

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ У С С Р

ЧЕРНОВИЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ГРЫЦИВ Василий Иванович

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА  
В ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ

(02.00.01 — неорганическая химия)

Диссертация написана на русском языке

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Черновцы — 1975

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Черновицкого госуниверситета и в Черновицком отделении Института полупроводников АН УССР.

Научные руководители - доктор химических наук, профессор  
Д.Н. БЕЛОЖИЙ;  
кандидат химических наук, доцент  
О.Э. ПАНЧУК;

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
И.Б. МИЗЕЦКАЯ;  
кандидат физико-математических наук  
В.В. МАТЛАК

Ведущее учреждение: Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, кафедра неорганической химии.

Автореферат разослан "10" февраля 1975 г.

Защита диссертации состоится "14" марта 1975 г.  
на заседании Ученого Совета химического факультета Черновицкого  
госуниверситета (г. Черновцы, ул. Коцюбинского, 2).

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу:  
274012, г. Черновцы, ул. Коцюбинского, 2, Ученому Секретарю.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке  
Черновицкого госуниверситета (г. Черновцы, ул. Меси Украины, 23)

Ученый Секретарь Совета

(А.М. ИВАНОВ)

Актуальность проблемы. В настоящее время интенсивно изучаются полупроводниковые соединения типа  $A^{II}B^{VI}$  и, в частности,  $CdTe$ . Теллурид кадмия используется для создания многих полупроводниковых приборов: счетчиков элементарных частиц, фотоэлементов, квантовых генераторов. Медь, серебро, золото - важные легирующие примеси в  $CdTe$ , поскольку они выступают в роли активаторов флуоресценции, служат материалом для создания омических контактов. Однако в литературе имеются лишь отрывочные сведения о взаимодействии в системе  $CdTe$ -примесь, отсутствуют значения растворимости, коэффициентов распределения и диффузии этих добавок в зависимости от температуры и отклонения от стехиометрического состава, не исследованы фазовые диаграммы состояния, что затрудняет всестороннее использование  $CdTe$  и установление общих закономерностей поведения примесей в зависимости от положения элементов в периодической системе Д.И. Менделеева.

Цель работы. I. Методами физико-химического анализа (дифференциально-термическим, рентгенофазовым, металлографическим) исследовать характер взаимодействия между медью, серебром, золотом и теллуридом кадмия, 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 элементов подгруппы меди при легировании теллурида кадмия.

3. На основании полученных данных провести термодинамический анализ взаимодействия в системе CdTe-примесь и построить модель внедрения исследуемых примесей в кристалл.

Научная новизна. Сочетанием методов классического физико-химического и радиометодного анализов в работе исследован характер взаимодействия в системах CdTe-Cu (Ag, Au), что дало возможность ответить на ряд вопросов химии полупроводников. Найдены общие закономерности изменения растворимости, коэффициентов диффузии и распределения примесей в зависимости от температуры и стехиометрического состава исходного материала. Построена модель внедрения меди, серебра и золота в решетку теллурида кадмия. Основная часть экспериментального материала является оригинальной.

Практическая ценность. Полученные результаты нашли практическое применение в технологии: разработан эффективный метод очистки теллурида кадмия от примесей меди и серебра экстракцией расплавом одного из компонентов, найдены оптимальные условия процесса. Показана возможность получения однородно легированных медью и серебром кристаллов путем диффузионного насыщения.

Объем работы. Работа изложена на 146 стр. машинописного текста и состоит из введения, шести глав, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, включающего 121 наименование работ отечественных и зарубежных авторов. К работе приложено 22 таблицы и 60 рисунков.

Литературная часть посвящена обзору экспериментальных результатов по исследованию разупорядочения в теллуриде кадмия. Рассмотрена Р-Т-Х диаграмма CdTe, особое внимание уделено отклонению от стехиометрического состава, обусловленное собственными дефектами кристалла, а также их влиянием на растворимость примесей.

В диссертации содержится краткий обзор имеющихся в литературе данных о диаграммах состояния на основе кадмия, теллура и элементов подгруппы меди. Поскольку медь, серебро и золото проявляют некоторые общие закономерности поведения в элементарных и бинарных полупроводниках, то кратко обобщены литературные результаты. Показано, что элементы I-я побочной подгруппы периодической системы Д.И. Менделеева мало исследованы в теллуриде кадмия. Отсутствуют значения растворимости (за исключением меди в области 97 - 390°C) коэффициентов диффузии (известны значения коэффициента диффузии меди в области низких температур и золота под давлением инертного газа), совсем не исследованы диаграммы состояния, что затрудняет получение монокристаллов с желаемыми свойствами и практическое их применение.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Методика работы.

