

TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 279

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
XXII

(Полупроводниковые материалы I)

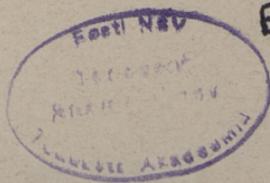
ТALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 279 1969

УДК 621.315

СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
XXII

(Полупроводниковые материалы I)

ТАЛЛИН 1969



Ep. 9675

УДК 621.315.592.537

Ю.А.Варвас, М.Э.Алтосаар,
М.Т. Ныгес, П.Л. Куик

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФИДОВ
ЦИНКА И КАДМИЯ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ЛЮМИНЕС-
ЦЕНТНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В в е д е н и е

О существовании твердых растворов сульфидов цинка и кадмия сообщалось уже в 1939 г. [1]. Смешанные кристаллы $Zn_x Cd_{1-x}S$ (x -молярная доля ZnS в соединении может непрерывно меняться от 0 до 1) в зависимости от способа приготовления могут иметь либо структуру сфалерита [2], либо вюрцита [3]. Монокристаллы и порошки $Z_x Cd_{1-x}S$ достаточно полно изучены по люминесцентным свойствам [4].

В последнее время возрастает интерес и к фотопроводимости $Zn_x Cd_{1-x}S$. Получены достаточно фоточувствительные $Zn_x Cd_{1-x}S$ монокристаллы [3] и спеченные слои [5, 6]. Ширина запрещенной зоны $Zn_x Cd_{1-x}S$ монотонно возрастает от 2,4 эв ($x = 0$) до 3,7 эв ($x = 1$); максимум спектральной фоточувствительности смещается из области $\lambda = 520$ нм ($x = 0$) в область $\lambda = 350$ нм ($x = 1$); энергия ионизации доноров (примесь Cd_i) возрастает от 0,02 эв ($x = 0$) до 0,3 - 0,4 эв ($x > 0,3$); кратность отношения фото- и темнового токов ($k = \frac{i}{i_T}$) резко возрастает при $x \geq 0,2$ за счет снижения темновой проводимости [3]. Сме-

шанные кристаллы $Zn_xCd_{1-x}S$ проявляют все типичные для фотопроводников A^2B^6 эффекты, в том числе температурное и инфракрасное гашения фотопроводимости [3]. Это позволяет применить к $Zn_xCd_{1-x}S$ модель фотопроводимости фотопроводников типа CdS , основанную на s - и γ -центрах рекомбинации [7].

Помимо практической ценности (например, вариация спектра фоточувствительности) смешанные кристаллы $Zn_xCd_{1-x}S$ представляют и теоретический интерес, позволяя исследовать связь локальных центров с собственными дефектами решетки основания фотопроводника (например, есть основания полагать, что γ -центры - центры чувствительности - связаны с катионными вакансиями [3]).

Целью настоящей работы было получение фоточувствительных порошков $Zn_xCd_{1-x}S$ и исследование возможности приготовления на их основе таблеточных фотопроводников, которые до сих пор изготавливались в нашей лаборатории из CdS , $CdSe$ и $CdS \cdot CdSe$ [8-II].

Экспериментальная часть

а) Получение порошков $Zn_xCd_{1-x}S$. В качестве исходных материалов использовались мелкодисперсные порошки ZnS (д/л) и CdS (д/л). Кристаллизация в закрытой ампуле [8] предполагает дезоксидацию исходных порошков, которая проводилась в потоке водорода и сероводорода при температуре $500^\circ C$. Дезоксидированные порошки ZnS и CdS смешивались в следующих молярных отношениях: $x = 0; 0,1; 0,2; \dots 1,0$. Для снижения температуры кристаллизации [3], а также для получения более прочных таблеток в смесь в качестве плавня вводился либо йодид кадмия, либо хлорид кадмия. Имеется указание о возможности использования для подобной цели и смеси $CdCl_2 \cdot Cd$ эвтектического состава с температурой плавления эвтектики $359^\circ C$ [12]. Кристаллизация порошка проводилась в эвакуированной запаянной кварцевой ампуле при $1000^\circ C$ в течение 8 часов с последующим медленным остыванием.

