

Crystal Growth of Binary Semiconductors CdTe, CdSe, PbTe, PbSe, and Determination of their Structural and Electrical Parameters.

Tajabor, N. and Arabshahi, H.

Ferdowsi University of Mashad

Key Words: *Crystal Growth, Vapour Transport, Lattice Constant, Energy Gap.*

Abstract: Single crystals of binary semiconductors CdTe, CdSe, PbTe and PbSe were grown by sublimation and condensation techniques using argon as the carrier gas. Powder X-ray diffractometry as well as Laue method were employed for the structural analysis. By using Hall technique, the density and polarity of charge carriers were determined in single crystals. PbTe and PbSe crystals were grown as p-type with charge density of about $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ whereas CdTe and CdSe were grown as intrinsic. Thermo - electric technique was also utilised to determine the energy gap of single and polycrystals of CdTe and CdSe.

پژوهشی

رشد تک بلور نیمرساناهای دوتایی PbSe ، PbTe ، CdSe ، CdTe و تعیین پارامترهای ساختاری و الکتریکی آنها

ناصر تجبر - هادی عربشاهی
دانشگاه فردوس مشهد

چکیده: در این پروژه ابتدا نمونه‌های تک بلور ترکیبهای دوتایی PbSe ، PbTe ، CdSe ، CdTe از فاز بخار ماده بسبلور آنها در لوله باز و با استفاده از گاز حامل آرگون رشد داده شدند. آنگاه نوع شبکه براوه، ثابت شبکه و سمتگیری بلورهای رشد یافته با استفاده از روشهای پرتونگاری X تعیین شدند. سپس با استفاده از اثر هال چگالی حاملهای بار و نوع آنها در نمونه تک بلور و بسبلور هر یک از نیمرساناهای بالا اندازه گیری و شناسایی شدند. مشخص شد که نیمرساناهای PbSe و PbTe به صورت نوع P رشد می کنند که چگالی حامل در آنها حدود 10^{18}cm^{-3} است، در حالی که CdSe و CdTe به طور ذاتی رشد می یابند. با استفاده از روش الکتریکی - گرمایی، شکاف انرژی ترکیبهای اخیر اندازه گیری و این نتیجه به دست آمد که شکاف انرژی در نمونه های تک بلور به مقادیر داده شده آنها نزدیکترند.

واژه‌های کلیدی: رشد بلور، ترابری بخار، ثابت شبکه، شکاف انرژی

مقدمه

ترکیبات دوتایی CdSe و CdTe نیمرساناهایی از خانواده ترکیبهای II-VI اند که شکاف انرژی آنها به ترتیب 1.56eV و 1.7eV گزارش شده است [۱ و ۲]. منحنی نظری تغییرات بهره بیشینه بر حسب شکاف انرژی برای باتری خورشیدی نشان می دهد که

شکاف انرژی بهینه در گستره ۱٫۴ تا ۱٫۵ eV قرار دارد. از این رو انتظار می رود با بهره ترین باتریهای خورشیدی از نیمرساناهایی چون GaAs, InP یا CdTe ساخته شوند که شکاف انرژی آنها در این گستره قرار دارد. بهره باتریهای خورشیدی ساخته شده از لایه های CdTe بر بستر CdS به ۱۲ درصد می رسد. علاوه بر این تک بلور CdTe به عنوان بستری برای رشد برآراستی (اپی تکسی) تک بلورهای HgCdTe به کار می رود. این آلیاژ در ساخت آشکار سازهای دیودی بسیار اهمیت دارد چرا که در گستره $10\mu\text{m}$ به عنوان آشکار ساز فروسرخ کار می کند. از نیمرسانای P-CdTe(CI) با چگالی حفره P حدود $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (در ۳۰۰ K) به عنوان آشکار ساز پرتوهای γ استفاده می شود [۳]. نیمرسانای CdSe با ساختار ورتسایت نیز به عنوان آشکار ساز فوتونی مورد توجه بوده است و ترکیب $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ دارای خواص مشابه $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ است [۴]. رشد و مطالعه ابر شبکه ورتسایت CdS/CdSe از خود میدانهای پیزوالکتریکی بزرگی نشان داده است [۵].

