

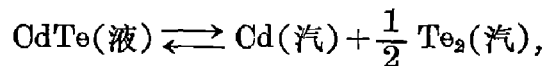
光吸收法测定 CdTe 熔体 平衡蒸气分压

桑文斌 周书铨 吴汶海
(上海科技大学)

摘要——用光吸收法对 CdTe 熔体在不同温度下的平衡蒸气分压作了测定, 将在熔点温度所得结果与 R. F. Brebrick 报道的数据作了比较。

一、引言

熔体分压对 CdTe 熔体长晶至关重要。长晶时, 熔体温度高于熔点, 此时,



一般 Cd 分压要比 Te 分压大两、三个数量级。通常熔体长晶时, 石英容器内腔的体积总是大于 CdTe 所占的实际体积。熔体由于组元分压不同, 其组成将发生变化, 从而导致长成的晶体组成失控, 影响晶体结构的完整性及电学、光学特性。如果在熔体长晶时控制汽相中组元分压, 使其刚好等于或接近熔体的平衡分压, 则可减少晶体组成的偏离, 大大提高晶体质量。

CdTe 熔点温度以上的蒸气分压尚未见报道。目前国内外还只能凭经验控制熔体长晶时的汽相压力, 这无疑有碍于晶体质量的提高。我们用光吸收法进行了测定, 获得了较满意的结果。

二、测量原理

CdTe 晶体或熔体的平衡蒸气中只有 Cd 与 $\text{Te}_2^{[1,2]}$, 凝聚相组成可能偏离准化学比。该平衡体系可以认为独立组元数 c 为 2, 相数 p 为 2。因此, 体系自由度 $f = c - p + 2 = 2$ 。当温度与组成一定时, 平衡蒸气压一定。

光吸收法的原理是: 连续光源中对应于待测物质特征波长的辐射, 被蒸气中的待测组元所吸收, 由辐射强度的减弱求得蒸气中该组元的分压。

本文 1986 年 6 月 10 日收到。最后修改稿 1987 年 4 月 6 日收到。

根据 Beer 定律

$$A = \ln \frac{I_0}{I_t} = k L N \quad (1)$$

可知(式中 $\frac{I_0}{I_t}$ 为特征波长辐射入射光强与透射光强之比,可由实验测得; k 为吸收系数,与组元性质及辐射波长有关; L 为光束通过被测蒸气样品的长度),吸光值 A 与摩尔浓度 N 及 L 成正比。将测得的纯组元吸光值和温度关系与已知纯组元蒸气压和温度关系结合,即可由测定的吸光值求得组元分压。