Получение исходных материалов и сплавов. Синтез CdTe проводился сплавлением кадмия и теллура марки "ОСЧ", взятых в стехиометрических соотношениях с точностью до 0,0002 г. После загрузки компонентов ампулы откачивались до остаточного давления

$10^{-3}$  -  $10^{-4}$  мм рт.ст. и отплавлялись. Монокристаллы  $\text{CdTe}$  выращивались методом Бриджмена со скоростью 3 мм/час. Выборочными опытами установлено, что величины растворимости, диффузии, коэффициента распределения не зависят от величины 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 образцы отжигали в двойных отплавляемых ампулах (остаточное давление в обеих ампулах  $10^{-5}$  мм рт.ст.), было найдено, что такая методика не влияет на значение растворимости примеси в кристалле  $\text{CdTe}$ .

Состав полученных монокристаллов контролировался измерениями электропроводности при комнатной температуре, а также спектральным анализом. Монокристаллы характеризовались р-типом проводимости ( $\sigma = 10^{-3}$  -  $10^{-6}$  ом $^{-1}$ см $^{-1}$ ;  $\mu = 30$ - $60$  см $^2$ /в.сек). Спектральным анализом найдено, что в кристалле обнаруживается только кремний. Структурное несовершенство контролировалось подсчетом ямок травления. В монокристаллах содержалось  $10^5$ - $10^6$  см $^{-2}$  дислокаций. Полукристаллические части слитков использовались для получения сплавов макросистем.

Теллуриды меди, серебра и золота для исследования макродиаграмм состояния синтезировались сплавлением металлов марки "ЧДА" с соответствующим количеством теллура "ОСЧ". Сплавы охлаждались до комнатной температуры в режиме выключенной печи.

Образцы систем готовились сплавлением навесок в 5-10 г при температуре ориентировочно на  $50$ - $70^\circ$  выше температуры ликвидуса, выдерживались 20 часов и охлаждались со скоростью  $30$ - $60^\circ\text{C}/\text{час}$  до

температуры солидуса. Для установления режимов синтеза предварительно выборочно снимались кривые нагревания. Для достижения состояния равновесия сплавы отжигались 600-1000 часов при температуре на  $50^{\circ}$  ниже точки появления жидкой фазы. Контроль степени гомогенизации проводился выборочной проверкой микроструктуры; равновесие считалось установленным, если микроструктура отожженного 600 часов сплава не изменялась после добавочного 400-часового отжига.

Дифференциально-термический анализ проводился на установке, состоящей из двух спаренных потенциометров ЗПП-09 м2. Как эталон использовался графит. Навески сплавов нагревались или охлаждались со скоростью 3-8 град/мин в печи сопротивления. Температура измерялась отожженными X-A термопарами, калиброванными по  $\text{In}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Точность определения температуры тепловых эффектов не ниже  $\pm 0,5\%$ . Проводилась запись кривых нагревания и охлаждения.

Фазовый состав отожженных сплавов исследовался на рентгеновской установке УРС-70 в камерах РКД-57 в медном излучении. Рентгенограммы фотометрировались на ИФ-4. В некоторых случаях итрих-рентгенограммы строили, измеряя линейкой расстояние между рефлексами с последующей визуальной оценкой их интенсивности по пятибалльной шкале.

Микротвердость и микроструктура. Микротвердость измерялась на ПМТ-3 с ручным нагружением (масса 20 г). Для каждой фазы образца проводили по 30-50 измерений, и после отбрасывания случайных результатов значения микротвердости усредняли. Перед началом измерений для устранения механических повреждений приповерхностного слоя шлифы отжигались. Микроструктура изучалась на металломикро-

скопе МН-6. Ввиду контраста отдельных фазовых полей травление не применялось.

Исследование диффузии, распределения, а также растворимости примесей проводилось радиометрическим анализом с использованием радиоактивных изотопов.