ترکیبهای دوتایی PbTe و PbSe نیمرساناهایی با شکاف انرژی باریک (حدود ۰٫۲۵ eV در دمای اتاق) و از خانواده ترکیبهای IV-VI می باشند. این نیمرساناها به عنوان مواد آشکار ساز فوتونی برای طول موجهای ۴ تا $5\mu\text{m}$ از بهره بالایی برخوردارند. همچنین این ترکیبها برای ساخت لیزرهای فروسرخ کار برد دارند.

برای رشد تک بلورهای ترکیبات II-VI و IV-VI روشهای گوناگون رشد از مذاب (به روش چکراسکی، بریجمن - استوک برگر، ذوب منطقه ای و یا انجماد جهتی) رشد از بخار (در لوله بسته یا باز) و رشد از جامد در حضور حلال (یا روش گرمکن متحرک) به کار گرفته شده اند. هر یک از این روشها محاسن و معایب خاص خود را دارند. محدودیت اساسی در رشد تک بلورهای نیمرساناهای II-VI با ابعاد بزرگ با کیفیت بالا، و نقایص بلوری کم، خواص ترموفیزیکی و مکانیکی آنهاست. مهمترین این خواص عبارت اند از رسانش گرمایی، تنش برشی بحرانی و انرژی نقص برهم چینی. این سه پارامتر برای Si به ترتیب 0.21 W/cm.k ، 0.85 MPa و 170 ergcm^{-2} است در صورتی که همین ارقام برای مثال برای CdTe عبارتند از 0.11 W/cm.k ، 0.11 MPa و 10 ergcm^{-2} [۶]. رسانش گرمایی بسیار کم CdTe باعث شده است که رشد تک بلورهای

جدول ۱ خواص ترمودینامیکی برخی از ترکیبهای II-IV

عنصر	نقطه ذوب oC	ترکیب	نقطه ذوب oC	فشار در بخار Mp	ساختار بلوری در RT, Mp(*)	دمای گذار
Cd	۳۲۱	CdTe	۱۰۹۲-۱۰۹۵	۰/۲۳	Cub-Cub(?)	—
Te	۴۵۰	CdSe	۱۲۳۹-۱۲۶۴	۰/۴۱	hex-hex	—
Se	۲۱۷	CdS	۱۴۰۵-۱۴۷۵	۳/۸	hex-hex	—
Zn	۴۲۰	ZnTe	۱۲۹۵-۱۳۰۵	۰/۶۴	Cub-Cub(?)	—
S	۱۱۹	ZnSe	۱۵۱۵-۱۵۲۵	۰/۵-۱	Cub-hex	۱۴۲۵
		ZnS	۱۷۱۸-۱۸۵۰	۳/۷	Cub-hex	۱۰۲۰

MP = Melting Point

RT = Room Temperature

بزرگ و بی نقص این ترکیب عملاً ناممکن باشد. از مشکلات دیگر رشد از مذاب ترکیبهای II-IV می توان به فشار بخار بالای آنها در نقطه ذوب، بالا بودن نقطه ذوب ترکیب نسبت به عناصر سازهای ترکیب و در برخی موارد تغییر ساختار از شش گوشه به مکعبی اشاره کرد. این ویژگیها در جدول ۱ گرد آوری شده اند.