x	Порошки		Таблетки Zn, Cd, I-x.S.I				отожженные в атм.воздуха при 600°C			
	цвет кристаллов	лиминаescенция цвет	верхняя сторона		нижняя сторона		объем		интен-сив-ность	
			цвет	интен-сив-ность	цвет	интен-сив-ность	цвет			
0	красный	темно-красный	н	темно-красный	н	темно-красный	сн	красный	в	
0,1	оранжевый	красный	н	желтый	в	темно-красный	сн	светло-красный	св	
0,2	темно-желтый	красно-оранже- вый	с	желто-зеленый	в	красный (пестрый)	сн	красно-оранжевый	св	
0,3	желтый	красно-оранже- вый	с	желто-зеленый	в	красный (пестрый)	сн	оранжевый	св	
0,4	желтый	оранжевый	с	желто-зеленый	в	красно-оранжевый (пестрый)	сн	светло-оранжевый	св	
0,5	светло-желтый	желто-оранже- вый	в	желто-зеленый	в	оранжевый (пестрый)	сн	желто-оранжевый	св	
0,6	беловато- желтый	желтый	в	желто-зеленый	в	желто-оранжевый (пестрый)	сн	желто-оранжевый	св	
0,7	беловато- желтый	светло-зеленый	в	желто-зеленый	в	желтый (пестрый)	сн	желтый	св	
0,8	беловатый	зеленый	св	зеленый	в	зеленый (пестрый)	сн	светло-желтый	св	
0,9	белый	синева-то- голубой	св	зеленый	св	зеленый (пестрый)	н	желто-зеленый	св	
1,0	белый	голубой	св	беловато- голубой	св	светло-зеленый (пестрый)	н	беловатый	св	

П р и м е ч а н и е. Интенсивность лиминесценции: сн - верхняя; н - нижняя; с - средняя; в - высокая; св - сверхвысокая.

Полученный порошок состоял из смешанных кристаллов $Zn_xCd_{1-x}S$ гексагональной модификации. Кристаллы имели форму правильных шестигранных призм со средними размерами 40–80 мкм. Цвет и люминесценция кристаллов $Zn_xCd_{1-x}S$, полученных в атмосфере CdJ_2 , в зависимости от композиции приведены в табл. I. Кристаллы, полученные в присутствии $CdCl_2$, несколько крупнее и в случае введения в смесь $CdCl_2$ более 5% по весу окружены мелкодисперсными прилипшими частицами примерно одного цвета с кристаллами основания, однако обладающими люминесцентным свечением несколько более красного оттенка по сравнению со свечением основания люминофора^ж). Промывкой в дистиллированной воде или травлением в смеси минеральных кислот $HCl \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$ прилипшие частицы легко удалялись. Растворимость в воде и смеси минеральных кислот дает основание полагать, что прилипшие кристаллы — это $CdCl_2$, а несколько более длинноволновое свечение по сравнению с кристаллами основания люминофора указывает на активацию $CdCl_2$ сульфидами цинка и кадмия, т.е. на твердые растворы $CdCl_2 \cdot ZnS$ и $CdCl_2 \cdot CdS$ [13]. Оставшийся порошок состоит из прозрачных гексагональных кристаллов $Zn_xCd_{1-x}S$ в виде правильных шестигранных призм с зеркально гладкими поверхностями. Характеристики кристаллов $Zn_xCd_{1-x}S$, полученных с плавнем $CdCl_2$, после удаления фазы хлоридов аналогичны характеристикам $Zn_xCd_{1-x}S$, полученным с плавнем CdJ_2 (см. табл. I).

Свечение кристаллов основания $Zn_xCd_{1-x}S$ по цвету аналогично т.н. "самоактивированным" люминофорам, которые, как показал А.М. Гурвич [4], в действительности активированы хлором^{жж}. Это может служить доказательством

^ж Использовалось люминесцентное устройство ОИ-17

^{жж} Ответственными за свечение являются ассоциативные центры $V_{Zn}Cl'$ или $V_{Cd}Cl'$ [4] Аналогично можно предполагать образование центров $V_{Zn}J'$ и $V_{Cd}J'$ в случае легирования CdJ_2 .

частичного внедрения хлора и йода в решетку $Zn_xCd_{1-x}S$ в процессе кристаллизации, следовательно, мы имеем смешанные кристаллы $Zn_xCd_{1-x}S : Cl$ или $Zn_xCd_{1-x}S : J$ в зависимости от атмосферы кристаллизации^{*}. Сильное донорное влияние йода на проводимость твердых растворов сульфидов цинка и кадмия, полученных с плавнем CdJ_2 , отмечается и в [3].

