не устраняет "всплески" (кривая 4). Следует также учесть, что в процессе диффузионного отжига серебро взаимодействует с теллуридом кадмия с образованием жидкой фазы состава ликвидуса, соответствующего данной температуре. При затвердевании этого расплава образуется поликристаллический материал с завышенной концентрацией серебра. Однако расчет, проведенный с использованием точек ликвидуса системы  $\text{CdTe}-\text{Ag}$  (табл. I6), свидетельствует о том, что толщина разрушенного в результате взаимодействия приповерхностного участка не превышает 1-7 мкм.

Остается предположить, что "всплески" связаны с особыми свойствами приповерхностной области кристалла, вероятно, с нарушениями структуры материала - наличием пор и микротрещин, возникающих при резке и шлифовке образцов /II9/ и достигающих до глубины 45-50 мкм при шлифовке  $\text{CdTe}$  на абразиве М-28 и 30-35 мкм после шлифовки алмазным порошком размером 2 мкм.

Действительно, при нанесении серебра на природную необработанную поверхность скола монокристалла CdTe "всплеск" резко уменьшается. Все же здесь тоже наблюдается некоторый прирост концентрации серебра в приповерхностной области (около 50 %). Вероятно, что это связано с появлением, даже при скалывании монокристалла, некоторого количества структурных дефектов, где концентрируется избыточное серебро.

Из вышеизложенного следует, что мерой растворимости серебра является концентрация, соответствующая его равномерному распределению по глубине образца.

На рис.47 представлена температурная зависимость растворимости серебра в  $n$ -CdTe при условиях давления пара кадмия, близ-

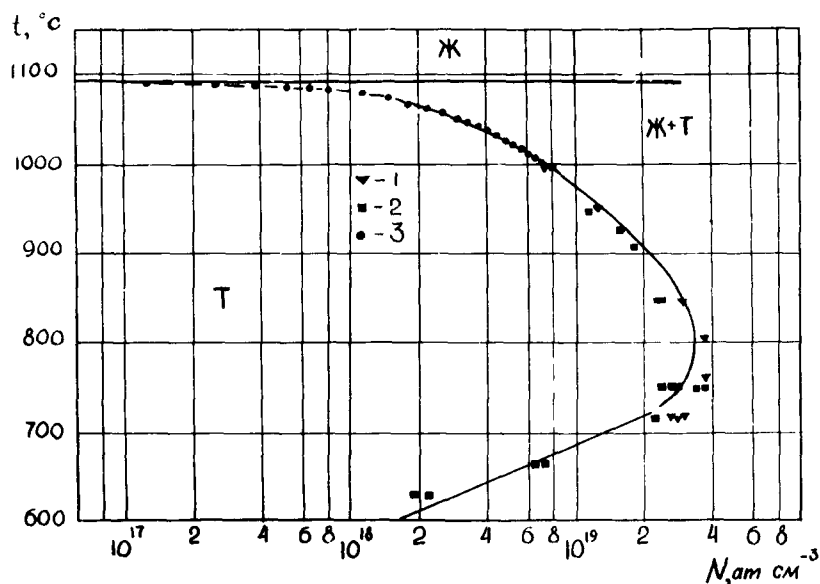


Рис.47. Солидус системы CdTe-Ag вблизи теллурида кадмия. Данные получены: 1 - полным насыщением; 2 - послойным секционированием образцов; 3 - расчетные величины с учетом кривой ликвидуса и равновесного коэффициента распределения.

кого к максимальному, в интервале 625–1010°С. Видно, что результаты, полученные способом полного растворения образца, практически совпадают с данными, полученными методами послойного секционирования. Растворимость серебра ретроградная, при этом максимальное ее значение равно  $3,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при 793°С.

Недостающие экспериментальные значения растворимости при высоких температурах можно рассчитать, если известны значения солидуса и ликвидуса /64/. Ликвидус системы CdTe–Ag исследован в области 850–1092°С (табл. I6). Зная растворимость серебра при 850–1000°С, можно определить значение равновесного коэффициента распределения в этой области температур. Если принять /64/, что существует линейная зависимость  $\lg k_0$  от  $1/T$ , то значения  $k_0$  в области 1000° –  $T_{\text{пл}}$  можно определить экстраполяцией и по известному значению найти растворимость, поскольку  $\chi_s = \chi_l \cdot k_0$ .

На рис. 48 показана температурная зависимость логарифма равновесного коэффициента распределения, описываемая уравнением прямой линии:

$$\lg k_0 = B - A/T \quad (66)$$

с параметрами А и В, равными соответственно –1630 и –3,86.

Экстраполяция до температуры плавления дает величину равновесного коэффициента распределения серебра в CdTe, равную  $2,14 \cdot 10^{-3}$ . Участок кривой растворимости, где температурный коэффициент растворимости положительный, может быть представлен прямой в координатах  $\lg N - 1/T$  (рис. 49), которая описывается уравнением:

$$N_{\text{макс.}} = 1,29 \cdot 10^{27} \exp(-35480 \text{ кал}/RT) \text{ ат.см}^{-3} \quad (67)$$

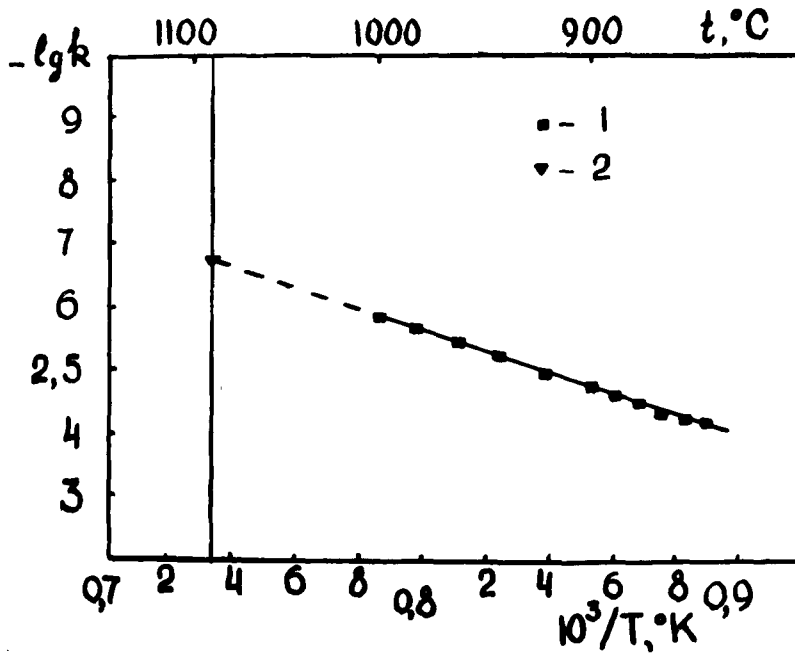


Рис.48. Температурная зависимость равновесного коэффициента распределения серебра

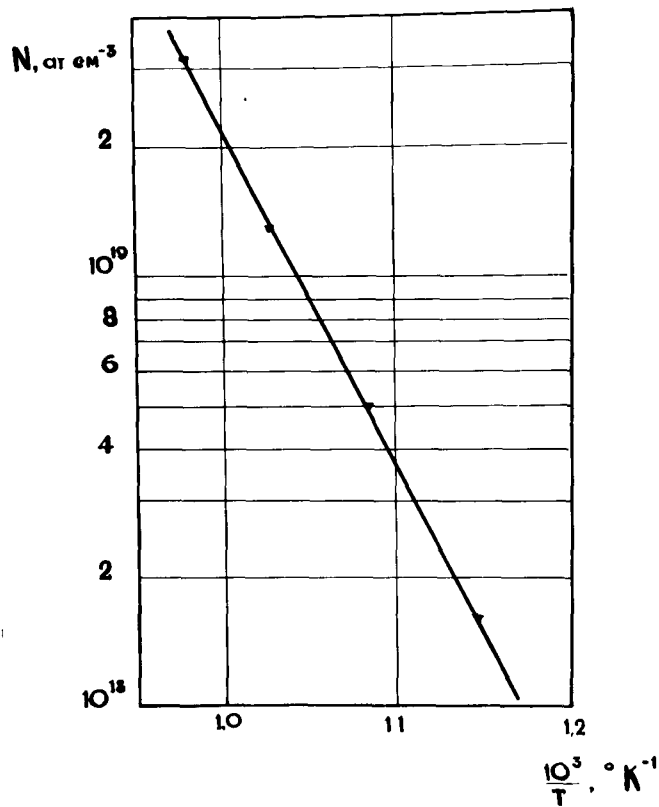


Рис.49. Температурная зависимость растворимости серебра в n-CdTe

На рис.50 представлена зависимость растворимости от давления пара кадмия в образцах  $\text{CdTe}$ , предварительно отожженных при условиях, аналогичных диффузионному отжигу.  $P_{\text{Cd}}$  рассчитывали, исходя из значения температуры резервуара, содержащем кадмий, или из константы диссоциации (уравнение (6)), если в резервуаре содержался теллур. Результаты показывают, что растворимость серебра увеличивается с увеличением давления пара теллура (рис.50).

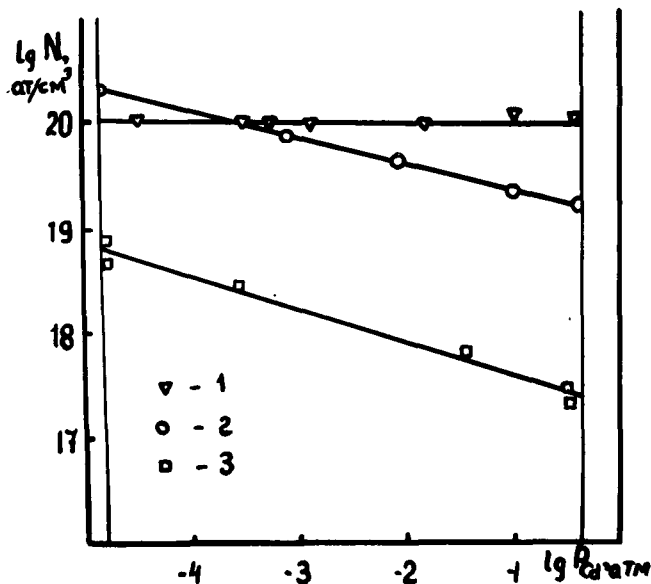


Рис.50. Влияние давления пара кадмия на растворимость.  
1 - меди; 2 - серебра; 3 - золота в теллуриде кадмия при  $700^\circ\text{C}$ .