رشد ترکیبهای دوتایی PbSe و PbTe، CdSe، CdTe

برای رشد تک بلور این ترکیبها از روش تبخیر در لوله باز استفاده شد. ابتدا مقداری ماده بسبلور وزن کرده در یک قایق سیلیکا می گذاریم. قایق را در یک لوله کوارتز به قطر ۵/۱ یا ۲/۵ سانتی متر و با دو انتهای باز قرار داده آنگاه لوله را در یک کوره الکتریکی سه منطقه ای، هر منطقه به طول تقریبی ۳۵ سانتی متر، جای می دهیم. با عبور جریان الکتریکی اجازه داده می شود دو منطقه متوانی کوره گرم شود و سرتاسر کوره به شیب دمایی دلخواه برسد. قایق در منطقه ای از کوره قرار می گیرد که دمای آن زیر دمای ذوب ماده بسبلور باشد. از یک انتهای لوله کوارتز، گاز نادری مانند آرگون یا هلیوم به داخل لوله فرستاده می شود تا مولکولهای ماده تصعید شده را با خود حمل و در نقاط سردتر

جدول ۲ پارامترهای لازم هنگام رشد ترکیبهای دوتایی و مشخصات ظاهری تک بلورها

ترکیب	دمای تصعید °C	وزن ماده بسیلور g	قطر لوله cm	سرعت جریان گاز بی اثر ml/min	زمان رشد بر حسب h	مشخصات تک بلورها با ابعاد میلیمتری
CdTe	۹۵۰	۱۰	۱/۵	۱۲۰	۲۲	سوزنی - صفحه‌ای
CdSe	۱۰۵۰	۱۶	۲/۵	۱۴۰	۸	سوزنی - ستونی - صفحه‌ای
PbTe	۸۹۰	۲۰	۲	۱۵۰	۱۰	مثلثی شکل ، ناودانی ، هرمی شکل - هشت وجهی
PbSe	۱۰۰۰	۲۰	۲	۶۰	۲۰	سوزنی - مکعبی

لوله بنشانند. سرعت جریان گاز بی اثر و زمان لازم برای تصعید ماده بسیلور اولیه، یعنی زمان رشد، به سرعت تصعید ماده بستگی دارد، که این نیز به روش آزمون و خطا تعیین می شود. هسته‌های اولیه برای رشد تک بلورها در محدوده‌ای از لوله کوارتز به طول تقریبی ۵ سانتی متر و در دمای حدود ۱۰۰ درجه کمتر از دمای قایق تشکیل می شوند. شکل خارجی تک بلورهای رشد یافته بستگی به نوع ترکیب دارد، که آنها را همراه با پارامترهای تجربه شده در رشد ترکیبهای بالا در جدول ۲ فهرست کرده‌ایم.

تعیین پارامترهای ساختاری ترکیبهای CdTe، CdSe، PbTe و PbSe

برای تشخیص ساختار بلوری و اندازه گیری پارامترهای ساختاری این ترکیبها پراش سنج پرتو X و روش پودر به کار گرفته شد. در این روش برای هر ماده دو نمونه پودری، یکی از بسیلور اولیه و دیگری از تک بلور رشد داده شده تهیه کرده و در دستگاه پراش سنج تحت تابش پرتو X قرار دادیم. با ثبت قله‌های پراشی در دستگاه پراش نگاشت با شرایط یکسان برای هر دو نمونه می توان، اولاً با مقایسه قله های پراشی به هر گونه تغییر ساختاری بین نمونه بسیلور و تک بلور پی برد و دوم آنکه با خواندن زوایای پراش θ و با استفاده از رابطه براگ ($2d \sin \theta = \lambda$) و معلوم بودن طول موج پرتو X به کار برده شده مقادیر d برای هر دسته صفحه پراش کننده محاسبه کرد. سپس با استفاده از مقادیر d