Диффузия изучалась методом снятия слоев. Поверхность кристалла перед нанесением изотопа шлифовалась абразивной бумагой с различной величиной зерна, полировалась на фетре и тщательно отмывалась от загрязнения спиртом и ацетоном. Плоско-параллельность проверялась на вертикальном оптиметре ИХВ и была не хуже  $\pm 1$  мк. Слой металла наносился только на те грани кристалла, через которые происходила диффузия. Медь наносилась контактным выделением идином из подкисленного раствора  $\text{CuSO}_4$ ; серебро - электролитически из роданистых ванн слоем толщиной 3 мк. Золото выделялось при контакте  $\text{HAuCl}_4$  с  $\text{CdTe}$ . Получаемые на поверхности при этом слои достаточно толсты для обеспечения диффузии из постоянного источника.

Диффузионные отклики проводились в горизонтальных двухзонных печах. Температура поддерживалась стабилизированными источниками напряжения или электронными терморегуляторами. Точность поддержания температуры составляла  $\sim 0,5\%$  от заданной. Давление пара летучего компонента задавалось температурой резервуара с жидким кадмием или теллуrom, взятыми в избытке, и определялось Р-Т-Х диаграммой  $\text{CdTe}$ . Для получения монокристаллов с необходимым отклонением от стехиометрического состава, устранения градиента концентрации собственных дефектов и для получения гомогенно-



го материала их предварительно отжигали без нанесенной примеси. Слои толщиной 2-10 мк снимались притирой Родкина на абразивной бумаге М-20, М-28 и оклеивались папиросной бумагой. Активности слоев измерялись счетчиком ИС-4 или детектором NaJ (Tl) с использованием пересчетных приборов ПП-16; ПС-10000; ПС-100; ВА-С -120. В выбранных условиях эксперимента коэффициент диффузии определялся графическим решением II закона Фика для случая диффузии из постоянного источника в полуограниченное тело.

Растворимость определялась: а) по диффузионным кривым, исходя из приповерхностной концентрации; б) насыщением кристаллов с последующим их секционированием или растворением. Результаты совпадали в пределах ошибки эксперимента. Точность определения значения растворимости (метод полного растворения и измерение интегральной активности) составляет для интервала концентрация  $10^{19}-10^{20}$  ат.см<sup>-3</sup> 10-15 %, в интервале  $10^{16}-10^{18}$  - 20-25 %, в интервале  $10^{14}-10^{15}$  - около 50 %. При расчете растворимости из значения приповерхностной концентрации точность в среднем наполовину ниже.

Эффективный коэффициент распределения определялся при направленной кристаллизации со скоростью 3 мм/час методом Бриджмена решением уравнения Пфанна:

$$c_x = c_0 k_1 (1 - q)^{k_2 - 1} \quad (1)$$

Равновесные коэффициенты распределения определялись по известным кривым солидуса и ликвидуса.

Взаимодействие теллурида кадмия с элементами  
подгруппы меди

При постановке эксперимента оценивалась возможность протекания химических реакций при сплавлении CdTe с элементами подгруппы меди на основании изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$ ). Найдено, что в системах CdTe-Cu и CdTe-Ag при 1000°K  $\Delta G_T^\circ$  имеет отрицательное значение, следовательно, в этих системах можно ожидать появление фаз, отличных от исходных, что практически подтверждено в системе CdTe-Ag.

Система CdTe-Cu. На трехрентгенограммах сплавов при добавлении меди сохраняются рефлексы исходных компонентов, причем интенсивность линий закономерно изменяется; смещения линий не наблюдается, что указывает на отсутствие заметной взаимной растворимости компонентов. По результатам микроструктурного анализа растворимость меди в CdTe незначительна и при 1000°С не превышает 2 ат.%. На основании результатов рентгенофазового, металлографического и дифференциально-термического анализов построена диаграмма состояния системы CdTe-Cu. Диаграмма характеризуется наличием монотектического превращения при 825°С. Эвтектическая точка находится при 805°С и содержит 15 мол.% CdTe. Разрез CdTe-Cu, квазибинарный.

Система CdTe-Ag. Рентгенофазовым анализом установлено, что линии CdTe наблюдаются в сплавах, содержащих 0-70 ат.% Ag. Линии, соответствующие серебру, закономерно сдвигаются в области концентрации 100-90 ат.% Ag. Это указывает на образование фазы типа твердого раствора на основе серебра.

