

М. Н. ДАНЧЕВСКАЯ, Ю. А. ИВАКИН, Г. П. ПАНАСЮК,
В. Я. ШЕВЧЕНКО, В. Б. ЛАЗАРЕВ, С. Ф. МАРЕНКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В АНТИМОНИДЕ КАДМИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

(Представлено академиком И. В. Тананасевым 19 IX 1974)

Одной из интересных физико-химических особенностей антимонида кадмия является образование электрически активных точечных дефектов при термообработке в области сравнительно низких температур (начиная с 140°C) (¹⁻⁴). При этих же температурах начинается заметная диссоциация CdSb (⁵). Предметом наших исследований явилось изучение взаимосвязи между диссоциацией антимонида кадмия и процессом формирования дефектов.

Исследование природы дефектов и процесса их возникновения при термической обработке антимонида кадмия проводилось электрофизическими, оптическими и масс-спектральными методами. Антимонид кадмия представлял собой монокристалл с дырочной проводимостью, выращенный по методу Чохральского. Для отжига использовали пластины CdSb размерами $10 \times 4 \times 2$ мм.

Термическая обработка CdSb при температуре выше 160° приводила, как показали исследования постоянной Холла, к изменению концентрации носителей тока. Величина энергии активации акцепторных уровней в CdSb, определенная из температурной зависимости удельного сопротивления, составила $3 \cdot 10^{-3}$ эв. Несмотря на то что время отжига для каждой выбранной температуры было не менее 300 час., распределение концентрации носителей тока по толщине образца было неравномерным. В образцах, отожженных при давлении пара кадмия выше равновесного, концентрация дырок возрастала к центру образца, для образцов CdSb, отожженных в вакууме, — падала. После охлаждения до комнатной температуры наблюдалось уменьшение во времени электропроводности и концентрации дырок. Релаксация длилась около 200 час.

Исследования спектров поглощения в субмиллиметровом диапазоне длин волн $150-600$ мкм образцов CdSb, подвергнутых термической обработке и необработанных, показали, что положение пиков поглощения (200 и 330 мкм) не зависит от температуры отжига, а их интенсивность возрастает с повышением температуры отжига. Этот факт говорит об идентичности природы акцепторных центров в исследуемых образцах. Два пика поглощения с энергиями $3,65 \cdot 10^{-3}$ и $6,2 \cdot 10^{-3}$ эв обусловлены существованием двух акцепторных уровней. Величины энергий активации акцепторных уровней совпадают с энергией, оцененной из температурных зависимостей удельного сопротивления и постоянной Холла.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что определяющие проводимость образца акцепторные центры связаны с наличием в кристалле кадмиевых вакансий. Процесс возникновения кадмиевых V_{Cd} определяется выходом из узла решетки, диффузией и испарением с поверхности кристалла атомов кадмия. В связи с этим мы провели изучение механизма образования дефектов в CdSb при вакуумном отжиге с помощью исследования кинетики испарения кадмия.

Исследования проводились на масс-спектрометре типа МИ-1305 при ионизирующем напряжении 60 в, токе эмиссии 0,4 ма, вакууме 10^{-7} тор. В источнике ионов ионно-оптический и печной блоки были пространственно разделены. Печной блок состоял из танталового нагревателя и стаканчика, помещенных внутри экрана с водным охлаждением. В крышке экрана была вырезана щель (1×3 мм), которая могла перекрываться шторкой от соосной щели ионизационной коробочки.

Образец представлял собой пластинку, толщиной ~1 мм и общей поверхностью около 0,3 см², вырезанную по плоскости (100) перпендикулярно направлению роста из центра монокристалла стехиометрического состава. Испарение проводилось в условиях открытой поверхности. При нагревании в вакууме монокристалла CdSb (170—280°) в спектре масс появляются пики, соответствующие изотопному составу кадмия. Сурьма