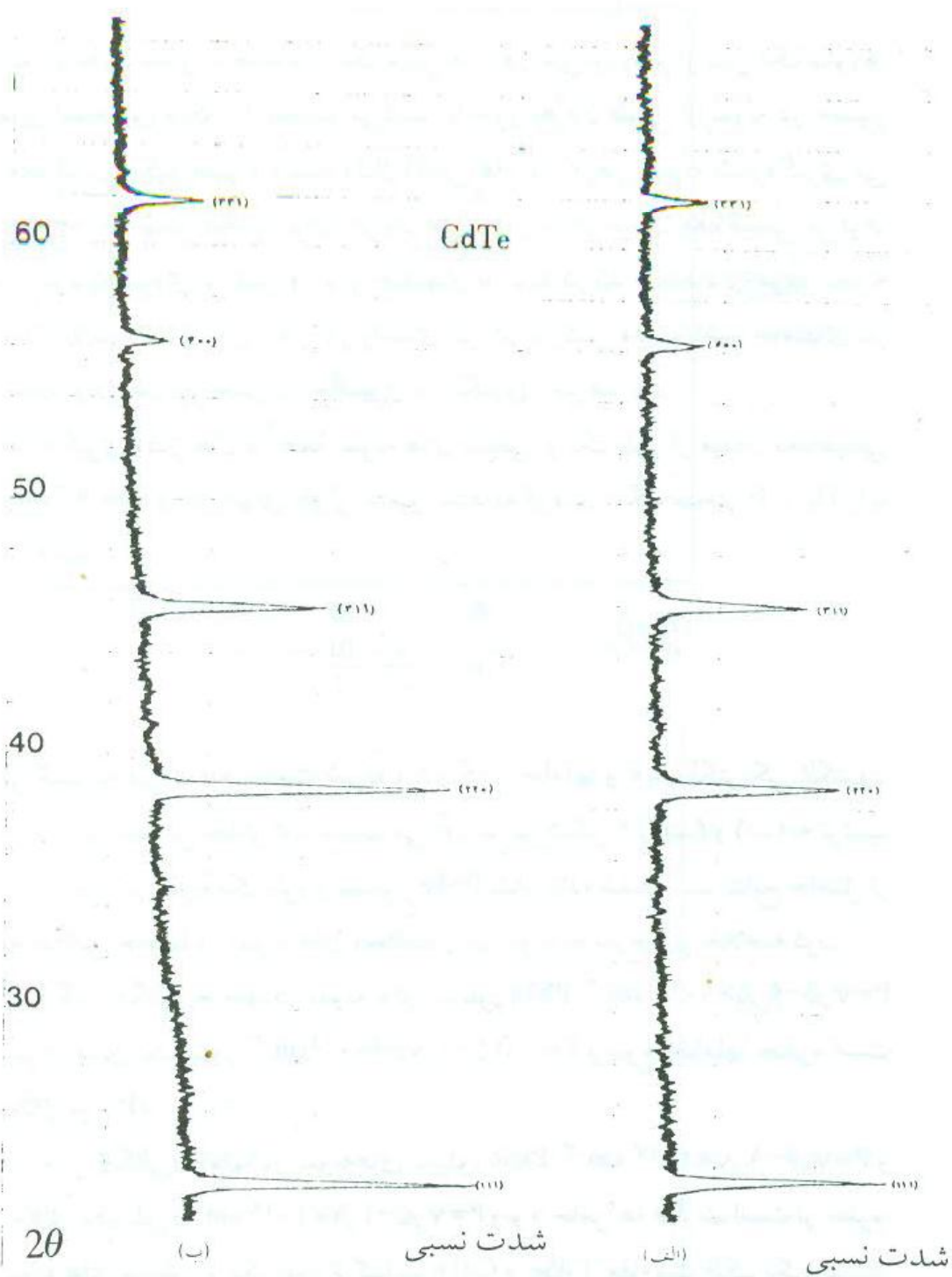
جدول ۳ پارامترهای ساختاری تک بلورهای رشد یافته