Микроструктурный анализ показал, что в области 50-70 ат.-% Ag проходит расслоение жидкостей. С увеличением концентрации серебра выше 20 ат.-% в сплавах появляется новая фаза, которая измерениями микротвердости идентифицирована как  $Ag_2Te$ . Методами классического физико-химического анализа не обнаружено каких-либо эффектов, которые можно было бы связать с заметным растворением Ag в CdTe. Это подтверждают результаты микроструктурного анализа, из которых следует, что растворимость Ag в CdTe мала. ДТА определены температуры фазовых превращений, а в сочетании с данными рентгенофазового, металлографического методов анализа построено политермическое сечение CdTe-Ag, откуда следует, что разрез CdTe-Ag неквазибинарный.

Система CdTe-Au. По результатам рентгенофазового, микроструктурного и дифференциально-термического анализов построена диаграмма состояния системы CdTe-Au. Разрез квазибинарный, диаграмма состояния относится к эвтектическому типу. Эвтектика состава  $75 \pm 3$  ат.-% Au кристаллизуется при  $760^\circ C$ .

При исследовании политермических сечений возникли трудности в построении диаграмм состояния, в связи с чем появилась необходимость дополнительного исследования ряда разрезов в системе CdTe-Cu (Ag). Найдено, что сечения CdTe-Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>, CdTe-Cu<sub>2</sub>Te, CdTe-Ag<sub>2</sub>Te являются квазибинарными разрезами соответствующих тройных систем.

Для систем CdTe-Ag и CdTe-Au экспериментальные результаты находятся в согласии с термодинамическим анализом. Так,  $\Delta G_T^\circ$  для реакции взаимодействия теллурида кадмия с серебром при температуре выше  $1000^\circ K$  имеет отрицательное значение, что согласует-

ся с неквазибинарностью этого сечения. В случае системы CdTe-Au  $\Delta G_T^0$  в области температур 300-1500°K положительно и соответственно разрез носит квазибинарный характер. Однако для системы CdTe-Cu значения  $\Delta G_T^0$  при T = 1000°K отрицательны, а заметное химическое взаимодействие в системе отсутствует. Причиной такого расхождения могут быть ошибки в оценке недостающих термодинамических величин и расхождение теории с экспериментом возможно будет устранено после их определения.

С целью изучения термодинамических свойств компонентов вдоль линии ликвидуса проведен анализ, позволяющий определить коэффициенты активности компонентов и избыточную парциальную молярную энергию смешения ( $F_i^e$ ), характеризующие 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 расщепления, когда  $E_{\text{CdTe-CdTe}}$  и  $E_{\text{Cu(Ag)-Cu(Ag)}}$  больше, чем  $E_{\text{CdTe-Cu(Ag)}}$ ,  $F_i^e$  имеет положительное значение и наблюдается экспериментально положительное отклонение от закона Рауля. Для системы CdTe-Au  $F_i^e$  положительно для всей линии ликвидуса, соответствующей первичной кристаллизации теллурида кадмия.

#### Диффузия примесей элементов подгруппы меди в CdTe

Профили диффузионного проникновения примесей Cu, Ag, Au состоят из двух участков. Объемная часть подчиняется второму закону Фика для случая диффузии из постоянного источника в полуог-

раниченное тело и экспериментальные результаты удовлетворительно ложатся на функцию  $\frac{Q}{\Delta x}$  в координатах  $(Q \frac{at}{\Delta x}) \times x^2$ . Полученные из объемной части активной распределения кинетические параметры температурной зависимости коэффициента диффузии представлены в таблице I. Приповерхностные участки (до 30-45 мк) из прямолинейной зависимости выпадают, что частично связано, как показано на примере системы CdTe-Ag, с механическим повреждением приповерхностной области при шлифовке, а также с переносом вещества в процессе снятия слоев. Эти участки не описываются функцией  $erfc \sqrt{x}$  и не наблюдается их закономерного изменения в зависимости от температуры и времени отжига.

Таблица I.

Параметры температурной зависимости коэффициента диффузии элементов подгруппы меди в CdTe.

Примесь	: $D_0$ , см <sup>2</sup> /сек	: $Q$ , аэ	: Температурный интервал, С
Cu	: $9,5 \cdot 10^{-4}$	: 0,70	: 250-480
Ag	: $3,70 \cdot 10^{-3}$	: 0,65	: 200-480
Au*	: 3,90	: 2,06	: 580-970

\* Результаты для Au получены при  $P_{Cd}$  макс.