б) Приготовление таблеток из порошков $Zn_xCd_{1-x}S$. Полученные вышеописанным способом порошки прессовались в таблетки диаметром 6 мм и толщиной 0,5–0,8 мм в стальных прессформах под давлением 6000 кг.см^{-2} . Прочность таблеток убывала с увеличением содержания ZnS . В случае введения в качестве плавня CdJ_2 менее 20% и $CdCl_2$ менее 5% таблетки рассыпались при извлечении их из прессформы. Также не спрессовались таблетки из промытого или протравленного порошка. Невозможно было получить прочных таблеток и из порошка, в который $CdCl_2$ вводился после кристаллизации. Из этих фактов следует, что для спрессуемости порошка $Zn_xCd_{1-x}S$ $CdCl_2$ (или CdJ_2) должен играть роль как активатора, так и связующего вещества.

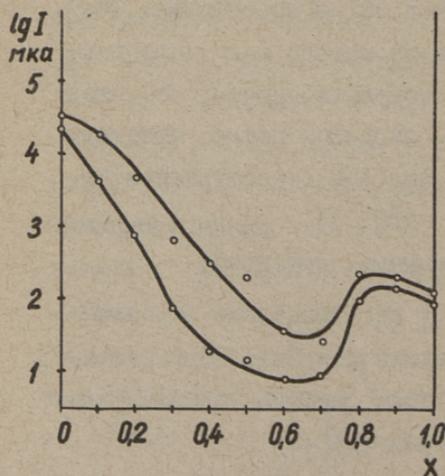
Люминесценция таблеток по цвету не отличалась от люминесценции порошка, однако значительно уступала по интенсивности, что согласуется с известным фактом гашения люминесценции при дроблении кристаллов [14].

Для сенсibilизации фоточувствительности [11] таблетки подвергались термообработке – термической активации (ТА).

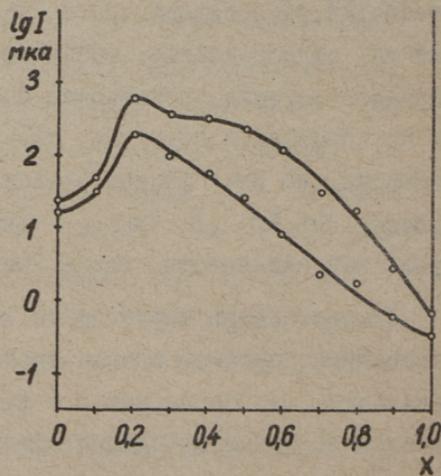
Термическая обработка проводилась в атмосфере воздуха в муфельной печи с электронным стабилизатором температуры [10]. Температура термообработки выбиралась в диапазоне $500\text{--}700^\circ\text{C}$ (остывание медленное). Температурный диапазон ТА ограничен снизу (около 500°C) минимальной температурой спекания

^{*} Следует подчеркнуть, что исходные порошки содержат некоторое количество хлора, также хлор внедряется в ZnS и CdS в процессе дезоксидации [4].

или срастания зерен таблетки, сверху (около 700°C) - процессами окисления [II]. Был выбран следующий режим ТА: прогрев в течение 10 мин. при $T = 600^{\circ}\text{C}$ + медленное остывание до комнатной температуры со средней скоростью $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Значения фототока i (при освещенности в 200 лк от источника типа А) и темнового тока i_t (через 30 сек. после выключения света) термически активированных таблеток $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ с растровыми индиевыми электродами на одной стороне (нанесенными испарением в вакууме $10^{-3} - 10^{-4}$ тор) в зависимости от x приведены на фиг. 1 (электроды на верхней стороне таблетки) и на фиг. 2 (электроды на нижней, обращенной к диску, стороне таблетки). В обоих случаях i и i_t имеют тенденцию уменьшаться с увеличением x (содержания ZnS).