ترکیب	نوع ساختار	نوع شبکه	ثابت شبکه‌ای محاسبه شده	ثابت شبکه‌ای گزارش شده	درصد خطا
CdTe	مکعبی	زینک بلند	$a = ۰.۴۵۰$	$a = ۰.۴۴۸$	$+۰.۱۹\%$
CdSe	شش گوشه	ورتسایت	$a = ۰.۴۳۱$ $c = ۰.۷۰۶$	$a = ۰.۴۳۰$ $c = ۰.۷۰۱$	$+۰.۱۳\%$
PbTe	مکعبی	Fcc	$a = ۰.۴۴۷$	$a = ۰.۴۴۴$	$+۰.۲۸۵\%$
PbSe	مکعبی	Fcc	$a = ۰.۴۴۷$	$a = ۰.۴۱۳$	$+۰.۴۴۴\%$

حاصل و روشهای تحلیلی تعیین ساختار [۷] نوع شبکه براوه و اندازه ثابت شبکه را تعیین می‌کنیم. یک نمونه از قله های پراشی ثبت شده در دستگاه پراش نگاشت برای نمونه های بسبلور و تک بلور CdTe در شکل ۱ نشان داده شده است. شاخصهای میلر هر دسته صفحه پراشنده مشخص شده است. ساختار بلوری، ثابت شبکه و نوع شبکه براوه برای هر یک از ترکیبهای بالا در جدول ۳ فهرست شده‌اند. در ستون آخر جدول، درصد خطا نسبت به مقادیر گزارش شده در بایگانی پراش پودر (Powder Diffraction file) مشاهده می‌شود. از آنجا که درصد خطا برای همه نمونه‌ها مثبت است، می‌توان نتیجه گرفت که دستگاه پراش سنج هنگام ثبت قله‌های پراش کاملاً کالیبره نبوده است.

اندازه‌گیری چگالی حاملها و تشخیص نوع نیمرساناها با استفاده از اثر هال

برای تشخیص نوع نیمرسانا (n یا p ذاتی) و ارزیابی چگالی حاملها در نمونه‌های بسبلور و تک بلور CdTe، CdSe، PbSe و PbTe اثر هال به کار گرفته شد. اثر هال روش استاندارد در تخمین چگالی حاملها در نیمرساناهای کپه‌ای^(۱) است. برای این منظور با سایش مکانیکی، نمونه های بسبلور را تا حد امکان به صورت



شکل ۱: الف - قله های پراشی نمونه های بسبیلور خریداری شده

ب - قله های پراشی نمونه های تک بلور رشد یافته

صفحات مستطیل شکل با ضخامت یک میلی متر در می آوریم و از بین تک بلورها نمونه های صفحه ای شکل را انتخاب می کنیم. با عبور جریان طولی از نمونه در حضور میدان مغناطیسی یکنواخت و ثابت، ولتاژ القایی هال در عرض نمونه اندازه گیری می شود. با توجه به جهت انتخابی برای جریان طولی و راستای میدان مغناطیسی می توان پیش بینی کرد که نیروی لورنتس وارد بر حامل های بار باید در کدام امتداد از عرض نمونه باشد. اگر علامت ولتاژ القایی هال در راستای نیروی لورنتس مثبت باشد حامل های بار حفره است، و در غیر این صورت حامل های بار الکترون خواهد بود.

برای اندازه گیری ولتاژ هال در همه نمونه های بسبلور و تک بلور از میدان مغناطیسی ثابت $B = 400 \text{ mT}$ و جریان های طولی متغیر استفاده کردیم. آنگاه منحنی $U_H - I$ را با توجه به رابطه