Коэффициент диффузии меди и серебра изучался при температуре 250-480°C в зависимости от стехиометрического состава CdTe. Для этого образцы предварительно отжигались на протяжении 110 часов при 750°C под максимальным давлением пара кадмия, теллура и в вакууме. Результаты по исследованию коэффициента диффузии в зависимости от температуры в образцах различного состава показа-

ли, что он практически не зависит от отклонения от стехиометрии. Можно считать, что равновесие собственных атомных дефектов слабо изменится при кратковременном низкотемпературном диффузионном отжиге (область исследуемых температур 250-480<sup>o</sup>C) и сделать заключение о незначительном влиянии собственного атомного разупорядочения на коэффициент диффузии меди.

Коэффициент диффузии серебра изучался в полученных методом Бриджмена монокристаллах p-CdTe 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>.

Исследование зависимости коэффициента диффузии золота при 700<sup>o</sup>C показало, что при переходе от максимального давления пара кадмия до минимального, коэффициент диффузии золота увеличивается на 3 порядка.

Анализ параметров диффузии показывает, что диффузия серебра и меди проходит преимущественно по междузлиям. Высокая энергия активации диффузии золота при  $P_{Cd}$  макс. свидетельствует о вакансионном механизме диффузии. Такое различие можно объяснить размером ионных радиусов Cu, Ag, Au (0,98; 1,13; 1,37 Å). Меньшие размеры ионов меди и серебра способствуют диффузии этих элементов по тетраэдрическим пустотам CdTe. Ион золота имеет радиус больше и его перемещение по междузлиям 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. Это указывает на сложный междузельно-вакансионный механизм диффузии примесей элементов подгруппы меди в кристаллической решетке теллурида

кадия. Такое заключение подтверждают и результаты расчета энтропии диффузии. Теоретические значения энтропии диффузии, определенные для чисто междузельного перемещения атомов по теории Верта и Зенера, отличаются от соответствующих значений, полученных экспериментально.

### Температурная зависимость растворимости

Солидус системы CdTe - Cu. Изменение растворимости с температурой носит четко выраженный ретроградный характер с максимальным значением  $10^{20}$  ат.см<sup>-3</sup> при 700°C. В области 200-700°C температурная зависимость растворимости меди описывается уравнением:

$$N = 2,40 \cdot 10^{22} \exp(-0,48 \text{ эв/кТ}) \text{ ат.см}^{-3} \quad (2)$$

При температурах выше 1000°C определить указанным методом растворимость затруднительно в связи с возможностью диссоциации CdTe. Однако кривая солидуса в этой области может быть определена по известному значению коэффициента распределения. Как показано на примере коэффициента распределения примесей в Ge и Si,  $\lg k_0 = A - B/T$ . Значения  $k_0$  определялись в нескольких точках в области температур, где имеются значения концентраций в жидкой и твердой фазе, и после вычисления постоянных A и B экстраполировали  $k_0$  до температуры плавления. При известных  $k_0$  и составе ликвидуса определение солидуса сводится к умножению упомянутых величин.

При 500 и 700°C исследовано влияние собственных атомных дефектов на растворимость меди. Найдено, что отклонение от стекно-

метрии в сторону избытка как кадмия, так и теллура, не влияет на растворимость.

Солидус системы CdTe-Ag. Температурная зависимость растворимости серебра исследована под максимальным давлением пара кадмия и теллура. Выше 1000°C кривая солидуса построена тем же способом, что и для системы CdTe-Cu. Участок кривой солидуса под  $P_{Cd}$  макс., где температурный коэффициент положительный, описывается уравнением:

$$N = 1,28 \cdot 10^{27} \exp(-1,54 \text{ эв/кТ}) \text{ ат.см}^{-3} \quad (3)$$

Как и в случае меди, растворимость серебра ретроградно изменяется с температурой, максимальное значение равно  $3,4 \cdot 10^{19}$  ат.см<sup>-3</sup> при 790°C и  $P_{Cd}$  макс. и  $2,0 \cdot 10^{20}$  при 660°C и  $P_{Te_2}$  макс. Однако в системе CdTe-Ag имеются свои особенности. Если растворимость меди зависит только от температуры и не зависит от давления пара кадмия над кристаллом, то растворимость серебра увеличивается при уменьшении  $P_{Cd}$ .