Фиг. 1. Зависимость фототока (верхняя кривая) и темнового тока (нижняя кривая) от композиции в случае нанесения электродов на верхнюю сторону таблетки



Фиг. 2. То же, что и на фиг. 1, однако электроды нанесены на нижнюю сторону таблетки

Однако эта тенденция нарушается (имеется провал) в области $x = 0,4-0,7$ (см. фиг. 1) и $x = 0-0,1$ (см. фиг. 2). Наблюдаемая аномалия (немонотонность изменения i и i_t) представляет объект дальнейших исследований. Отметим, что

немонотонность изменений наблюдается и в люминесценции $Zn_x Cd_{1-x} S$ люминофоров с изменением x [15]. Малая кратность изменения фототока K во всем диапазоне $x = 0-1,0$ свидетельствует о сильном донорном влиянии йода. Для повышения K следует либо создавать более благоприятные условия для самокомпенсации проводимости — увеличить температуру и продолжительность, а также изменить атмосферный режим TA^* , либо наряду с донорной примесью ввести в $Zn_x Cd_{1-x} S : J$ и акцепторную примесь, например, медь.

Данные по люминесценции термообработанных таблеток $Zn_x Cd_{1-x} S : J$ приведены в табл. I. В то время как верхняя сторона таблеток обладает ярким свечением, изменяющимся от красного до зеленого и светло-голубого с ростом x (содержания ZnS), нижняя сторона (обращенная к никелевому диску) светится очень слабо. Отмеченное яркое свечение возбуждается, однако, в тонком приповерхностном слое, удаление которого обнаруживает более красное (длинноволновое), но не менее яркое свечение внутренних слоев таблетки. Различие в свечении поверхности и объема таблетки (свечение объема почти идентично со свечением соответствующего порошка, см. табл. I) очевидно связано с воздействием атмосферы термообработки, вероятно, кислорода [4], а тушение свечения на нижней стороне обусловлено некоторой диффузией атомов никеля в таблетку. Эффект гашения свечения исчезает, если при термообработке под таблетки подложить кварцевую пластинку, предотвращающую диффузию никеля.

* Предварительные опыты с таблетками $CdS : Cu : Cl$, проведенные в нашей лаборатории Х.Аарна, показали, что самокомпенсация легко достигается прогревом в потоке азота при $500^\circ C$ в течение 2-5 часов с последующим медленным охлаждением. После такой TA кратность изменения фототока достигает $10^6 - 10^7$.

В ы в о д ы

1. Кристаллизацией в фазе плавня $CdCl_2$ или CdJ_2 получен непрерывный ряд порошков твердых растворов сульфидов цинка и кадмия с кристаллами гексагональной модификации.

2. Смешанные кристаллы сульфидов цинка и кадмия проявляют люминесценцию, характерную для т.н. "самоактивированных" люминофоров, что указывает на легирование основания люминофора хлором (или йодом) в процессе кристаллизации.

3. Прессованные таблетки в ряду $Zn_xCd_{1-x}S$ имеют достаточную прочность только при введении в смесь перед кристаллизацией хлорида кадмия не менее 5% или йодида кадмия не менее 20%.

4. Проводимость и фотопроводимость отожженных в атмосфере воздуха таблеток $ZnCd_{1-x}S$ убывает по мере роста x .

5. Различие в свечении поверхности и объема отожженных таблеток указывает на сильное воздействие атмосферы (кислорода) термообработки на $Zn_xCd_{1-x}S$.

Л и т е р а т у р а

1. J. H. G i s o l f. Physica, 6, 34 (1939).
2. Н. Н. С и р о т а, В. П. Ш и м а н с к а я. ДАН БССР, 8, 7, 436 (1964).
3. E. A. D a v i s, E. L. L i n d. J. Phys. Chem. Solids, 29, 1, 79 (1968).
4. А. М. Г у р в и ч. Докторская диссертация. Москва 1968.
5. R. N i o k i, M. N a g a d o m e, H. K u k i m o t o. Japan J. Appl. Phys. 2 (1963).
6. M. N a g a d o m e, H. K a w a s h i m a. J. Electrochem. Soc. 114, 10, 1072 (1967).
7. В. Е. Л а ш к а р е в, А. В. Л ю б ч е н к о, М. К. Ш е й н м а н. ФТТ, 7, 6, 1717 (1965).

8. Ю.А. В а р в а с и др. Всесоюзное совещание по полупроводниковым соединениям A^2B^6 и их применению. Киев 2-8 июня 1966 г. Тезисы докладов, стр. 67.