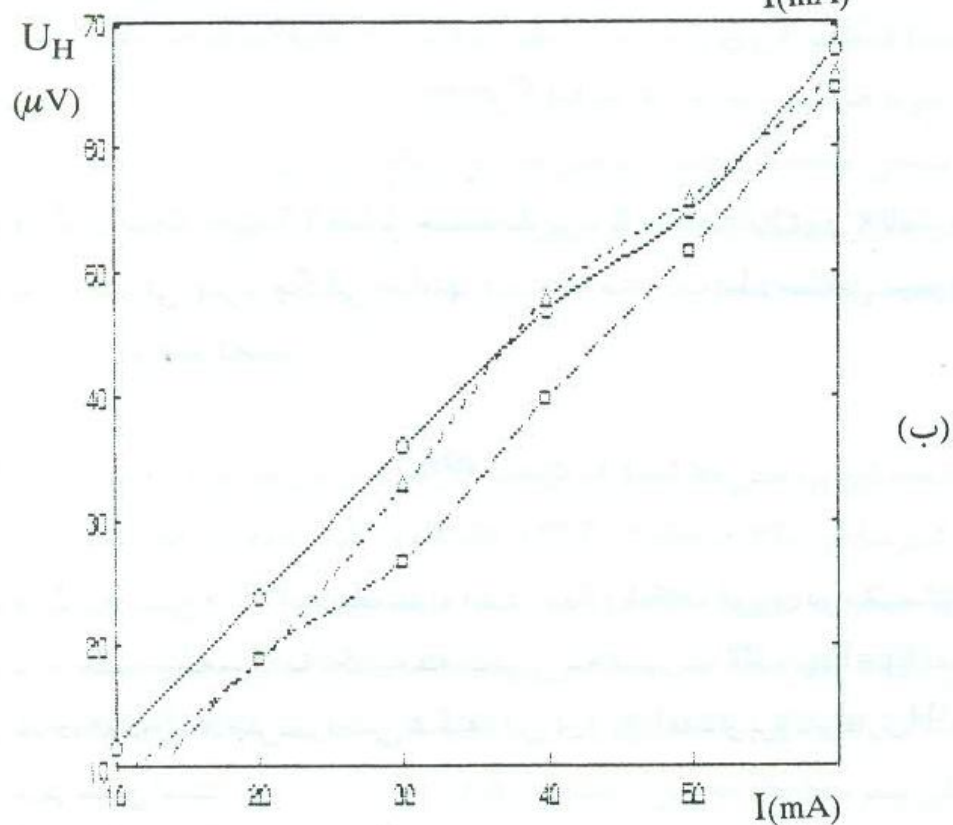
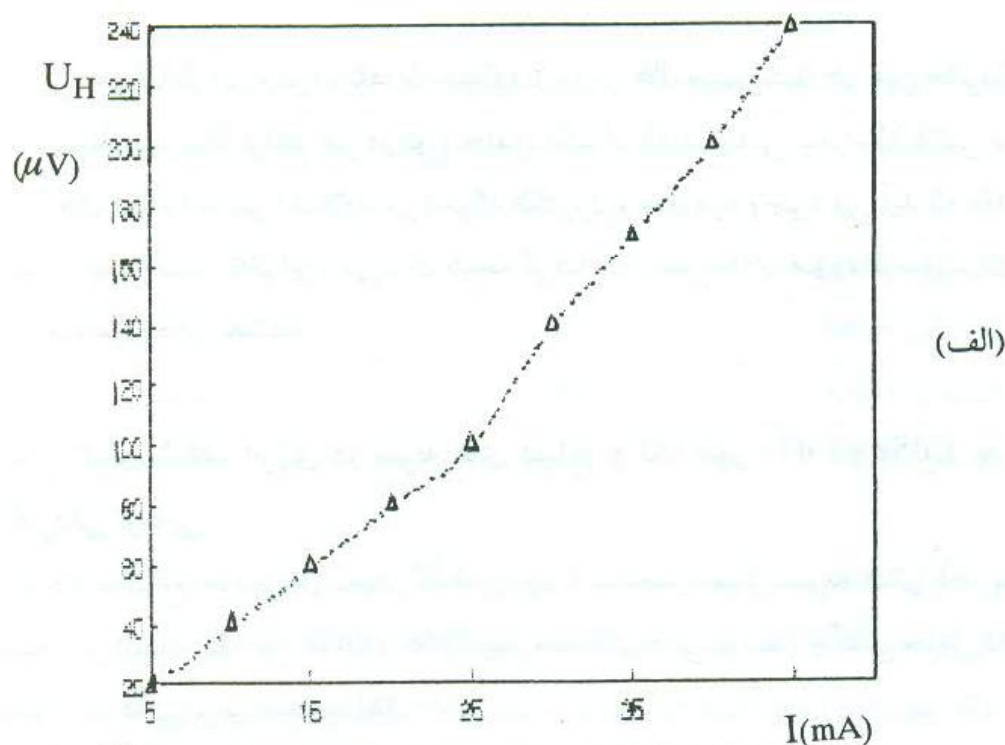
$$U_H = \frac{1}{ne} \cdot \frac{BI}{d} \quad (1)$$