Поскольку растворимость зависит от давления пара, то интересно исследовать солидус под максимальным давлением пара теллура.

Кривая солидуса в области  $380-800^\circ\text{C}$  представлена на рис.51. Растворимость ретроградно изменяется с температурой и имеет максимальное значение  $2 \cdot 10^{20}$  при  $660^\circ\text{C}$ , что в 6 раз больше, чем



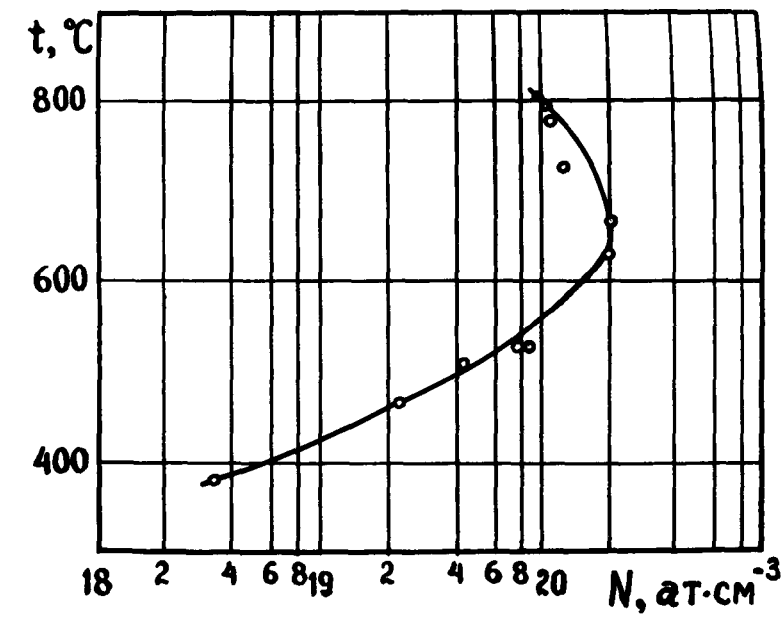


Рис. 51. Зависимость растворимости серебра от температуры при максимальном давлении пара теллура.

при максимальном давлении пара кадмия.

## § 25. Растворимость золота в теллуриде кадмия

По сравнению с медью и серебром, золото сравнительно медленно диффундирует в теллуриде кадмия (§ 21). В связи с малым периодом полураспада изотопа  $\text{Au } ^{198}$  (2,7 дня) насыщение на протяжении длительного времени не может быть проведено, так как за время диффузионного отжига понижается концентрация радиоактивного индикатора. Значения растворимости золота в  $\text{CdTe}$  в основном получены из диффузионных кривых путем экстраполяции зависимости  $\lg \frac{\Delta l}{\Delta x} - x^2$  к  $x^2 = 0$ . Некоторые точки получены полным насыщением монокристаллов небольшой толщины ( $\sim 0,2$  мм). Экспериментальные результаты представлены на рис. 52. Видно, что растворимости,

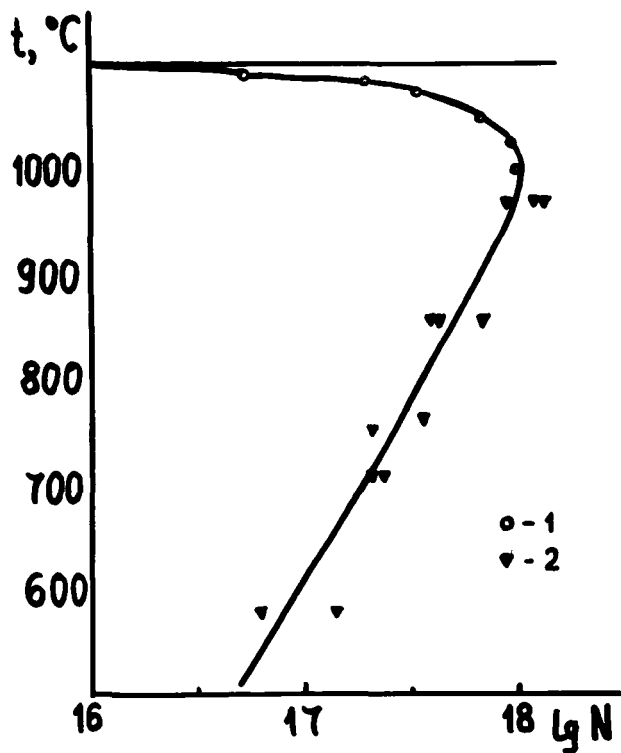


Рис. 52. Температурная зависимость растворимости золота под максимальным давлением пара кадмия. Кривая получена: 1 - из равновесного коэффициента распределения; 2 - из диффузионных кривых и полного насыщения кристаллов.

полученные из кривых диффузионного проникновения и полного растворения кристаллов, удовлетворительно совпадают. В области 600–1000°C растворимость золота увеличивается более, чем на порядок и описывается уравнением:

$$N = 6,2 \cdot 10^{20} \exp(-0,59 \text{ эв/кТ}) \text{ ат.см}^{-3} \quad (68)$$

При 700°C исследована зависимость растворимости золота от давления пара кадмия над кристаллом (рис. 52). Если такая зависимость для коэффициента диффузии золота имеет сложный вид (рис. 42) то растворимость в координатах  $\lg N - \lg P_{\text{Cd}}$  линейно увеличивается с уменьшением давления пара кадмия.

## § 26. Особенности распределения серебра в теллуриде кадмия

Опубликованные в литературе данные о влиянии серебра на электропроводность и концентрацию носителей тока в  $\text{CdTe}$  получены на кристаллах, выращенных из расплава, легированного определенным количеством примеси. При этом обычно не учитывалось, что распределение примеси вдоль слитка неравномерно, и концентрация в исследуемом кристалле заметно отличается от введенной в расплав, особенно, когда  $k \ll 1$ . Поэтому для однозначного объяснения результатов электрических измерений обязательно знание эффективного коэффициента распределения при данных условиях выращивания кристалла. В литературе имеется мало значений коэффициента распределения примесей в  $\text{CdTe}$ . В основном это работы Вандкова /17/, Иокдзавы /81/, Михайлова и др. /94, 95/.

Распределение серебра вдоль слитка после направленной кристаллизации методом Бриджмена приведено на рис. 53 и характеризуется неравномерностью.

Исходя из полученных профилей распределения (рис. 53), рассчитывали значения эффективных коэффициентов распределения по методике, описанной ранее (§ 10). На рис. 54 показана зависимость  $\lg \frac{C_x}{C_0} - \lg (1 - g)$ . Оказалось, что значения  $k_1$  и  $k_2$  различаются, причем величины  $k_2$ , рассчитанные из тангенса угла наклона прямой, принимают отрицательные значения, лишенные физического содержания.

Для выяснения причин этого явления необходимо проанализировать уравнение распределения примесей при направленной крис-

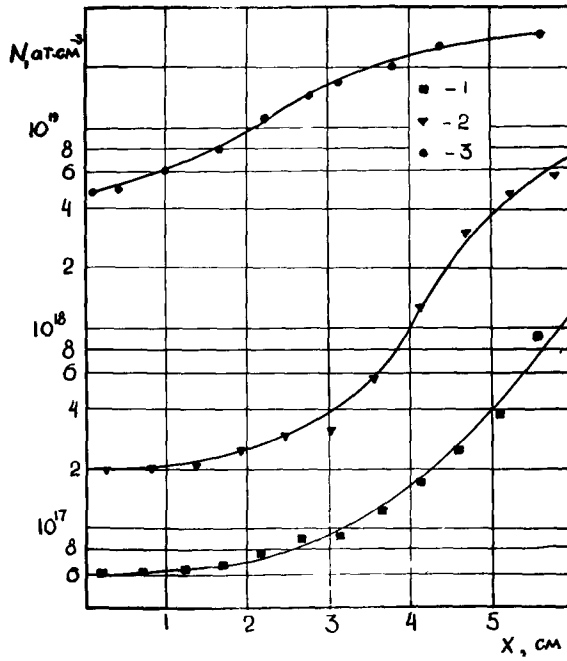


Рис.53. Распределение серебра по длине слитков CdTe при направленной кристаллизации из расплава, содержащего: 1 -  $7,27 \cdot 10^{17}$ ; 2 -  $1,65 \cdot 10^{18}$ ; 3 -  $1,44 \cdot 10^{19}$  ат.см<sup>-3</sup>

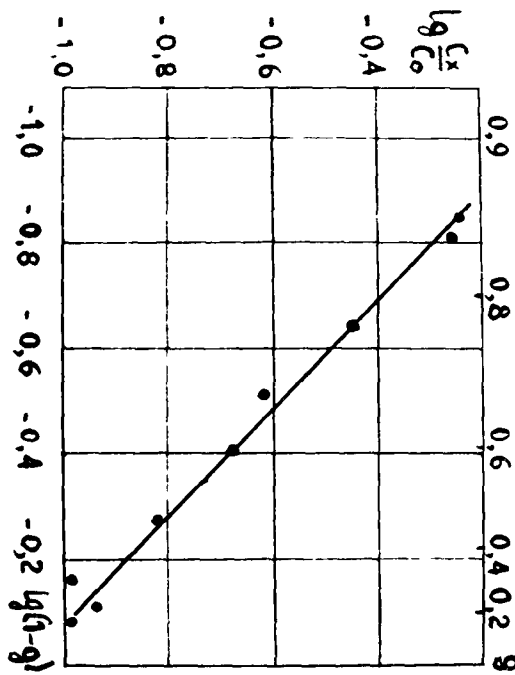


Рис.54. Концентрационное распределение серебра в координатах  $\lg C_x/C_0 - \lg(1 - q)$

тализации:

$$C_x = C_0 k_1 (1 - q)^{k_2 - 1} \quad (69)$$

Это уравнение выведено Пфанном /96/ и действительно при следующих ограничениях:

1. Незначительная диффузия в твердом состоянии при температурах, близких к температуре плавления.
2. Полная диффузия в жидкой фазе.
3. Постоянство  $k$  в процессе кристаллизации.
4. Постоянство поперечного сечения слитка.
5. Отсутствие взаимодействия расплава с паровой фазой и материалом контейнера.