9. Ю.А. В а р в а с, Л.И. Т ю р н. Труды ТПИ, серия А, № 236, 19 (1966).

10. П.Л. К у к к. Диссертация, Таллин 1967.

11. Ю.А. В а р в а с, П.Л. К у к к. Труды ТПИ, серия А, № 262, 59 (1968).

12. Л.А. С ы с о е в, Я.А. О б у х о в с к и й, Д.С.Б и д - н а я. Сб. Рост кристаллов IV, "Наука", 1964.

13. А.М. Г у р в и ч. Оптика и спектроскопия 12, 5. 642 (1962).

14. Х.Х.Л у д р и и др. См.наст.сборник, стр. II5.

15. А.М. Г у р в и ч, М.А. И л ь и н а. Оптика и спектроскопия, 23, 1, 106 (1967).

J.Varvas, M.Altosaar, M.Nöges, P.Kukk

Preparation of $Zn_xCd_{1-x}S$ Photoconductive

Sintered Pellets

Summary

The different conditions of preparing powdered photoresistors from $ZnS-CdS$ have been studied. The photoconductivity and luminescence have been investigated. It has been found that in different sintering conditions different photosensitivity and luminescence can be observed.

УДК 621.315.592

Ю.А.Варвас, К.В.Керм

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{II} B^{VI}$
(Сообщение УШ)

Сенсибилизация химически пульверизированных
пленок сульфида кадмия

В литературе относительно мало данных по влиянию технологических факторов на образование и свойства химически пульверизированных пленок сульфида кадмия [1, 2]. Ранее нами были опубликованы данные по влиянию исходных солей и температуры подложки на электрические свойства и структуру пленок CdS [3, 4]. В данной работе основное внимание обращается на: 1) образование CdO , проводимость которого может перекрывать фотопроводимость CdS , 2) влияние температурных факторов на сенсибилизацию пленок.

Анализируя условия роста CdS пленок, мы установили, что образование CdO может происходить двояким образом: а) если исходные соли, используемые для пульверизации, дают промежуточные продукты, при разложении которых образуются кислородсодержащие соединения, способные превращаться уже при температурах порядка $450^{\circ}C$ в CdO ; б) при обработке пленок сульфида кадмия при высокой температуре $\sim 550 - 600^{\circ}C$, когда образование CdO обусловлено окислением CdS кислородом воздуха [5].

Низкотемпературное образование CdO зависит в основном от выбора исходной соли, доставляющую ион кадмия. При применении хлорида или нитрита кадмия, образования CdO при низких температурах не наблюдается (табл. I, фиг. 1,2).

Т а б л и ц а I

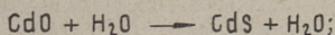
Свойства пленок CdS , полученных из $Cd(NO_3)_2$ и $Cs(NH_2)_2$

№ опыта	Температура подложки	Активаторы	Обработка	Удельная проводимость, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		Кратность
				при 200 лк	темновая	
1	300°C	-	-	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	1,4
2	400°C	-	-	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	1,5
3	300°C	-	на воздухе 550°C 15 мин.	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	3,3
4	300°C	$CdCl_2$ $CuCl_2$	на воздухе 550°C 15 мин.	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-9}$	10^6

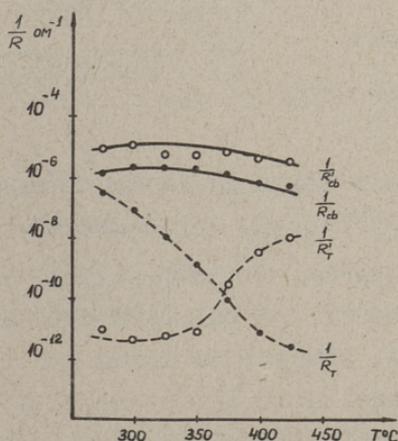
Иначе обстоит дело с использованием ацетата кадмия в качестве исходной соли. Кратковременный отжиг таких пленок при температуре 450°C уже вызывает образование CdO с высокой проводимостью, перекрывающую проводимость сульфида кадмия (табл. 2, опыт 2,3).