Te_2 的分子光谱由分子振动光谱、分子转动光谱及分子中电子跃迁产生的电子光谱组成,是一种带状光谱。其轮廓相对于入射光很宽,吸收定律仍然适用。

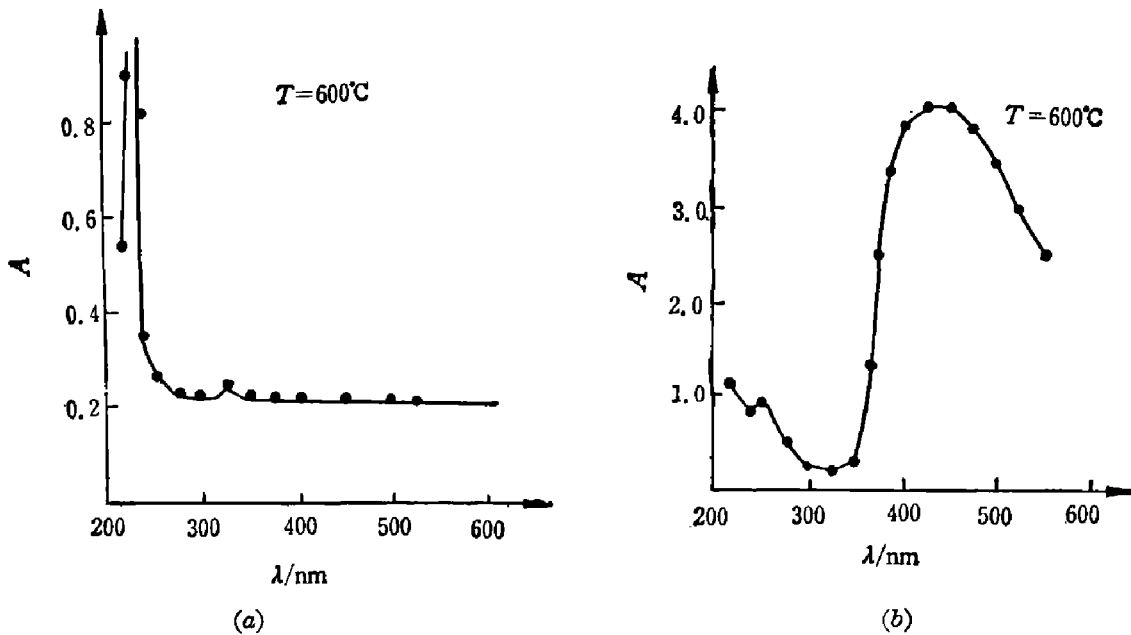


图 1 (a) 为 Cd 的吸收曲线, (b) 为 Te_2 的吸收曲线
Fig. 1 Curves of optical absorbance of (a) Cd and (b) Te_2 .

由图 1 中 Cd 与 Te_2 的吸收曲线可知,波长 λ 在 220~240 nm 为 Cd 的高吸收区,吸收峰值在 228.7 nm,此处 Te_2 的吸收可忽略; λ 在 425~450 nm 为 Te_2 的高吸收区,吸收峰值在 435.7 nm,此处 Cd 的吸收可忽略。利用这种吸收特征波长的“错位”就可以测定 Cd 与 Te_2 的光吸收。实验中分别使用 228.7 nm 和 435.7 nm 两个波长。

三、测量方法

测量系统如图 2 所示。由光源发出的光束,经透镜 F_1 聚焦于 T 形光池中央,透镜 F_2 把透过光池的光束聚焦于单色仪的入射狭缝处,经单色仪分光,由光电倍增管 D 接收并经放大和处理,取得读数。

光池装料后抽真空至 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa 后封截。垂直段为样品池,最大温差 $\pm 3^\circ\text{C}$; 水平段为吸光池,最大温差 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。吸光池长度以比色器为参考,按 $\frac{A_1}{L_1} = \frac{A_2}{L_2}$ 关系求得。单色仪色散率在 300 nm 时为 0.05 nm/0.001 mm, 440 nm 时为 0.2 nm/0.001 mm。入射狭

缝与出射狭缝的缝宽均为 0.05 nm。

测定样品吸收时，吸光池温度必须高于样品池(本实验保持在 1150°C)。实验时先使光束不通过吸收池，测得光强为 I_0 。吸光池加热至 1150°C 时，样品池随之升温至 300°C 左右。此时相应的 $p_{Cd}^0 = 7.01 \text{ Pa}$ 、 $p_{Te_2}^0 = 2.11 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ，均可忽略。光束通过 1150°C 吸光池后光强为 I_t ， $A_0 = \ln \frac{I_0}{I_t}$ 即为光束通过 1150°C 吸光池的损失。然后升高样品池温度，测得吸光值 $A_T(\lambda) = \ln \frac{I_{0,T}}{I_{t,T}}$ 。可以认为 $I_0 = I_{0,T}$ ，于是可求得蒸气样品引起的吸光值为