Последние три допущения в наших опытах выполнялись. Влияние диффузии в жидкой фазе рассмотрено Розиным и др. /120/. Обработка экспериментальных данных по их методу показала, что невозможно использовать одинаковые значения  $k$  для кристаллов, полученных при одних и тех же скоростях вытягивания. Поэтому нами рассчитывались только значения  $k$ , путем экстраполяции прямой к значению  $\lg(1 - q) = 0$  (рис.54). Однако, сопоставление значений  $k$ , полученных для различных начальных концентраций в пределах от  $1,74 \cdot 10^{17}$  до  $1,33 \cdot 10^{19}$  ат.см<sup>-3</sup>  $\text{Ag}$ , показало, что не наблюдается какой-либо очевидной связи между значениями  $k$  и  $C_0$ . К тому же величины  $k$  весьма ненадежно воспроизводятся, отличаясь довольно большим разбросом, и колеблются в зависимости от градиента температуры вдоль слитка, длины его и других факторов в пределах от  $7 \cdot 10^{-2}$  до  $2 \cdot 10^{-1}$ , что отвечает среднему для наших условий эксперимента значению  $1 \cdot 10^{-1}$ . Можно было предположить, что невозможность точного определения коэффициента распределения

серебра и довольно высокое его усредненное значение связаны с большой скоростью диффузии атомов этой примеси в твердом теллуриде кадмия.

Поскольку процесс направленной кристаллизации при определении  $k$  длится около 50 часов, то можно принять, что диффузия играет главную роль в определении концентрации серебра в твердой фазе. В этом случае  $C_x$  в данной части слитка определяется не значением, вытекающим из реально действующей величины  $k$ , а в первую очередь коэффициентом диффузии, граничным значением растворимости, временем выдерживания слитка в печи при данной температуре.

Экспериментальная проверка этого предположения заключалась в следующем. Методом направленной кристаллизации был выращен слиток при  $C_0 = 1,44 \cdot 10^{19}$  ат. Ag/см<sup>3</sup>, после чего ампула была опущена на 50 часов в другую зону с заранее выбранным распределением температуры. При этом начальная часть слитка находилась при температуре, соответствующей максимальной растворимости серебра в теллуриде кадмия (790°C). Полученные результаты иллюстрируются рисунком 55, из которого следует, что дополнительный откиг в течение времени выращивания слитка приводит к такому распределению, которое отвечает значению  $k > 1$ , очевидно, явно несостоятельного. Из всего этого вытекает, что величины эффективного значения коэффициента распределения быстродиффундирующего серебра зависят от множества факторов и не могут служить ни характеристикой взаимодействия атомов примеси с решеткой основного материала, ни основанием для расчета распределения примеси вдоль слитка.

Равновесное значение  $k_0$  рассчитано из значений concentra-

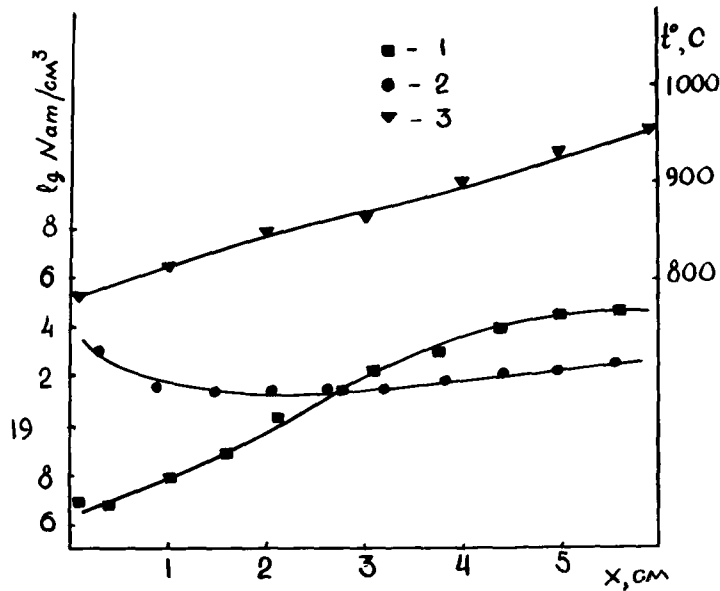


Рис.55. Влияние дополнительного отжига на распределение серебра ( $C_0 = 1,44 \cdot 10^{19}$  ат.см<sup>-3</sup>): 1 - в слитке, полученном методом Бриджмена; 2 - тот же монокристалл, дополнительно отожженный 50 часов; 3 - распределение температуры вдоль монокристалла при отжиге.

ции серебра, соответствующих ликвидусу и солидусу системы CdTe-Ag (§ 15,24) и получено величину равновесного коэффициента распределения серебра в точке плавления CdTe, равную по экстраполяции  $2,14 \cdot 10^{-3}$ , что сильно отличается от определенного прямыми экспериментами и более, чем на порядок от значений  $6,6 \cdot 10^{-2}$ , приведенного в литературе [17,94,95] и определенного без учета быстрой диффузии.

Высокая скорость диффузии дает возможность получать однородно легированные серебром монокристаллы CdTe. Для этого после выращивания монокристаллы с неравномерным распределением примеси следует поддать выравнивающему отжигу.

На рис.56 представлено распределение серебра в кристалле

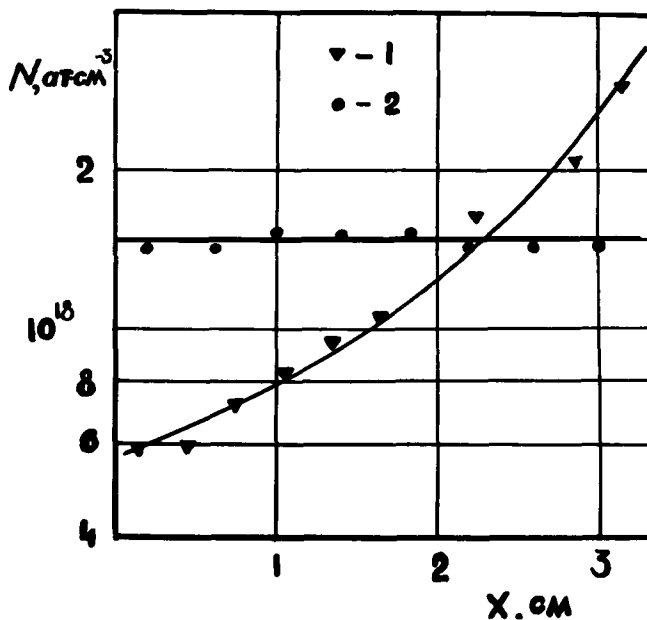


Рис. 56. Получение однородно легированных серебром монокристаллов CdTe: 1 - распределение серебра после выращивания из расплава; 2 - то же, после отжига при отсутствии температурного градиента.

теллурида кадмия непосредственно после получения из расплава (кривая 1) и после выравнивающего отжига. Отжигом неравномерно легированного кристалла быстродиффундирующей примесью в температурном поле с отсутствием градиента можно получить равномерное распределение примеси.

## § 27. Равновесные коэффициенты распределения Cu, Ag, Au

Поскольку  $k_0 = C_s / C_l$ , то при известной диаграмме состояния в области макро- и микроконцентраций значения равновесного коэффициента распределения могут быть найдены, если использовать отмеченную выше (§ 24) линейную зависимость  $\lg k_0$  от  $1/T$ :

$$\lg k_0 = A - B/T \quad (70)$$

Экстраполяцией значений  $k_0$  до температуры плавления CdTe най-



дены равновесные коэффициенты распределения в точке плавления (табл.21).

Таблица 21.

Параметры температурной зависимости  $k_0$  и значение  $k_0^*$

Примесь :	A	:	B	:	$k_0^*$
Cu :	0,30	:	2570	:	$2,60 \cdot 10^{-2}$
Ag :	-3,86	:	-1630	:	$2,14 \cdot 10^{-3}$
Au :	0,27	:	5090	:	$3,50 \cdot 10^{-4}$

## § 28. Экстракционная очистка теллурида кадмия от меди и серебра

Вследствие высокой скорости диффузии в твердой фазе, зонная очистка полупроводниковых соединений от меди и серебра затруднена /81-84/. Поскольку быстродиффундирующие примеси, содержащиеся в контейнере, загрязняют кристалл в процессе выращивания, то разработка химических методов очистки - актуальная проблема /1/.

Эвеном и Вудбери /83/ показана возможность очистки монокристаллов CdS, ZnSe и ZnTe экстракцией одним из расплавленных компонентов. Нами проведена очистка теллурида кадмия от меди и серебра.

Монокристаллы размером  $2 \times 0,5 \times 0,5 \text{ см}^3$  насыщали Cu или Ag на протяжении 10 часов при  $700^\circ\text{C}$  под давлением пара кадмия, близкого к максимальному. Мечеными атомами определена концентрация меди в исходных образцах, равная  $7,2 \cdot 10^{19} \text{ ат.см}^{-3}$ , и серебра -  $1,4 \cdot 10^{19} \text{ ат.см}^{-3}$ . Распределение серебра после диффузионного отжига характеризуется прямой (рис.57). Вблизи поверхности на глу-

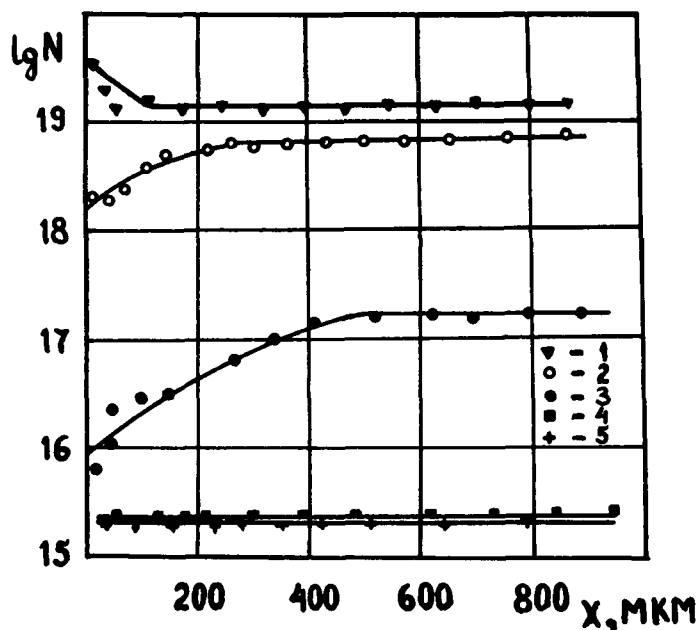


Рис. 57. Экстракция серебра из CdTe: 1 – до экстракции; 2 – после 4 мин.; 3 – после 10 мин.; 4 – после 30 часов; 5 – после 70 часов.