Для устранения влияния CdO были применены четыре способа, основанные на разных химических процессах. Во-первых, предполагалось, что ацетат кадмия при изготовлении из него раствора гидролизует, и продукты гидролиза, разлагаясь на горячей подложке, образуют соединения, которые при термической обработке превращаются в CdO . Подавлением гидролиза (при прибавлении соляной кислоты концентрацией $10^{-3}M$ в $10^{-2}M$ раствор реакционных компонентов) можно, следовательно-

но, предотвращать образование низкотемпературного CdO (таблица 2, опыт 7,8). Во-вторых, обработка в атмосфере сероводорода. В-третьих, обработка в атмосфере инертного газа согласно реакциям



которая позволяет избавиться от окиси кадмия (таблица 2, опыт 5,4). В-четвертых, CdO удаляется обработкой в концентрированной уксусной кислоте, которая растворяет CdO , но не действует на CdS (табл. 2, опыт 6,9).



Фиг. 1. Зависимость проводимости пленок $CdS : Cu : Cl$ от температуры подложки:

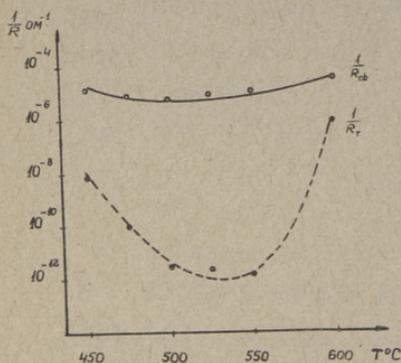
$\frac{1}{R_{cb}}$ — световая проводимость при 200 лк после пульверизации,

$\frac{1}{R_T}$ — темновая проводимость после пульверизации,

$\frac{1}{R'_cb}$ — световая проводимость при 200 лк после термической обработки при $550^{\circ}C$ 15 мин,

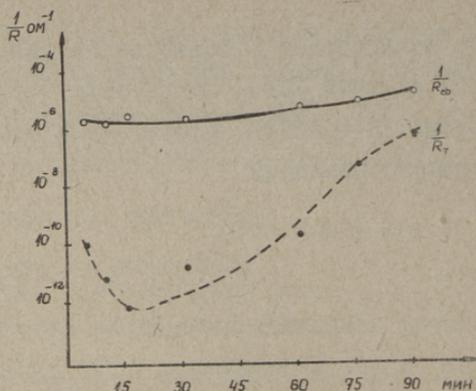
$\frac{1}{R'_T}$ — темновая проводимость после термической обработки при $550^{\circ}C$ 15 мин

Образование окиси кадмия окислением сульфида кадмия ограничивает выбор температуры и продолжительности термической обработки на воздухе (фиг. 1,2,3).



Фиг. 2. Зависимость проводимости пленок $CdS:Cu:Cl$, полученных при $300^{\circ}C$ от температуры обработки в течение 15 мин:

— световая проводимость при 200 лк,
 ---- темновая проводимость



Фиг. 3. Зависимость проводимости пленок $CdS:Cu:Cl$, полученных при $300^{\circ}C$ от времени обработки при температуре $500^{\circ}C$:

— световая проводимость при 200 лк
 ---- темновая проводимость

Кроме влияния окиси кадмия при возникновении фоточувствительности следует учесть и ряд других факторов.

В выращивании пульверизированных пленок из раствора хлорида кадмия и тиомочевины нет опасности образования "низкотемпературного" CdO , но все же пленки при низких температурах подложки содержат много других примесей, в том числе различных неразлагающихся соединений хлора. Об этом свидетельствует химический анализ пленок (табл. 3), проведенный методом амперометрического титрования [6].

Пленки, полученные при температуре подложки $300^{\circ}C$, содержат до 9,1% хлора, что соответствует еще большему содержанию соединений хлора в пленке. Следовательно, содержание фазы CdS еще мало. С повышением температуры подложки и подвержением пленок термической обработке, содержание хлора в пленках уменьшается (таб. 3,4) и фоточувствительность повышается (фиг. 1,2).