رسم می کنیم که در آن d ضخامت نمونه، n چگالی حاملها و e بار الکتریکی الکترون است، و از شیب منحنی مقدار n به دست می آوریم. در شکل ۲ (الف) و (ب) به ترتیب نمودار ولتاژ هال در نمونه تک بلور و بسبلور PbTe نشان داده شده است. نتایج حاصل از محاسبه چگالی حاملها در نمونه های مختلف را می توان به شرح زیر خلاصه کرد.

الف - میانگین چگالی حاملها در نمونه های بسبلور PbTe، $P = 7.5 - 9.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ و در نمونه های تک بلور $P = 1.15 - 1.75 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ و نوع حاملها حفره است (نیمرسانای نوع P).

ب - میانگین چگالی حاملها در نمونه های بسبلور PbSe، $P = 7.6 - 9.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ و در نمونه های تک بلور $P = 7.5 - 1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ و نوع حاملها عبارت است از حفره.

ج - نمونه های بسبلور و تک بلور ترکیبات CdTe و CdSe مقاومت الکتریکی بسیار زیادی از مرتبه $10^9 \Omega$ (اهم) از خود نشان دادند که دال بر تراکم بسیار کم حامل های بار در این نمونه هاست. جریان های طولی از این نمونه ها حدود میکرو آمپر و ولتاژ القایی هال در حد خطای آزمایش بود. به همین جهت تشخیص نوع نیمرسانا یا تخمین



شکل ۲ نمودارهای ولتاژ هال به صورت تابعی از جریان طولی در میدان مغناطیسی ثابت $B=400\text{ mT}$ (الف): در نمونه تک بلور PbTe (ب): برای سه نمونه بسبلور PbTe.

چگالی حاملها در این نیمرساناها با استفاده از روش هال میسر نشد. در عین حال، اگر در یک نمونه نیمرسانا تراکم هر دو نوع حامل یکسان باشد (یعنی نیمرسانا ذاتی باشد) ولتاژ هال تنها به خاطر اختلاف در تحرک الکترون و حفره به وجود می آید که مقدار آن بسیار ناچیز است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که نمونه های مورد آزمایش از نوع نیمرسانا های ذاتی هستند.

اندازه گیری شکاف انرژی در نمونه های بسبلور و تک بلور CdTe و CdSe به روش الکتریکی گرمایی

با توجه به نتایج حاصل در بخش گذشته، چون مشخص شد نمونه های تک بلور و بسبلور ترکیبهای دوتایی CdTe و CdSe نیمرسانا های ذاتی بودند، چگالی حامل ذاتی در چنین بلورهایی برابر است با [۸]

$$n_i = CT^{3/2} e^{-E_g/2 \kappa T} \quad (2)$$

که در آن C مقدار ثابت، T دما بر حسب کلون، E شکاف انرژی و κ ثابت بولتزمن است. از طرفی چون چگالی حاملها مستقیماً متناسب با رسانایی نیمرساناست ($\sigma = neV$) خواهیم داشت

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2 \kappa T} \quad (3)$$

که در آن σ_0 تابعی از $T^{3/2}$ و ابعاد نمونه است. اندازه شکاف انرژی در نیمرساناها به دما وابسته است، و معمولاً با یک رابطه تجربی به صورت $E_g = E_{g0} - \beta T$ نشان داده می شود، که در آن β ضریب دمایی شکاف انرژی و E_{g0} مقدار برون پردازی^(۱) شده E_g در صفر مطلق است.