бине до 60 мкм наблюдается завышенное значение концентрации по сравнению с объемом, причина которого рассмотрена в § 24. После экстракции на протяжении 4 мин. проходит редиффузия примеси из кристалла, и уровень концентрации на всем участке кривой понижается (рис. 57, кривая 2). Увеличение времени экстракционного отжига понижает концентрацию примеси в образце (кривая 3). При достаточно длительном отжиге достигается постоянное значение концентрации примеси, зависящее от условий эксперимента (температуры, количества экстрагента) (кривые 4, 5). Практически при 700°C равновесие кристалл-расплав достигается после 30–40 часов и даже меньше в зависимости от толщины образцов. Аналогичные результаты получены и для образцов, насыщенных медью.

Важным вопросом экстракционной очистки является выбор оптимального количества экстрагента, которое зависит от  $k$ .

Распределение примеси между сосуществующими равновесными твердой и жидкой фазами описывается выражением:

$$k_0 = C_s / C_L \quad (71)$$

где  $k_0$  - равновесный коэффициент распределения,  $C_s$  и  $C_L$  - концентрация примеси в твердой и жидкой фазе соответственно. Для числовой характеристики эффективности очистки целесообразно ввести степень очистки ( $n$ ), которая равна отношению начальной ( $C_0$ ) и конечной ( $C_s$ ) концентраций примеси в образце, т.е.

$$n = C_0 / C_s \quad (72)$$

Уравнение материального баланса примеси до и после очистки имеет вид:

$$C_0 V_s = C_s V_s + C_L V_L \quad (73)$$

где  $V_s$  и  $V_L$  - объемы кристалла и расплава соответственно. После деления левой и правой частей уравнения (73) на  $V_L$  и  $C_s$  и подстановки в него выражений (71), (72) получим выражение

$$n = \frac{1}{k_0} \frac{V_L}{V_s} + 1 \quad (74)$$

описывающее зависимость степени очистки от равновесного коэффициента распределения и количеств твердой и жидкой фаз, взятых для экстракции. Как вытекает из уравнения (74), зависимость между степенью очистки  $n$  и отношением  $V_L / V_s$  графически представляется в виде прямой с наклоном  $1/k_0$ . Как видно из рис. 58 это экспериментально подтверждается. Некоторое отклонение от прямолинейности при малых  $V_L / V_s$  связано с плохим перемешиванием расплава при малых его количествах. Как следует из рис. 58, при  $700^\circ\text{C}$  и времени экстракции 21 час концентрация меди в кристалле может быть понижена в  $10^4$  раз по сравнению с исходной, если объем расплава взять в 20 раз больше объема кристалла.

Степень очистки  $10^4$  должна удовлетворять обычным требованиям к чистоте материала, если учесть, что загрязнение теллурида кадмия медью не превышает  $10^{16}$  ат.см $^{-3}$ .

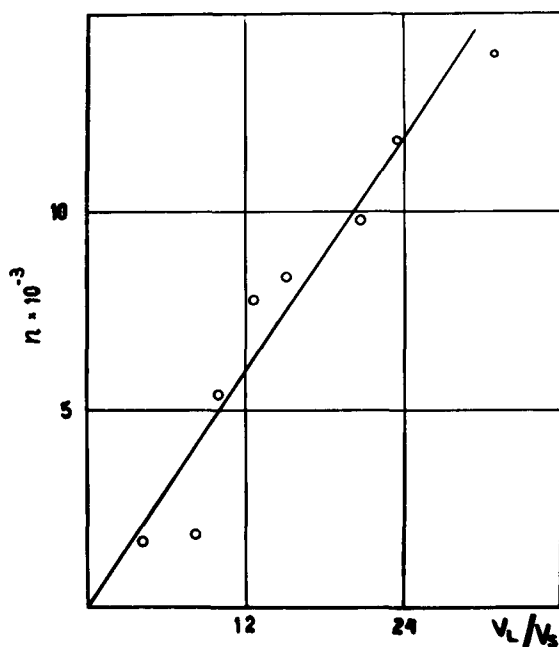


Рис. 58. Зависимость степени очистки CdTe от меди при разном количестве экстрагирующего компонента при 700 °C (время экстракции 21 час).

## § 29. Электрические свойства монокристаллов CdTe, легированных элементами подгруппы меди

Работами Нобеля показано /10/, что элементы подгруппы меди, замещая кадмий, создают однозарядные акцепторные центры с энергией активации 0,33 эв. Однако этим автором вводились примеси в концентрации меньшей, чем количество преобладающих собственных дефектов в кристалле, и принималось, что ассоциация пренебрежимо мала. В наших кристаллах содержание примеси намного (в 10–100 раз)

превышает концентрацию собственных дефектов, поэтому исследование электрических свойств таких кристаллов представляет интерес. Для установления типа проводимости измерялась термо-э.д.с., а для оценки концентрации носителей - электропроводность в области 20-200°С. Монокристаллы с нанесенной на поверхность элементарной примесью отжигались достаточное время для полного насыщения при 700°С под контролируемым давлением пара компонентов. После закалки в холодную воду избыток металла с поверхности удалялся механически и химическим травлением, и после нанесения медных контактов компенсационным методом измерялась электропроводность. При известной электропроводности, принимая в среднем значение подвижности дырок  $10 \text{ см}^2/\text{в.сек}$ , можно оценить значение концентрации носителей. Экспериментальное определение эффекта Холла затруднено в связи с неустойчивостью и постоянным изменением электрических параметров CdTe, сильно легированного элементами подгруппы меди. Это, по-видимому, связано с частичным распадом пересыщенных твердых растворов при комнатной температуре. Поэтому проведенные измерения электропроводности даже сразу после диффузионного отжига не содержат точной информации в связи с тем, что концентрация электрически активных центров, кроме других причин, может сильно понижаться за счет распада твердого раствора в период закалки. Однако, даже эти ориентировочные результаты показали, что при  $P_{\text{Cd макс.}}$ , когда в чистом CdTe наблюдается электронный тип проводимости, легированные медью и серебром кристаллы CdTe являются материалом p-, а только золотом - n-типа проводимости. Это свидетельствует о том, что элементы подгруппы меди занимают в основном вакансии в подрешетке кадмия. Экстраполяцией концент-

рации носителей в кристаллах от комнатной температуры до 700°C по известной энергии активации оценена концентрация электрически активной примеси при температуре эксперимента по формуле:

$$P = \text{const } T^{3/2} \exp \left( - \frac{\Delta E}{kT} \right) \quad (75)$$

где  $P$  - концентрация дырок,  $\Delta E$  - энергия активации акцепторного центра,  $T$  - абсолютная температура. В случае меди концентрация электрически активной примеси находится в области 1-10 % относительно общей концентрации примеси, введенной в кристалл. Для системы CdTe-Ag и CdTe-Au при малых  $P_{Cd}$  концентрации электрически активной и введенной примеси совпадают. Электрические характеристики полученных кристаллов сведены в таблице 22.

Таблица 22.

Электрические характеристики\* кристаллов, легированных  
Cu, Ag, Au.

Образец:	Условия отжига	$\phi, \text{ ом} \cdot \text{см}^{-1}$	Концентрация носителей:		Тип	Прим.
			20°C	700°C		
Cu1	$P_{Cd} \text{ макс}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{11}$	$2,0 \cdot 10^{16}$	p	= 30
Cu2	$P_{CdTe}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{17}$	p	= 20
Cu3	$P_{Te2} \text{ макс}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{14}$	$8,0 \cdot 10^{18}$	p	= 10
Ag1	$P_{Cd} \text{ макс}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$8,0 \cdot 10^{17}$	p	= 10
Ag2	$P_{CdTe}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	$1,0 \cdot 10^{19}$	p	= 8
Ag3	$P_{Te2} \text{ макс}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{15}$	$9,0 \cdot 10^{19}$	p	= 5
Au1	$P_{Cd} \text{ макс}$	2,6	$5 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{16}$		= 320
Au2	$P_{CdTe}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{18}$	p	= 20
Au3	$P_{Te2} \text{ макс}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	$8,9 \cdot 10^{18}$	p	= 10

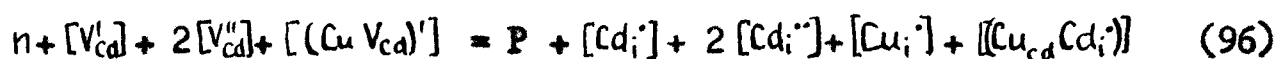
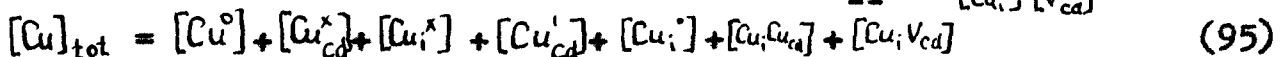
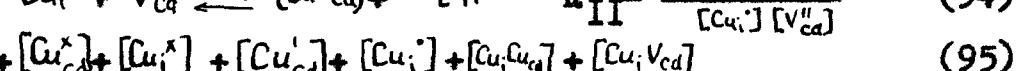
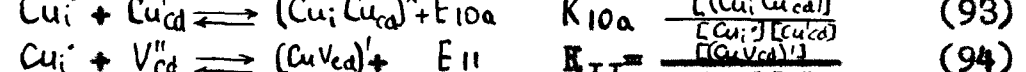
\* приведены усредненные результаты для ряда образцов.

Эти экспериментальные результаты, несмотря на их приближенный характер, дали возможность на основе проведенных исследований по растворимости, которые являются основными в настоящей ра-

боте, построить аппроксимационные диаграммы высокотемпературного равновесия дефектов и объяснить механизм растворения элементов подгруппы меди в CdTe.