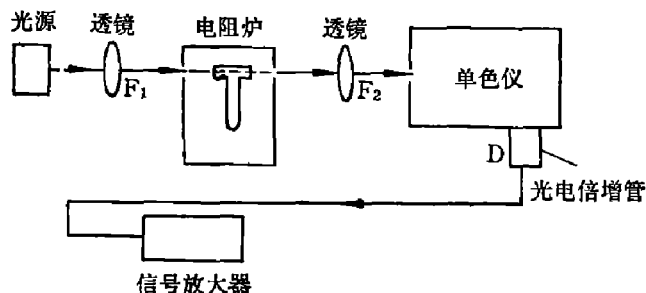


图 2 测量系统框图

Fig. 2 Block diagram of the measuring system.

$$A(\lambda) = A_T(\lambda) - A_{0,T}(\lambda) = \ln \frac{I_t(\lambda)}{I_{t,T}(\lambda)}. \quad (2)$$

四、测量结果

由纯 Cd 测定结果得到相应于 228.7 nm 处的直线方程为

$$\ln \frac{A}{L} = 6.264 - \frac{3659}{T}, \quad (3)$$

熔点以上较满意的纯 Cd 蒸气压方程为^[3]

$$\lg p_{Cd}^0 = 5.119 - \frac{5317}{T}. \quad (4)$$

由式(3)和式(4)可得

$$\ln p_{Cd} = 3.342 \ln \frac{A}{L} - 9.164. \quad (5)$$

由纯 Te₂ 测定结果得到相应于 435.7 nm 处的直线方程为

$$\ln \frac{A}{L} = 10.014 - \frac{5546}{T}, \quad (6)$$

表 1 由吸光值得到的 CdTe 熔体平衡蒸气分压与熔体组成

Table 1 Partial pressures over CdTe melt obtained by means of optical absorbance measurements and melt composition.

样品温度 (°C)	恒温时间 (min)	$p_{Cd} \times 10^4$ (Pa)	$p_{Te_2} \times 10^2$ (Pa)	熔体含量		熔体组成	
				Cd(g)	Te(g)	Cd(%)	Te(%)
1098	60	6.708	—	5.919	6.646	50.27	49.73
1110	85	8.228	—	5.907	6.646	50.23	49.77
1115	70	12.72	—	5.873	6.645	50.08	49.92
1120	80	15.08	9.565	5.856	6.644	50.01	49.99
1125	70	17.79	10.90	5.835	6.644	49.93	50.08
1130	90	23.42	13.00	5.793	6.643	49.75	50.25

熔点以上较满意的纯 Te 蒸气压方程为^[4]

$$\lg p_{\text{Te}_2}^0 = 4.719 - \frac{5960}{T} \quad (7)$$

由式(6)和式(7)可得

$$\ln p_{\text{Te}_2} = 2.473 \ln \frac{A}{L} - 13.90 \quad (8)$$

式(4)、(5)、(7)、(8)中蒸气压均以大气压表示。

对 12.501 g CdTe 加 0.1160 g Cd 的样品, 由熔点以上各温度测得的吸光值及用式(5)和式(8)算得的分压值列于表 1。表中熔体组成由装料量减去根据理想气体状态方程算得的进入空间的 Cd 与 Te₂ 蒸气量而得到。

五、讨 论

用容量法分析对比了熔体组成。1130°C 的熔体淬火后, 经容量法分析测定 Cd 为 49.5% (原子), Te 为 50.5% (原子)。而在相同温度下, 根据分压算得的 Cd 为 49.8% (原子), Te 为 50.3% (原子)。两者相差不大于 0.6%

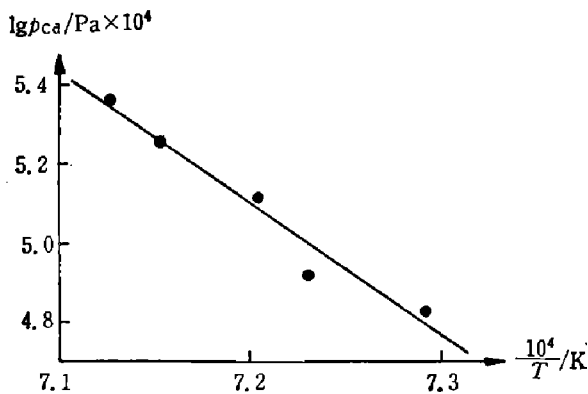


图 3 CdTe 熔体的 Cd 平衡分压

Fig. 3 Cd partial pressures of CdTe melt.