В таблице 4 приведены данные по содержанию хлора в пленках CdS , полученных при температуре $300^{\circ}C$ и обработанных

Таблица 2

Свойства пленок CdS, полученных из

Cd(CH₃COOH)₂ и CS(NH₂)₂

№ опы-та	Темпе-рату-ра подлож-ки, °C	Активато-ры	Обработка	Удельная проводи-мость, ом ⁻¹ · см ⁻¹		Крат-ность
				при 200 лк	темно-вая	
1	300	-	-	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	
2	300	-	на воздухе 450°C 15 мин.	2,5·10 ⁻¹	2,5·10 ⁻¹	-
3	300	-	на воздухе 550°C 15 мин	12	12	-
4	300	-	в аргоне 650°C 15 мин	3·10 ⁻⁶	2,5·10 ⁻⁶	1,3
5	300	-	в H ₂ S 550°C 15 мин	5·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	-
6	300	-	на воздухе 450°C 15 мин + + уксусной кислотой	5,5·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁷	1,1
7	300	HCl CuCl ₂	—	6·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁷	10
8	300		на воздухе 550°C 15 мин	1,2·10 ⁻⁵	5·10 ⁻¹⁰	2,4·10 ⁴
9	300	CdCl ₂ CuCl ₂	на воздухе 550°C 15 мин + + уксусной кислотой	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁹	1·10 ⁵

в атмосфере воздуха в интервале температур 450–600°C в течение 15 мин. Выход хлора затруднен вследствие малой продолжительности термической обработки (15 мин) и медленности процессов диффузии. Этим объясняется то, почему пленки, полученные

Т а б л и ц а 3

Содержание хлора в пленке в зависимости
от температуры подложки

Температура подложки, °C	Содержание хлора, %
300	9,1
340	1,1
375	0,6
400	0,2
425	≤ 0,2

Т а б л и ц а 4

Содержание хлора в пленке в зависимости
от температуры обработки

Температура обработки, °C	Содержание хлора, %
450	2,5
475	2,0
500	0,3
525	0,25
550	≤ 0,2
600	≤ 0,2

при температуре подложки 425°C, содержали меньше хлора, чем пленки, полученные при 300°C и обработанные при 450°C.

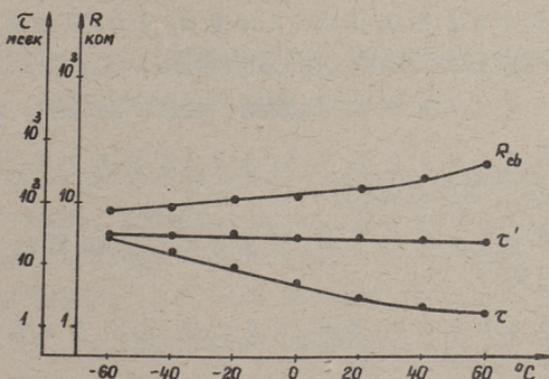
Следовательно, одной из причин низкой фоточувствительности пленок, полученных при низких температурах подложки, является химическая загрязненность пленок.

С повышением температуры темновая проводимость падает, одновременно пленка приобретает кристаллическую структуру (типа вюрцита), а при высоких температурах наблюдается образование текстуры [4]. Мы полагаем, что другой причиной малой фоточувствительности при низких температурах является отсутствие кристаллической структуры и малая степень самокомпенсации проводимости. В отличие от спрессованных и

спеченных таблеток [7], процесс сенсibilизации пленок меньше чувствителен к укрупнению кристаллической структуры.

Дальнейшее увеличение продолжительности и температуры отжига вызывает окисление сульфида кадмия, в результате чего увеличивается темновая проводимость (фиг. 1,2,3).

Как показывают проведенные опыты, процесс выращивания химически пульверизированных пленок CdS можно осуществить либо в одной стадии, либо с последующей термической обработкой. Второй способ следует выбирать в том случае, если температура подложки не обеспечивает достаточной самокомпенсации.



Фиг. 4. Зависимость светового сопротивления и инерционности пленок $CdS : Cu : Cl$ при освещенности 200 лк от температуры:

τ' — постоянная времени нарастания фототока,

τ — постоянная времени спада фототока

Выяснение процессов образования химически пульверизированных пленок позволили разработать пленочные фоторезисторы, обладающие высокой фоточувствительностью [3]. Спектральные и люксамперные характеристики этих фоторезисторов аналогичны характеристикам фоторезисторов, полученных методом активации в порошке [8].

Основным достоинством пленочных фоторезисторов является их малая инерционность и небольшая зависимость инерци-

онности от температуры, что позволяет их использовать в системах, работающих при температурах от +60 до -60°C (фиг. 4).