§ 30. Равновесие дефектов в кристаллах CdTe, легированных Cu, Ag, Au

При построении аппроксимационных диаграмм по методике Крёгера /13/ учитывались следующие квазихимические уравнения:



Такая же система уравнений использовалась и для систем  $\text{CdTe-Ag (Au)}$  с той лишь разницей, что в уравнение материального баланса примеси не входила величина, подобная  $\text{Cu}^\circ$ , обозначающая нахождение примеси в виде кластеров, на дислокациях и других линейных или объемных несовершенствах кристаллической решетки.

Используя вышеприведенные квазихимические уравнения, были построены аппроксимационные диаграммы равновесия различных дефектов в легированном  $\text{CdTe}$  при  $700^\circ\text{C}$ .

А. Медь. Исходные предположения таковы: при малых давлениях пара кадмия (левая часть диаграммы):

а) концентрация ассоциатов  $(\text{Cu}'_{\text{Cd}} - \text{Cd}_i')^{\times}$  или  $(\text{Cu}'_{\text{Cd}} - \text{Cd}_i'')$  невелика из-за малой величины  $[\text{Cd}_i]$ . Кроме этого, если основная доля растворенной меди находилась бы связанной в этом ассоциате, то растворимость меди уменьшалась бы с ростом  $P_{\text{Cd}}$ , что противоречит эксперименту.

б) маловероятно образование ассоциата  $(\text{Cu}'_{\text{Cd}} - V_{\text{Te}}')$ , поскольку концентрация вакансий теллура незначительна.

в) более сложные ассоциаты (например, 3 и 4-х центровые), как показывает анализ системы квазихимических уравнений, быстро исчезают с ростом  $P_{\text{Cd}}$ .

Следовательно, внедрение меди в кристалле связано с образованием индивидуального центра. Таким центром может быть  $\text{Cu}'_{\text{Cd}}$  или  $\text{Cu}_i'$ . В первом случае должна наблюдаться проводимость р-типа, во втором - n-типа. Концентрации этих центров могут быть высоки. Действительно,  $[\text{Cu}'_{\text{Cd}}]$  зависит от  $[V'_{\text{Cd}}]$ , которая велика при  $P_{\text{Cd}}$  мин. С другой стороны, измерения коэффициентов диффузии меди указывают на междоузельный характер перемещения меди в ре-



сетке CdTe. Решить, какая форма внедрения меди в кристаллы предпочтительна, можно на основании результатов электрических измерений. Поскольку легированные медью образцы характеризовались дырочной проводимостью во всем интервале  $P_{Cd}$ , следует принять, что при любом  $P_{Cd}$   $[Cu_i'] < [Cu'_{cd}]$ , если энергия активации акцепторного центра  $[Cu'_{cd}]$  и донорного  $[Cu_i']$  примерно равны. Можно рассмотреть еще возможность того, что донорный уровень, создаваемый в запрещенной зоне, настолько глубокий, что при высокой температуре степень ионизации незначительна, а при комнатной температуре он практически полностью заполнен. Все же эта возможность представляется мало вероятной, так как в других полупроводниках (Ge, Si,  $A^{III}B^V$ ) междуузельная медь выступает или мелким донором, или электрически неактивна. Однако, оценка концентрации дырок (и, следовательно,  $[Cu'_{cd}]$  - центров) при экстраполяции от комнатной температуры до  $700^\circ C$  дает величину  $10^{19}$  ат.см $^{-3}$ , что на порядок ниже брутто-растворимости меди. К тому же, при увеличении  $P_{Cd}$  число  $Cu'_{cd}$  - центров будет падать (уменьшается концентрация вакансий кадмия), а общая растворимость меди не зависит от давления пара кадмия. Таким образом, преобладающей формой существования меди в кристалле не является ни центр  $Cu'_{cd}$ , ни  $Cu_i'$ . Можно предположить, что основная доля меди занимает позиции, концентрация которых велика (порядка  $10^{20}$  см $^{-3}$ ) и не зависит от отклонения в стехиометрии основного материала. Наиболее вероятным является размещение меди в виде скоплений на различных линейных и объемных дефектах решетки. Такое заключение подтверждается исследованиями легированных медью кристаллов CdTe с помощью просвечивающей инфракрасной микроскопии [121]. Показано, что медь собирается на дислокациях, декорируя их. Режим охлаждения (с печью,

на воздухе, в воде) не оказывает заметного влияния на количество меди, выделившейся на дислокациях, что связано с большой скоростью распада пересыщенного твердого раствора меди в теллуриде кадмия. К сожалению, авторами [121] не сделана попытка оценить соотношение между концентрациями меди, находящейся в твердом растворе и на дислокациях. Медь, скопления которой образуются на этих дефектах, является электрически неактивной и далее будем обозначать ее  $Cu^0$ . Отметим, что нельзя исключить того, что  $[Cu]_{tot} = [Cu^0] = [Cu_i^*]$  так как  $[Cu_i^*]$  не зависит от давления пара компонентов. По имеющимся экспериментальным данным мы не можем отличить  $Cu^0$  от  $[Cu^*]$ . Таким образом, принимаем  $[Cu]_{tot} = [Cu^0]$ . Это, конечно, не означает, что медь не занимает других позиций в решетке. Оценивая вероятность образования центров  $[Cu'_{Cd}]$  и  $[Cu_i^*]$ , следует отдать предпочтение более энергетически выгодному положению  $[Cu'_{Cd}]$ . Действительно, если принять, что медь занимает преимущественно межузельные положения, тогда имеется много свободных вакансий и вполне вероятен процесс:  $Cu_i^* + V'_{Cd} \rightleftharpoons Cu^*_{Cd}$ . Если оценивать соотношение  $[Cu^0] : [Cu'_{Cd}]$ , то совершенно очевидно, что оно не может быть меньше 10. Действительно, если бы  $[Cu'_{Cd}]$  составляла более 10-15% от  $[Cu^0]$ , то уменьшение  $[Cu'_{Cd}]$  с ростом  $P_{Cd}$  приводило бы к падению брутто-растворимости меди, чего не наблюдается. С другой стороны,  $[Cu'_{Cd}]$  не может составлять значительно больше, чем концентрация наличных вакансий кадмия. Вообще влияние примеси на равновесие собственных дефектов в бинарном полупроводнике является неопределенным и в литературе принято рассматривать обратную зависимость. Однако, если обратиться к квазихимическим уравнениям



то легко видеть, что при внедрении меди в вакансии кадмия равновесие (77) сдвигается вправо, вызывая растворение новой порции меди и т.д. Подобные соображения применимы, если рассматривать не нейтральные, а заряженные дефекты. Из этого следует, что значение  $[Cu'_Cd]$  нельзя строго ограничивать суммой  $[V'_{Cd}] + [V^{\times}_{Cd}]$  в чистом материале ( $10^{18}$  ат.см $^{-3}$  при 700°C и  $P_{Te_2}$  макс.). Из различных вариантов аппроксимационных диаграмм вытекает, что исходное значение  $[Cu'_Cd] = 10^{19}$  ат.см $^{-3}$  при  $P_{Cd}$  мин. Эта же примерно величина получается, если экстраполировать концентрацию дырок от 20°C до ситуации при 700°C с учетом значения их подвижности  $\sim 10$  см $^2$ /в.сек, что весьма вероятно при такой большой суммарной концентрации ионизированных и нейтральных примесей. Вообще необходимо рассмотреть еще один вариант использования результатов электрических измерений. Потенциально также возможно, что  $[Cu'_Cd]$  сопоставима с  $[V'_{Cd}]$  в чистом материале. Тогда в легированном  $[V'_{Cd}] \approx [Cu'_Cd]$ , а поскольку энергия активации первого из этих центров существенно ниже, чем второго, то концентрация дырок контролируется при комнатной температуре в основном  $[V'_{Cd}]$ . Так как последняя величина уменьшается с ростом  $P_{Cd}$ , то это как будто совпадает с экспериментально наблюдавшимся уменьшением дырок при увеличении  $P_{Cd}$ , хотя и имеется несовпадение по порядку концентрации дырок. Однако, эта модель кажется неправдоподобной, поскольку 1) при больших  $P_{Cd}$  должен наблюдаться р-н переход, что не подтверждается опытом, 2) для случая серебра, где, как будет показано далее,  $[Ag]_{tot} = [Ag'_Cd]$ , концентрация дырок при любом  $P_{Cd}$  выше, чем для меди, что вполне объяснимо, если принять, что  $[Ag'_Cd] > [Cu'_Cd] > [V'_{Cd}]$ . Исходя из этих предпосылок, построено около десяти

различных вариантов аппроксимационных диаграмм. После отклонения маловероятных ситуаций остался наиболее приемлемый, изображенный на рис. 59, вариант.

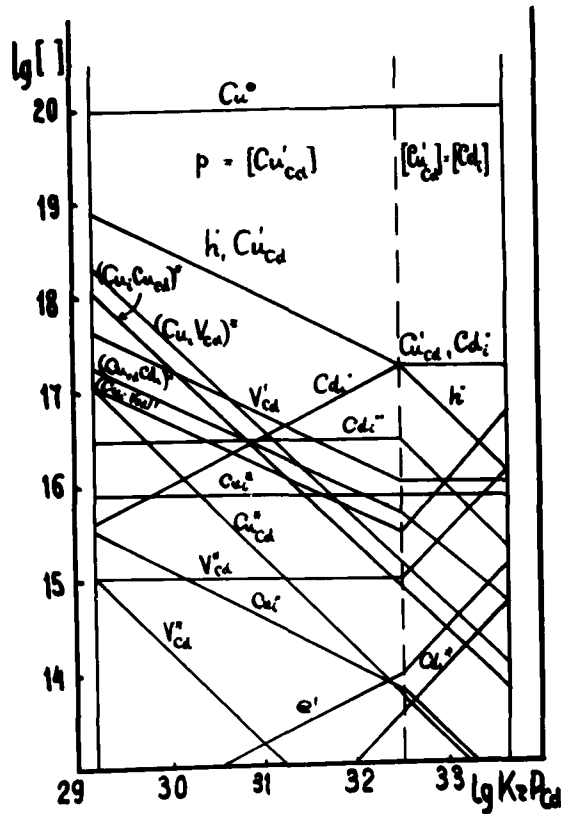


Рис. 59. Равновесие дефектов в кристаллах теллурида кадмия, легированных медью при 700°C

Как следует из диаграммы, условие первой аппроксимации  $p = [Cu'_Cd]$  предполагает значительно большую концентрацию дырок при  $P_{Cd}$  мин., чем в чистом CdTe, что ведет к существенному уменьшению концентрации электронов. При повышении  $P_{Cd}$  концентрации различных дефектов изменяются с различными наклонами, показанными на диаграмме. Всего имеются две области, при этом во всем интервале реальных значений  $P_{Cd}$  концентрация дырок не превышает концентрацию электронов и не наблюдается p-n перехода, что со-

ласуется с экспериментальными результатами.