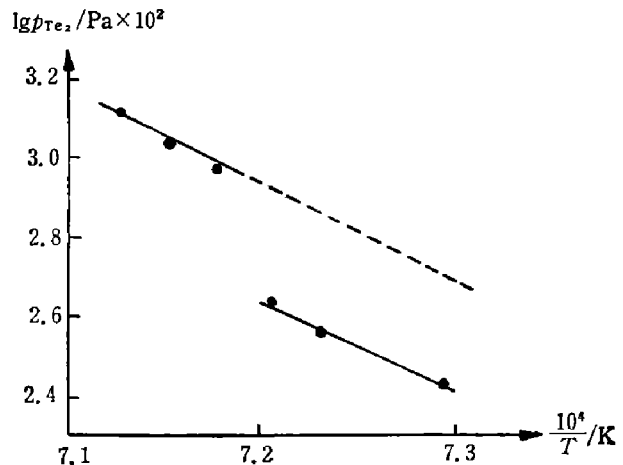


图 4 CdTe 熔体的 Te₂ 平衡分压

Fig. 4 Te₂ partial pressures of CdTe melt.

表 2 $T < 1115^\circ\text{C}$ 时的 Te₂ 分压

Table 2 Te₂ partial pressures at $T < 1115^\circ\text{C}$.

$t, ^\circ\text{C}$	1115	1110	1098
$p_{\text{Te}_2}, \text{Pa} \times 10^2$	8.172	7.010	4.829

由测定结果得到的 Cd 和 Te₂ 分压与温度关系见图 3 和图 4。图 3 中以最小二乘方近似求得的直线为

$$\lg p_{\text{Cd}} = 29.02 - \frac{33210}{T} \quad (9)$$

根据校验结果, 样品温度低于 1115°C 时, 得到的相应于 Te₂ 分压的一组静电计读数偏低。由温度高于 1115°C 时测得数据, 以最小二乘方近似求得的直线方程为

$$\lg p_{\text{Te}_2} = 21.34 - \frac{25580}{T} \quad (10)$$

由式(10)算得温度在 1115°C 以下的 Te_2 分压见表 2。

Brebrick R. F.^[5]测得 CdTe 熔点(1098°C)温度下 Cd 分压为 6.58×10^4 Pa, Te_2 分压为 5.57×10^3 Pa。我们所得结果 Cd 分压为 6.71×10^4 Pa, Te_2 分压为 4.829×10^3 Pa, 两者相当接近。

光吸收法与其他测定半导体化合物平衡蒸气分压方法(如相平衡法、露点法、高压迴流法)的区别主要在于可精确测定各组元的分压,并且可测的压力范围较大。这一方法也可用于测定其他固态或熔态化合物与溶体的平衡蒸气分压。

参 考 文 献

- [1] Nobel D. de, *Phil. Res. Repts.*, **14** (1959), 361.
- [2] Goldfinger P., *Trans. Far. Soc.*, **59** (1963), 2851.
- [3] Machol R. E. and Westrum E. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958), 2950.
- [4] Nesmeyanov A. N., *Vapor Pressure of Chemical Elements*, 1963.
- [5] Brebrick R. F., *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971), 2014.

OPTICAL ABSORBANCE MEASUREMENT OF EQUILIBRIUM PARTIAL PRESSURES OVER CdTe MELT

SANG WENBIN, ZHOU SHUQUAN, WU WENHAI
(Shanghai University of Science and Technology)

ABSTRACT

Equilibrium partial pressures over CdTe melt at different temperatures have been determined by means of optical absorbance measurements. The author's results at the liquidus temperature of CdTe are compared with those obtained by R. F. Brebrick.