Солидус системы CdTe-Au. В области 600-1000°C растворимость золота под  $P_{Cd}$  макс. увеличивается более чем в 10 раз и описывается уравнением:

$$N = 6,20 \cdot 10^{20} \exp(-0,59 \text{ эв/кТ}) \text{ ат.см}^{-3} \quad (4)$$

С повышением давления пара теллура растворимость золота увеличивается.

#### Коэффициенты распределения элементов подгруппы меди в CdTe

Определялись коэффициенты распределения меди и серебра в монокристаллах, полученных направленной кристаллизацией методом



Бриджмена со скоростью 3 мм/час при различных начальных концентрациях примеси ( $7,3 \cdot 10^{17}$ – $1,4 \cdot 10^{19}$ ). Исходя из полученных концентрационных профилей, рассчитывали эффективные коэффициенты распределения. Оказалось, что значения  $k_1$  и  $k_2$ , вычисленные по уравнению (I), различаются, причём  $k_2$  принимает отрицательные значения, лишённые физического содержания. Сопоставление значения  $k_1$  показало, что они ненадежно воспроизводятся, отличаясь довольно большим разбросом и колеблются в пределах от  $7 \cdot 10^{-2}$  до  $2 \cdot 10^{-1}$ . Показано, что такая особенность обусловлена высокой скоростью диффузии атомов меди и серебра в CdTe ниже температуры плавления, в связи с чем неправомерно описывать сегрегацию уравнением в пфанновских приближениях. Поскольку коэффициенты диффузии элементов подгруппы меди при температуре вблизи точки плавления имеют высокое значение, то общепринятая методика определения равновесных коэффициентов распределения ( $k_0$ ) по теории Бартона–Прима–Слихтера не может быть использована. В связи с этим  $k_0$  рассчитывалось по известным кривым солидуса и ликвидуса. Экстраполяцией значения до температуры плавления CdTe найдены равновесные коэффициенты распределения в точке плавления ( $k_0^*$ ) (табл.2).

Таблица 2.

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

Примесь	А	В	
Cu	0,30	2570	$2,60 \cdot 10^{-2}$
Ag	-9,86	-1630	$2,14 \cdot 10^{-3}$
Au	0,27	5090	$3,50 \cdot 10^{-4}$

Равновесие дефектов в кристаллах теллурида кадмия,  
легированных  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$

Измерением электрических параметров монокристаллов  $CdTe$ , легированных диффузионным насыщением  $Cu$ ,  $Ag$  и  $Au$  при  $700^{\circ}C$  под различным давлением пара компонентов, найдено, что максимально легированные медью и серебром монокристаллы обладают только  $p$ -типом проводимости. Монокристаллы, легированные золотом, имеют небольшую область  $n$ -типа проводимости.

Используя квазихимические уравнения равновесия дефектов, по методике Ф.Крёгера построены модельные аппроксимационные диаграммы для концентрации различных дефектов в легированном  $CdTe$  как функция отклонения от стехиометрии при  $700^{\circ}C$ . Сравнением экспериментальных результатов с теоретической моделью внедрения примеси в кристалл показано, что медь, серебро и золото занимает вакансии кадмия. Однако, если общая концентрация серебра и золота соответствует высокотемпературной концентрации электрически активных центров, то основная доля меди (90-99 % в зависимости от давления пара) находится в скоплениях на дислокациях и других объемных дефектах кристаллической решетки в электрически неактивном состоянии.

## В И 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  $\text{Co}-\text{Te}-\text{Cu}$  ( $\text{Ag}$ ) 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 междузельный 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  $\text{CdTe}$  от элементов подгруппы меди неэффективна, однако весьма результативна очистка экстракцией расплавом кадмия, насыщенном теллуридом кадмия.

6. Из построенных с применением метода меченых атомов кри-  
вых солидуса следует, что растворимость  $Cu$ ,  $Ag$  и  $Au$  в  $CdTe$   
ретроградно изменяется с температурой и под максимальным давле-  
нием пара кадмия составляет для меди  $1 \cdot 10^{20}$  при  $700^\circ C$ , для се-  
ребра  $3,4 \cdot 10^{19}$  при  $790^\circ C$  и для золота  $1 \cdot 10^{18}$  при  $1000^\circ C$ .

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 неактив-  
ной форме ( $Cu^{\cdot}$ ).

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

9. Равновесные коэффициенты распределения, полученные эк-  
страполяцией до температуры плавления  $CdTe$  коэффициентов распре-  
деления, 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 со-  
ответственно, т.е. уменьшаются по мере возрастания массы и ра-  
диуса атома примеси.