**Б. Серебро.** Исходные предположения относительно образования ассоциатов подобны тем, которые обсуждались в случае меди. Представляется обоснованным по аналогии принять, что основным электрически активным центром является  $Ag'_{cd}$ . Поскольку брутто-растворимость серебра уменьшается при росте  $P_{Cd}$ , то следует, что  $[Ag]_{tot} \approx [Ag'_{cd}]$  или точнее,  $[Ag]_{tot} = [Ag'_{cd}] + [Ag^{\circ}]$ , где  $[Ag^{\circ}]$  составляет не более 5-10 % от  $[Ag'_{cd}]$  при  $P_{Cd}$  мин., т.е. наоборот, чем в случае меди. Поскольку из диффузионных экспериментов следует, что серебро передвигается по междоузлиям, то при построении аппроксимационной диаграммы следует учитывать присутствие центров  $Ag_i^{\circ}$ . В то же время можно предположить, что их концентрация будет существенно ниже, чем междоузельной меди, учитывая значительно больший ионный радиус серебра ( $1,13 \text{ \AA}$  против  $0,98 \text{ \AA}$  у меди).

Электропроводность образцов  $CdTe-Ag$  более, чем на I порядок выше соответствующей величины для кристаллов, содержащих медь. Соответственно и  $[Ag'_{cd}]$  должна быть на столько же выше, что приводит к значению  $[Ag'_{cd}] \approx 10^{20} \text{ ат.см}^{-3}$  в левой части диаграммы. Это согласуется с предположением  $[Ag'_{cd}] = [Ag]_{tot}$  и величиной брутто-растворимости серебра. В дальнейшем, переходя от первой области аппроксимации до второй, где  $[Ag'_{cd}] = [Cd_i^{\circ}]$ , можно увидеть, что при  $P_{Cd}$  макс. p-n переход, как и в случае меди, не наблюдается.

**В. Золото.** Как показывает эксперимент, растворимость золота, определяемая величиной  $[Au]_{tot}$ , и концентрация дырок падает при возрастании  $P_{Cd}$ . Из этого следует, что золото присутствует в кристалле  $CdTe$  преимущественно в виде электрически активного центра и можно предположить, что (по аналогии с  $Cu$ ,  $Ag$ ) им является

центр  $Au'_{Cd}$ . Анализ квазихимических реакций указывает на малую вероятность связывания значительной доли золота в ассоциаты. Из диффузионных экспериментов следует, что перемещение атомов золота по решетке происходит по узлам решетки, поэтому можно, по-видимому, пренебречь центрами  $Au_i^x$  или  $Au_i^+$ . Поскольку, по мере возрастания  $P_{Cd}$ , параллельно с уменьшением брутто-растворимости золота, наблюдается падение концентрации дырок, а затем даже  $p-n$  переход, то наиболее вероятно, что основной, создаваемый золотом центр - это  $Au'_{Cd}$  (рис.60).

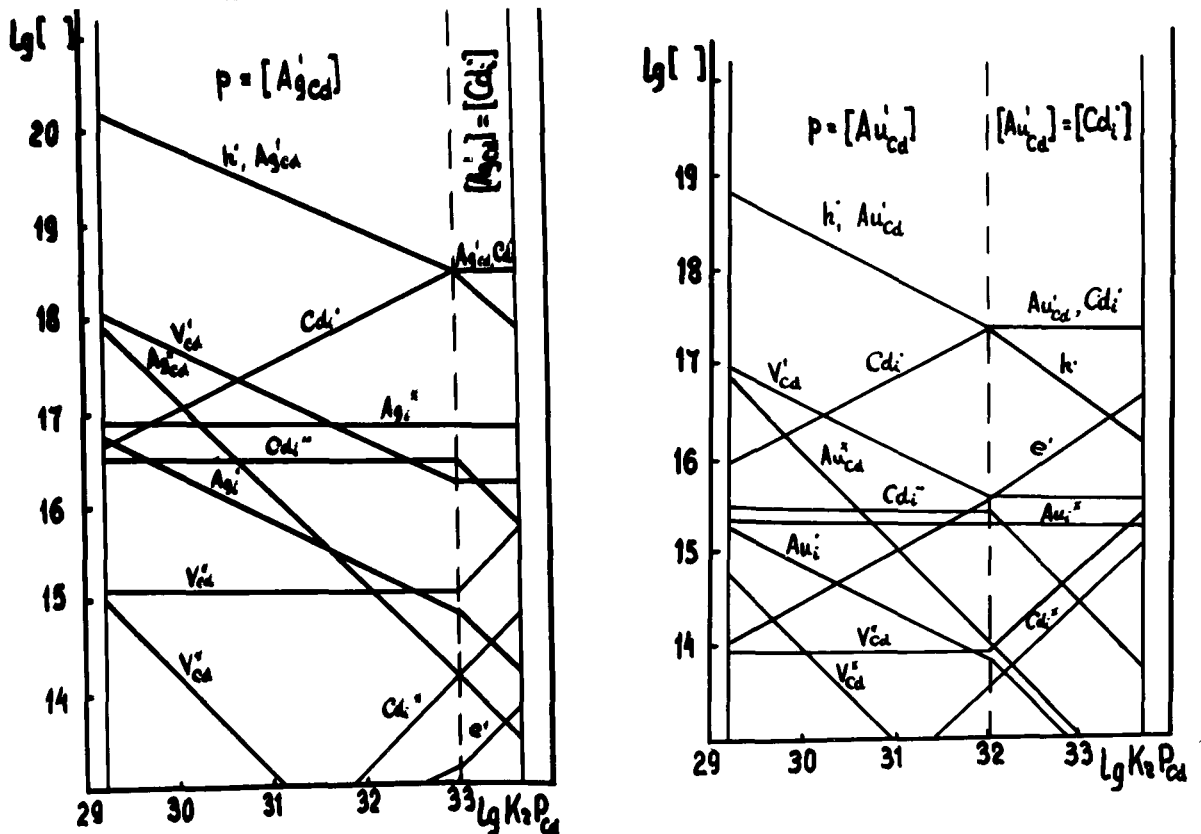


Рис.60. Равновесие дефектов в кристаллах  $CdTe$ , легированных  $Ag$  и  $Au$ , при  $700^\circ C$ .

В области  $p = [Au'_{Cd}]$ , как это видно из приводимой аппроксимационной диаграммы,  $[Au]_{tot} = [Au'_{Cd}]$ . Эта величина значительно меньше соответствующего значения для меди и серебра, что объясняет появление в последней области диаграммы  $p-n$  перехода и возникновением электронного типа проводимости в образцах, отожженных

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку в предыдущих главах приводимые результаты были достаточно подробно обсуждены, ограничимся лишь общими замечаниями и заключениями.

Если оценивать приведенные выше экспериментальные результаты с точки зрения анализа взаимодействия теллурида кадмия с медью, серебром и золотом, то легко заметить, что вырисовываются определенные корреляции.

Термодинамический (теоретический) анализ характера взаимодействия в системе CdTe-примесь не дает (по крайней мере в примененной форме) возможность однозначно судить о возможности прохождения реакции  $\text{CdTe} + \text{примесь} \rightleftharpoons \text{теллурид примеси} + \text{кадмий}$ . Если исходить из рассчитанных значений изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G_T^\circ$ , то расчет константы равновесия процесса приводит к малоправдоподобным (кроме золота) результатам, которые не подтверждаются экспериментально. Действительно, когда  $\Delta G_T^\circ$  принимает значение около  $-5$  ккал/моль, то процесс взаимодействия CdTe-примесь должен быть сдвинут сильно вправо, что наблюдается, и то лишь частично для серебра. Таким образом, термодинамическая (в своей классической форме) оценка взаимодействия с использованием значений  $\Delta G_T^\circ$  требует весьма осторожной трактовки. Как следует из приведенных экспериментальных результатов, растворимость Cu, Ag и Au невелики, чего можно было ожидать, если учесть, что металлические примеси с трудом будут растворяться в кристалле с преобладающим ковалентным характером связей. Абсолютные значе-

ния растворимости этих примесей, особенно меди и серебра, высоки, во всяком случае больше, чем это ожидалось. Если модель поведения меди в CdTe считать верной, т.е. что  $[Cu]_{tot} \approx [Cu^0]$ , а  $[Cu'_{Cd}] \approx 10^{19}$  при  $P_{Cd}$  мин., то при любых значениях  $P_{Cd}$  наблюдается зависимость  $[Ag'_{Cd}] > [Cu'_{Cd}] > [Au'_{Cd}]$ , т.е. растворимость примесей в CdTe возрастает от Ag к Cu, а затем падает к золоту. Такой результат связан, по-видимому, с тем, что серебро является непосредственным соседом кадмия, вакансии которого в CdTe оно заполняет, мало (8 %) отличааясь от него величиной атомного радиуса. Медь в меньшем числе занимает  $V'_{Cd}$  (отличие в атомных радиусах ~ 18 %), но вследствие своего маленького размера в значительном количестве занимает позиции  $Cu^0$ . Золото, хотя и характеризуется атомным радиусом, близким к серебру, кристаллохимически стоит значительно дальше от кадмия, чем Ag, что, вероятно, и обуславливает его относительно малую растворимость в CdTe. Интересно отметить, что серебро обладает наивысшей растворимостью, а разрез CdTe-Ag (в отличие от CdTe-Cu и CdTe-Au) - неквазибинарный. Из этого вытекает, что при взаимодействии  $Ag + CdTe$  образуется  $Ag_2Te$ , который кристаллохимически ближе к CdTe и поэтому растворяется в большем количестве, чем металлическое серебро. Далее необходимо отметить, что имеется определенная связь между величиной растворимости и некоторыми из исследованных термодинамических характеристик. Так, энергия смешения в системе CdTe-примесь принимает отрицательные значения (вплоть до области расслоения, где она положительна) для случая меди и серебра. В то же время в системе CdTe-Au она положительна, хотя расслоение в жидком состоянии и не наблюдается. Логично предположить, что характер взаимодействия между одноименными и разноименными частицами, определяющий



знак и величину энергии смешения, в значительной мере предопределяет и характер взаимодействия матрица-примесь в твердом состоянии, т.е. величину растворимости легирующего элемента. Можно предположить, что положительные значения энергии смешения вдоль всей линии первичного выделения CdTe из расплава CdTe- Au обуславливают своеобразное "расслаивание" в твердых растворах, и растворимость уменьшается.