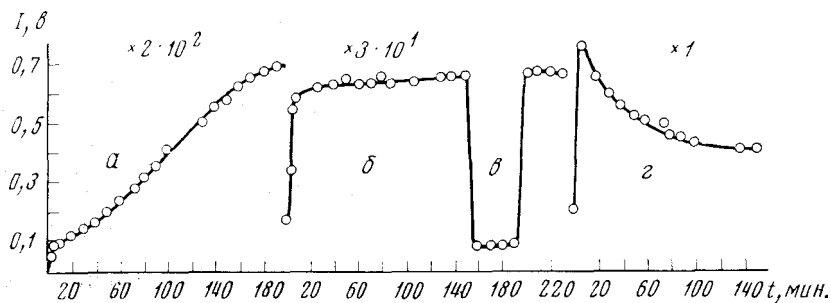


Рис. 1. Изменение во времени интенсивности пика кадмия 114 m/e (величины пропорциональной скорости испарения кадмия из CdSb) при различных температурах: а — 211°, б — 248°, в — 211°, г — 272° С

в газовой фазе в исследованном температурном интервале обнаружена не была. Кинетика испарения кадмия изучалась по изменению во времени интенсивности ионного тока массового числа 114 m/e . Интенсивность ионного тока может быть представлена в виде $I=fG=fSkN_s$ (⁶), где G — поток атомов кадмия с поверхности CdSb, f — коэффициент, зависящий от параметров прибора, S — эффективная поверхность испарения, k — коэффициент скорости испарения, N_s — поверхностная концентрация кадмия.

Результаты исследований представлены на рис. 1. Можно выделить три температурных области, различающихся по кинетике испарения кадмия. От температуры появления кадмия до 220° скорость испарения кадмия увеличивается во времени при постоянной температуре (рис. 1а).

При температурах от 220 до 260° скорость испарения кадмия быстро достигает насыщения и остается практически постоянной во времени (рис. 1б). При температурах выше 260° характер испарения кадмия резко меняется (рис. 1в). Скорость испарения кадмия уменьшается при постоянной температуре.

Полученные результаты позволяют предположить следующую картину диссоциативного испарения антимолида кадмия. Нагревание монокристалла CdSb приводит к термическому разупорядочению его кристаллической решетки. Статистическое образование дефектов происходит за счет выхода атомов кадмия из узлов подрешетки в междузлия. На поверхности происходит аналогичный процесс выхода кадмия из узлов подрешетки и испарение его. Однако, если в объеме кристалла сурьма малоподвижна из-за жестких ковалентных связей, то на поверхности подвижность атомов сурьмы должна быть существенно выше. Как известно (⁷), даже в области предплавильных температур $D_s/D_v \sim 10^4$, где D_s — коэффициент поверхностной, а D_v — объемной диффузии. При повышении температуры, благодаря увеличению подвижности сурьмы на поверхности и в дефект-

ном по кадмию приповерхностном слое, начинается образование стабильных зародышей кристаллической сурьмы.

При температурах 220–260° устанавливается стационарный процесс, для которого характерно равенство потока кадмия с поверхности и потока, определяющего выделение избыточной сурьмы в кристаллическую фазу.

Вид кинетических кривых испарения кадмия выше 260° позволяет предположить, что в этой температурной области определяющим процессом становится диффузия кадмия из объема кристалла. Уменьшение диффузионного потока во времени является закономерным следствием развития поверхностного слоя диффузионного обеднения.

Таким образом, масс-спектрометрическое исследование показало, что выше 160° в CdSb идет интенсивное образование основного вида точечных дефектов — вакансий кадмия. Образование этих дефектов — основная причина невоспроизводимости электрических и оптических свойств антимонида кадмия после термообработки.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Iusti, G. Lantz, Z. Naturforsch., В. 17a, 602 (1952). ² И. К. Андроник, М. В. Кот, И. В. Крецу, Уч. зап. Кишиневск. гос. унив., т. 49, 105 (1961). ³ В. Я. Шевченко, В. Б. Лазарев и др., Электропная техника, в. 4, 65 (1973). ⁴ Л. И. Антычук, В. М. Кондратенко и др., Неорганические материалы, № 8, 653 (1972). ⁵ V. J. Silvestri, J. Phys. Chem. Solids, v. 64, 826 (1960). ⁶ Т. П. Панасюк, М. Н. Данчевская, Н. И. Кобозев, ЖФХ, т. 41, № 3, 691 (1967). ⁷ Я. Е. Гегузин, В сб. Поверхностная диффузия и растекание, «Наука», 1969, стр. 36.