جدول ۴ اندازه شکاف انرژی در نمونه های بسبلور و تک بلور ترکیبات CdSe و CdTe

ترکیب	میانگین شکاف انرژی اندازه گیری شده eV	مقدار گزارش شده eV
تک بلور CdTe	۱٫۳۸	۱٫۴۴-۱٫۶۶
تک بلور CdSe	۱٫۶۳	۱٫۷۰-۱٫۸۵
بسلور CdTe	۱٫۶۴	—
بسلور CdSe	۱٫۸۰	—

در تعیین اندازه شکاف انرژی به روش الکتريکی - گرمایی دو تقریب به کار برده شد:
الف - از اثر جمله $T^{3/2}$ در مقابل جمله نمایی در رابطه (۳) صرف نظر کردیم و (ب) با فرض آنکه تغییرات اندازه شکاف انرژی با دما کوچک است (ضریب β برای S_i حدود 10^{-4} است) شکاف انرژی را ثابت در نظر گرفتیم. با اندازه گیری مستقیم تغییرات رسانایی نمونه ها نسبت به دما و رسم نمودار $\ln \sigma$ بر حسب $1/2kT$ ، شکاف انرژی را از شیب منحنی محاسبه کردیم. میانگین مقادیر شکاف انرژی اندازه گیری شده برای نمونه های بسبلور و تک بلور این ترکیبها در مقایسه با مقادیر گزارش شده [۱ و ۲] در جدول ۴ فهرست شده است.

نتیجه

هدف از انجام این پژوهش مطالعه رشد و تعیین پارامترهای ساختاری و الکتريکی ترکیبهای نیمرسانای CdTe، CdSe، PbTe و PbSe بود. نشان داده شد که رشد تک بلور این ترکیبها ممکن بوده و پارامترهای تعیین شده با مشخصات نمونه های گزارش شده همخوانی دارند. در ادامه این پژوهش می توان مطالعات را بر ترکیبات سه تایی $Hg_{1-x}Cd_xTe$ و $Pb_{1-x}Cd_xTe$ متمرکز کرد و با تغییر درصد وزنی x پارامترهای ساختاری و الکتريکی نیمرساناهای حاصل را مشخص کرد.

مراجع

- 1 - Sze, S.M. (1981) *Physices of Semiconductor Devices*, 2nd Edition, John Wiley, 846.
- 2 - Grovenor, C. R. M. (1989) *Microelectronic Materials*, Iop Publishing Ltd, 5.
- 3 - Hoschl, P., et al. (1990) Galvanomagnetic Properties of P-CdTe and P-Hg_{1-x}Cd_xTe. *J.Cry. Grow.* **101**, 822.
- 4 - Lovett, D. R., (1977) *Semimetals and Narrow - Bandgap Semiconductors*, Pion Limited, 171-178.
- 5 - Halsall, M. P. et al, (1990) Spectroscopic Evidence for Piezoelectric Effects in Wurtzite Cds/CdSe Strained - Layer Superlattices, *J.Cry. Grow.* **101**, 616-619.
- 6 - Thomas, R. N., et at, (1990) Meeting Device Needs Through Melt Growth of Large - diameter Elemental Compound, *J.Cry. Grow.* **99**, 643-653.
- ۷ - آذراف، لئونید و، بلورشناسی با پرتو X، ترجمه ناصر تجبر، ۱۳۷۱، دانشگاه فردوسی مشهد، ۲۷۹-۳۰۵
- ۸ - یانگ، ادوارد، مبانی قطعات نیمرسانا، ترجمه ناصر تجبر، ۱۳۷۰، مرکز نشر دانشگاهی.