При сопоставлении величин растворимости Cu, Ag и Au при 700°C со знаком энергии смешения выясняется еще одна интересная корреляция. Если  $F_i^e < 0$  (Cu, Ag), то концентрация центров  $Cu'_{Cd}$  и  $Ag'_{Cd}$  намного больше  $[V'_{Cd}]$  при этой температуре в чистом CdTe. Если же  $F_i^e > 0$  (Au), то  $[Au'_{Cd}] \approx [V'_{Cd}]$  для нелегированного материала. Трудно настаивать на однозначности такой связи, поскольку указанные совпадения могут оказаться обусловленными иной причиной, поэтому требуется изучение поведения других примесей.

Если рассматривать связь между положением примеси в периодической системе и коэффициентом распределения, то  $k_o^*$  уменьшается от Cu к Au. Поскольку в случае меди для расчета  $k_o^*$  использовались значения  $[Cu]_{tot} = [Cu^o] + [Cu'_{Cd}]$ , то естественно, что значение  $k_o^*$  велико. Это понятно, если учесть маленький атомный радиус меди и преимущественное расположение меди не в узлах подрешетки кадмия, а в междоузлиях и т.д. Таковы причины, почему по растворимости в узлах имеем ряд  $Ag > Cu > Au$ , а по величине  $k_o^*$  - ряд Cu, Ag, Au.

Наконец, необходимо указать, что полученные результаты в целом являются подтверждением вытекающего из работ Крёгера тезиса о влиянии отклонения от стехиометрии на растворимость примеси в бинарном дефектном кристалле. Тезис гласит, что если атом при-

примеси занимает в кристалле АВ позиции в подрешетке А, то, независимо от донорной или акцепторной активности примеси, ее растворимость будет уменьшаться при увеличении давления пара компонента А. Как видно из приведенных аппроксимационных диаграмм, действительно концентрации меди, серебра и золота, замещающих атомы кадмия в решетке  $\text{CdTe}$ , уменьшаются при увеличении давления пара кадмия.

## В Н В О Д Н

1. Методами классического физико-химического анализа (дифференциально-термический, рентгенофазовый, металлографический) исследованы политермические разрезы  $\text{CdTe}-\text{Cu}$  ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ). С использованием дополнительных данных по ряду разрезов тройных систем  $\text{Cd}-\text{Te}-\text{Cu}$  ( $\text{Ag}$ ) установлено, что сечения  $\text{CdTe}-\text{Cu}$  и  $\text{CdTe}-\text{Au}$  квазибинарные, а  $\text{CdTe}-\text{Ag}$  - неквазибинарный разрез соответствующих тройных систем.

2. Результаты термодинамической оценки характера взаимодействия компонентов качественно совпадают с экспериментальными данными для систем  $\text{CdTe}-\text{Ag}$  и  $\text{CdTe}-\text{Au}$  и не совпадают в случае  $\text{CdTe}-\text{Cu}$ .

3. Изучение процессов диффузии  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  в  $\text{CdTe}$ , как функции температуры и отклонения от стехиометрии, указывает на междоузельный характер перемещения атомов меди и серебра в решетке и на вакансионный механизм в случае золота.

4. Высокая скорость диффузии дает возможность получать однородно легированные медью, серебром и золотом монокристаллы путем их отжига в равномерном температурном поле.

5. Вследствие высокой скорости диффузии, зонная очистка CdTe от элементов подгруппы меди неэффективна, однако весьма результативна очистка экстракцией расплавом кадмия, насыщенном теллуридом кадмия.

6. Из построенных с применением метода меченых атомов кривых солидуса следует, что растворимость Cu, Ag и Au в CdTe ретроградно изменяется с температурой и под максимальным давлением пара кадмия составляет для меди  $1 \cdot 10^{20}$  при  $700^\circ\text{C}$ , для серебра  $3,4 \cdot 10^{19}$  и для золота  $1 \cdot 10^{18}$  при  $1000^\circ\text{C}$ .

7. Отклонение от стехиометрии в кристаллах CdTe не влияет на растворимость меди, что связано с особенностями внедрения этой примеси в решетку теллурида кадмия в электрически неактивной форме ( $\text{Cu}^\circ$ ).

8. Увеличение давления пара кадмия приводит к существенному уменьшению растворимости серебра и золота в CdTe при  $700^\circ\text{C}$ , что объясняется механизмом внедрения этих примесей в виде центров  $\text{Ag}'_{\text{Cd}}$  и  $\text{Au}'_{\text{Cd}}$ .

9. Равновесные коэффициенты распределения, полученные экстраполяцией до температуры плавления CdTe коэффициентов распределения, рассчитанных из кривых ликвидуса и солидуса, равны  $2,57 \cdot 10^{-2}$ ;  $2,14 \cdot 10^{-3}$  и  $3,20 \cdot 10^{-4}$  для меди, серебра и золота соответственно, т.е. уменьшаются по мере возрастания массы и радиуса атома примеси.

10. Построенные на основании системы квазихимических уравнений аппроксимационные диаграммы высокотемпературных равновесий в кристаллах CdTe, легированных медью, серебром и золотом, находятся в согласии с результатами измерений диффузионных и электрических характеристик легированных кристаллов. Из этих моделей вытекает, что основная доля меди находится в электрически неактивном состоянии, предположительно в скоплениях на дислокациях решетки. Элементы

подгруппы меди выступают в основном в виде акцепторов, занимая при этом вакансии кадмия.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н.А.Абрикосов, И. неорган. материалы, I, II (1965)
2. Е.Н.Аркадьева, О.А. Матвеев, С.М.Ривкин, Ю.В.Рудь, ИТФ, 36, II46 (1966)
3. W.Giriat, Postepy fizyki, 23, 329 (1973)
4. D.A. Cusano, Solid State Elektron., 6, 217 (1963)
5. Н.Г.Басов, Ю.М.Попов, УТП, I, 1593 (1967)
6. Физика и химия соединений  $Al^{III}$ , пер. с англ. под ред. С.А.Медведева, Изд. "Мир", М., 1970, глава 2,4.
7. В.В.Слынько, Е.С.Никончук, В.В.Матлак, Приборы и техника эксперимента, 3, 203 (1969)
8. J. J. Loferski, J. Appl. Phys., 27, 777 (1956)
9. В.Я.Аносов, С.А.Погодин, "Основные начала физико-химического анализа", М., 1947.
10. I4, 361 (1959); I4, 430 (1959)
11. D. de Nobel, Philips Res. Rep's, 23, 939 (1962)
12. М. R. Lorenz, J. Phys. Chem. Solids 8, 1905 (1972)
13. А.С.Томсон, А.А.Давидов, С.И.Григорович, И. Неорган. материалы, 8, 1905 (1972)
13. Ф.Крегер, Химия несовершенных кристаллов, пер. с англ. под ред. О.М.Полторака, Изд. "Мир", М., 1969, главы 2, 10-16.
14. Н.Х.Абрикосов, В.Ф.Банкина, Л.В.Порецкая, Е.В.Скуднова, Л.Е.Шелимова. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства, Изд. "Наука", М., 1967, стр.16

15. А.Н.Несмеянов, Давление пара химических элементов, Изд.АН ССР М., 1961.
16. P.Goldfinger, M. Jeunehomme, Trans. Faraday Soc. 59, 2851 (1963)
17. А.В.Вандков, Труды МИСИС, 52, 244 (1968)
18. Д.М.Иванов, А.В.Вандков, Сб. "Халькогениды цинка, кадмия и ртути", 73 "Металлургия", М., 1973, стр.47
19. R.F.Brebrick, A.J.Strauss, J. Phys. Chem. Solids, 25, 1444 (1964)
20. А.В.Вандков, А.А.Давыдов, А.С.Томсон, ИФХ, 43, 2364 (1969)
21. Д.В.Рудь, К.В.Санин, И.Неорган. материалы, 9, 361 (1973)
22. А.А.Абрамов, В.С.Вавилов, Л.К.Водопьянов, ФТП, 4, 270 (1970)
23. R.C.Wheelan, D.Shay. Phys. Stat. Solidi, 29, 145 (1968)
24. Д.В.Рудь, К.В.Санин, ФТП, 5, 284 (1971).
25. F.T.J.Smits, Metallurgical Transaktions, I, 617 (1970)
26. K.Zanio, J. Appl. Phys., 41, 1935 (1970).
27. K.Zanio, J. Appl. Phys. Lett. 15, 260 (1969)
28. Г.В.Дубровский, ФТТ, 3, 1305 (1961).
29. Н.В.Агринская, Е.Н.Аркадьева, О.А.Матвеев, ФТП, 4, 370 (1970)
30. О.А.Матвеев, С.В.Прокофьев, Д.В.Рудь, К.В.Санин, И. Неорган материалы, 7, 324 (1971).
31. Б.М.Вул, В.А.Чапнин. Сб. "Теллурид кадмия", Изд. "Наука", М. 1968, стр.32.
32. M.R.Lorenz, B.Segall, Phys. Letters, 7, 18 (1963)
33. В.А.Чапнин, ФТП, 2, 258 (1968).
34. B.Segall, M.R.Lorenz, B.E.Halsted, Phys. Rev., 129, 2741 (1963)
35. Н.В.Агринская, Е.Н.Аркадьева, О.А.Матвеев, Д.В.Рудь, ФТП, 2, 932 (1968).
36. M.R.Lorenz, H.H.Woodbury, Phys Rev. Letters, 10, 215 (1963)
37. M.R.Lorenz, B.Segall, H.H.Woodbury, Phys. Rev., A134, 751 (1964)
38. С.А.Медведев, С.Н.Максимовский, К.В.Киселева, Д.В.Клевков, Н.Н.Сентюрина, И.Неорган. материалы, 9, 356 (1973).