10. Построенные на основании системы квазихимических урав-  
нений аппроксимационные диаграммы высокотемпературных равнове-  
сий в кристаллах  $CdTe$ , легированных медью, серебром и золотом,  
находятся в согласии с результатами измерения диффузионных и  
электрических характеристик легированных кристаллов. Из этих  
моделей вытекает, что основная доля меди находится в электричес-  
ки неактивном состоянии, предположительно в скоплениях на дисло-

кациях решетки. Элементы подгруппы меди выступают в основном в яде акцепторов, занимая при этом вакансии кадмия.

---

Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях и симпозиумах:

1. Общегосударственная конференция молодых научных работников Буковины по проблемам естественных наук, Черновцы, 1970 г.

2. Четвертый симпозиум по полупроводниковому материаловедению, Львов, 1972 г.

3. Вторая Всесоюзная конференция по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов, Москва, 1972 г.

4. Вторая Всесоюзная конференция по кристаллохимии интерметаллических соединений, Львов, 1974 г.

5. Пятый симпозиум по полупроводниковому материаловедению, Ужгород, 1974 г.

6. Ежегодные отчетные научные конференции аспирантов и профессорско-преподавательского состава Черновицкого государственного университета, Черновцы, 1970-1974 гг.

Материалы диссертации опубликованы:

1. В.И.Грицив, Л.П.Щербак, П.И.Феячук, И.Э.Панчук, О.Э.Панчук.

Самодиффузия кадмия в  $n$ -CdTe. Материалы общегосударственной конференции молодых научных работников Буковины по проблемам естественных наук (на украинском языке), (Тезисы), Черновцы, 1970, стр.172.

2. П.И.Февчук, Л.П.Вербак, В.И.Грицив, О.Э.Панчук, И.Э.Палчук. Самодиффузия кадмия в теллуриде кадмия р-типа, там же, стр.171

3. О.Э.Панчук, В.И.Грицив, Л.П.Вербак, П.И.Февчук, Д.П.Белоцкий. Особенности распределения серебра, индия и олова в теллуриде кадмия. Вторая Всесоюзная конференция по легированию полупроводников (тезисы), Москва, 1972, стр.33.

4. О.Э.Панчук, В.И.Грицив, Д.П.Белоцкий, В.Н.Томашик, И.И.Антипов. Исследование взаимодействия фаз в системе  $CdTe-Cu(Ag)$ . Реферативная информация о научно-исследовательских работах в вузах УССР, Химическая промышленность, В 14, 51 (1973)

5. В.И.Грицив, О.Э.Панчук, Д.П.Белоцкий. Растворимость некоторых интерметаллических соединений элементов подгруппы меди в  $CdTe$ . Вторая Всесоюзная конференция по кристаллохимии интерметаллических соединений (тезисы), Львов, 1974, стр.173.

6. О.Э.Панчук, В.И.Грицив, Д.П.Белоцкий. Растворимость серебра в  $n-CdTe$ , Изв. АН СССР, Х. Неорганические материалы, 10, 581 (1974).

7. О.Э.Панчук, И.Э.Панчук, Д.П.Белоцкий, В.И.Грицив. Исследование разреза  $CdTe-Ag$ . Изв. АН СССР, Х. Неорганические материалы, 10, 980 (1974)

8. О.Э.Панчук, Д.П.Белоцкий, В.И.Грицив, В.Н.Томашик. Исследование системы  $CdTe-Cu$ . Изв. АН СССР, Х. неорганические материалы, 10, 1892 (1974).

9. Е.С.Никоник, А.В.Савицкий, В.И.Грицив, Р.Н.Фев, О.Э.Панчук. Электрофизические свойства  $CdTe$ , очищенного методом индийской экстракции (на украинском языке), Украинский физический журнал, 19, 1911 (1974).

ГРЫЦИВ Василий Иванович

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ, СЕРЕБРА И  
ЗОЛОТА В ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Ответственный за выпуск — доц. М. С. ДУНДИЧ

---

БД 00014. Подписано к печати 13. 1. 1975 г. Формат 60x84 1/16  
Физ. печ. лист. 1,5. Усл. печ. лист. 1,39. Заказ 312. Тираж 200. Бесплатно.

---

Глыбокская райтип. управления по делам издательств,  
полиграфии и книжной торговли Черновицкого облисполкома