39. С.А.Медведев, С.Н.Максимовский, Н.Н.Сентюрина, Т.А.Иванов, И.Неорган. материалы, 6, 1081 (1970).
40. С.А.Медведев, Л.В.Клевков, К.В.Киселева, Н.Н.Сентюрина, И. Неорган. материалы, 8, 1210 (1972).
41. R. C. Whelan, P. Shaw, 2-6 Semiconductors Compounds, Inter. Conf. Brown Univ. 451, 1967.
42. M. Borzenberger, D. A. Stevenson, J. Phys. Chem. Sol., 29, 1277 (1968)
43. В.І.Грицив, О.Е.Панчук, І.Е.Панчук, П.І.Фейчук, Л.П.Щербак, Матеріали конференції молодих вчених, Тези, Чернівці, 1970.
44. Е.С.Никоненко, В.В.Матлак, Р.Д.Іванчук, А.В.Савицький, Фізична електроніка, 3, 8 (1970).
45. В.Н.Романенко, Д.В.Рудь, К.В.Санин, Изв. вузов, Физика, 9, 150 (1972).
46. J. Bloem, P. A. Kroger, Z. Phys. Chem, 7, 1 (1956).
47. H. H. Woodbury, R. B. Hall, Phys. Rev. A134, 492 (1964).
48. R. G. Thomas, E. A. Sadowski, J. Phys. Chem. Sol., 25, 395 (1964)
49. Д.В.Рудь, К.В.Санин, Сб. "Проблемы физики соединений А<sup>IV</sup>В<sup>VI</sup>", Материалы, III Всесоюзного совещания, Вильнюс, 1972, т.І, стр.265.
50. Д.В.Рудь, К.В.Санин, ФТП, 6, 747 (1972).
51. Д.В.Рудь, К.В.Санин, И. Неорган. материалы, 9, 361 (1973).
52. C. S. Fuller, J. Ditzemberger, J. Appl. Phys. 28, 40 (1957).
53. .Kordos, Phys. Stat. Sol. 22, K 59 (1967).
54. Г.В.Бокий, Кристаллохимия, Изд. МГУ, М., 1960, стр.219.
55. В.М.Вул, В.А.Чапнин, Сб. "Теллурид кадмия", Изд. "Наука", М., 1968, стр.32.
56. H. Tai, S. Hori, Nippon Kinzoku Gakk. 34, 843 (1970).
57. Э.Н.Хабаров, И.Неорган. материалы, 2, 1141 (1966).
58. Н.А.Горюнова, Химия алмазоподобных полупроводников, Изд. ЛГУ, Л., 1963, стр.132.

59. В.М.Глазов, В.С.Земсков, Физико-химические основы легирования полупроводников, Изд. "Наука", М., 1967, глава 2.
60. И.П.Молодян, С.Н.Радацян, Изв. АН СССР, Физика, 28, 1017 (1964).
61. H. Reiss, C. S. Fuller, P. J. Morin, The Bell System Technical Journal 35, 535 (1956).
62. P. B. Hall, H. H. Woodbury, J. Appl. Phys., 39, 5361 (1968).
63. E. Nehauer, Phys. Stat Solidi, 29, 269 (1968).
64. C. D. Thurmond, J. D. Struthers, J. Phys. Chem., 57, 831 (1953).
65. О.Б.Панчук, И.Б.Панчук, Д.П.Белоцкий, В.И.Грицкий, В.Н.Томаник, И.Н.Антипов, Реферативная информация, вып. 14, К., 1973, стр. 51.
66. О.Б.Панчук, И.Б.Панчук, Д.П.Белоцкий, В.И.Грицкий, К.Неорган. материалы, 10, 980 (1974).
67. М.Хансен, К.Андерко, Структуры двойных сплавов, Металлургиздат, М., 1962, т. I, 2.
68. Д.М.Чидиков, В.П.Счастливиц, Теллур и теллуриды, Изд. "Наука" М., 1966, глава 10.
69. Д.М.Чидиков, Кадмий, Изд. "Наука", М., 1967, изд. 2, глава 2.
70. W. Hume-Rothery, G. Lewin, P. Reynolds, Proc. Roy. Soc. A 157, 167 (1936).
71. A. Seeger, K. Chik, Phys. Stat. Sol. 29, 445 (1968).
72. Б.И.Болтакс, Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках, Изд. "Наука", Л., 1972.
73. P. Frank, D. Turnbull, Phys. Rev. 57, 1191 (1961).
74. P. van der Maessen, J. Brenkman, J. Electrochemical Society, 102, 229 (1955).
75. K. Wolfstirn, C. Fuller, J. Phys. Chem. Solids, 7, 141 (1958).
76. A. G. Tweet, Phys. Rev., 106, 221 (1957).
77. С.И.Рембеза, Автореферат канд. дисс., Л., 1968.
78. А.И.Блашке, Н.И.Бурдиян, Т.Д.Джафаров, ФТТ, 15, 1508 (1973).

79. I. Teramoto, S. Takayanagi, J. Phys. Soc. Japan 17, 1137 (1962).
80. I. Teramoto, Nat. Techn. Rept., 10, 461 (1964).
81. M. Jokodzawa, I. Teramoto, Nat., Techn. Rept., 8, 428 (1962).
82. K. Mizuma, O. Mikami, K. Ono, Y. Kamiya Electr. Commun. Lab. Techn. J., 10, 895 (1962).
83. M. Aven, H. H. Woodbury, Appl. Phys. Letters, 1, 53 (1962).
84. Е.С.Никонюк, А.В.Савицкий, В.І.ВицІв, Р.М.Феш, О.Е.Панчук, Український фізичний журнал, 19, 1911 (1974),
85. D. A. Jenny, R. Bube. Phys. Rev., 96, 1190 (1954).
86. T. Ichimiya, T. Niimi, K. Mizuma, O. Mikami, J. Kamiya, K. Ono, Solid State Physics, 2, 845 (1960).
87. M. Popova, P. Polivka, Czech. J. Phys., 23B, 110 (1973).
88. H. H. Woodbury, M. Aven, J. Appl. Phys., 39, 5485 (1968)
89. В.Н.Романенко, Ю.В.Рудь, К.В.Санин, Ж.Неорган.материалы, 9, 231 (1973).
90. H. Mann, G. Linker, O. Meyer, Solid State Commun., 11, 475 (1972).
91. О.Э.Панчук, В.И.Грицив, Д.П.Белоцкий, Изв. АН СССР, Ж.Неорган. материалы (в печати).
92. K. Čermak, Českoslov. časop. fys., A12, 84 (1962).
93. K. Čermak, Spor. věd. práci vys školy chem-techn., Pardubice. 269 (1965).
94. В.А.Михайлов, В.В.Голубцов, Б.С.Красулина, Сб."Халькогениды цинка, кадмия и ртути", Изд. "Металлургия", М., 1973, стр.36
95. В.А.Михайлов, С.С.Тихонов, И.Б.Ссменова, Б.С.Красулина, Там же, стр.39.
96. В.Пфани, Зонная плавка", Изд. "Мир", изд. II, М, 1970, стр.24
97. О.А.Матвеев, С.В.Прокофьев, Ю.В.Рудь, Ж.Неорган. материалы, 5, 1175 (1969).
98. Руководство по препаративной химии неорганической химии, под ред. Г.Брауера, Изд. ИЛ., М., 1956, глава 2, § 19.



99. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ., М., 1954.
100. У. Д. Верятин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев, В. И. Тарасов, Б. Д. Рогозин, И. В. Коробов, Термодинамические свойства неорганических веществ, Справ. под. ред. А. П. Зефирова, Атомиздат, М., 1965.
101. В. А. Киреев, Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, Изд. "Химия", М., 1970.
102. К. Вагнер, Термодинамика сплавов, Металлургиздат, М., 1957.
103. C. D. Thurmond, W. Kowalchik, Bell. Syst. Techn. J., 39, 196 (1960)
104. В. Т. Барчук, П. Г. Дубовой, Укр. хим. ж., 42, 94 (1975).
105. Г. П. Кушта, Рентгенография металлов, Львів, 1959, стор. 141
106. M. Inoue, I. Teramoto, S. Takayanagi, J. Appl. 33, 2578 (1962).
107. *Galvanotechnik*, Leipzig, b. I, 886.
108. Л. А. Сысоев, А. Я. Гельман, А. Д. Ковалева, Н. Г. Кравченко, *Неорган. материалы*, 5, 2208 (1969).
109. С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр, Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе, М., 1960.
110. В. Н. Вигдорович, Ю. П. Адлер, В. В. Тарычев, Изв. вузов, Цветная металлургия, 3, 108 (1961).
111. Руководство к практическим занятиям по радиохимии, под ред. А. Н. Несмеянова, Изд. "Химия", М., 1968, стр. 667.
112. О. Э. Панчук, И. Э. Панчук, Д. П. Белоцкий, В. И. Грицив, *Неорган. материалы*, 10, 1892 (1974).
113. Г. А. Юрлова, Т. М. Касаткина, С. Г. Цаллагов, *Неорган. материалы*, 9, 764 (1973).
114. В. М. Глазов, А. Н. Крестовников, В. А. Нагиев, Ф. Р. Рзаев, *Неорган. материалы*, 9, 1883 (1973).
115. Э. В. Уфимцева, В. Н. Вигдорович, О. В. Пелевин, *Неорган. материалы*, 9, 587 (1973).
116. C. Wert, C. Zener, Phys. Rev., 76, 1169 (1949).
117. Ю. Х. Векилов, А. П. Русаков, ФТТ, 13, 1157 (1971).
118. А. Я. Губенко, Ю. П. Шмелев, *Неорган. материалы*, 7, 731 (1971).

119. Я.А.Угай, И.В.Кириченко, К.Р.Курбанов, З.И.Шкадова, Г.Н.Махонина, И. Неорган. материалы, 9, 311 (1973).
120. К.М.Розин, О.Л.Крейнин, М.П.Шаскольская, Сб. "Физико-химические основы кристаллизационных процессов глубокой очистки металлов", Изд. "Наука", М., 1970, стр.80.
121. Р.П.Бароненкова, Н.А.Красноярова, Г.В.Инденбаум, Кристаллография, 16, 831 (1971).