Л и т е р а т у р а

1. R.R. Chamberlin, J.S. Skarman. J. Electrochem. Soc., 113, 1, 86 (1966).

2. R.R. Chamberlin. Amer. Ceram. Soc. Bull., 45, 8, 698 (1966).

3. Ю.А. Варвас, К.В. Керм. Труды ТПИ, серия А, № 254, 75 (1967).

4. Ю.А. Варвас, К.В. Керм, Р.Р. Паккас. Труды ТПИ, серия А, № 262, 41 (1968).

5. Д.М. Чижигов. Кадмий. Изд. "Наука", М. 32 (1967).

6. А.Ю. Пиксарв, Х.Х. Хедреярв. Труды ТПИ, серия А, № 263, 81 (1968).

7. Ю.А. Варвас, П.Л. Кукк. Труды ТПИ, серия А, № 262, 59 (1968).

8. Ю.А. Варвас, К.В. Керм, Т.Б. Нирк. См. наст. сборник, стр. 21.

J. Varvas, K. Kern

Sensibilisation of Chemically Sprayed Cadmium

Sulphide Films

Summary

The dependence of photoconductivity of chemically sprayed CdS films on the parameters of technological processes has been studied experimentally.

A role of CdO in photoconductivity of CdS films has been studied, and chemical methods to remove it have been given.

It has been found that CdO can be formed in the chemically sprayed films of CdS by hydrolysing starting salts of cadmium and baking the films in the air.

УДК 621.315.592

Ю.А. Варвас, К.В. Керм, Т.Б. Нирк

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{II} B^{VI}$
(сообщение IX)

Фотоэлектрические свойства химически пульверизи-
рованных пленок $CdS:Cu:Cl$

Химически пульверизированные пленки сульфида кадмия можно легировать, добавляя активаторы непосредственно к распыляемому раствору и обрабатывая полученные пленки в атмосфере воздуха [1, 2] или проводя термическую обработку в среде, не содержащей кислорода [3]. В обоих случаях температура подложки при росте пленок определяет электрофизические свойства пленок и получение воспроизводимых результатов требует точного контроля этой температуры.

В пленки, полученные методом вакуумного испарения, часто диффундируют примеси из легированного порошка при повышенных температурах [4]. Этот способ не предъявляет особых требований к чистоте исходных пленок и поэтому был выбран в качестве метода для легирования относительно грязных химически пульверизированных пленок.

Экспериментальная часть

Исходные пленки сульфида кадмия толщиной в 3 мкм получались распылением растворов хлористого кадмия и тиомочевинны на стеклянную подложку с температурой $400^{\circ}C$. Для ле-

гирования исходные пленки погружались в легированный порошок сульфида кадмия и нагревались для обеспечения диффузии примесей.

Легированный порошок содержал в качестве примесей медь $5 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{гCu}}{\text{гCdS}}$ и хлор $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{гCl}}{\text{гCdS}}$ и был получен методом, описанным в [5]. Для придания легированным пленкам фоточувствительности их обработали на воздухе при температуре 550°C 15 мин.

Для выяснения условий легирования пленок нагревание проводилось в активированном порошке в интервале температур $300 - 600^{\circ}\text{C}$ с 15 минут до 8 часов.

При высоких температурах $500 - 600^{\circ}\text{C}$ легирующий порошок пристаёт к пленкам, нарушая их структуру. Это можно объяснить возникновением жидкой фазы CdCl_2 , который был использован источником хлора при легировании порошка.

При концентрации хлора в легирующем порошке $10^{-3} \frac{\text{гCl}}{\text{гCdS}}$ оптимальной оказалась температура 400°C . Увеличивая концентрацию хлора в порошке, необходимо проводить легирование пленок при более низких температурах - до 350°C .

Количество меди, переходящее в пленки, зависит от времени легирования. В таблице I приведены соответствующие данные при 400°C , при концентрации меди 0,25% в порошке.

Концентрация меди в пленках определялась полярографическим способом. Таким образом, было найдено общее содержание меди (возможно, сюда входит и медь, составляющая отдельную от CdS фазу). Как следует из таблицы, выравнивание примесей после 1 - 2 часов протекает медленно, поэтому для практических целей достаточное время диффузии оказалось 2 - 3 часа при 400°C .

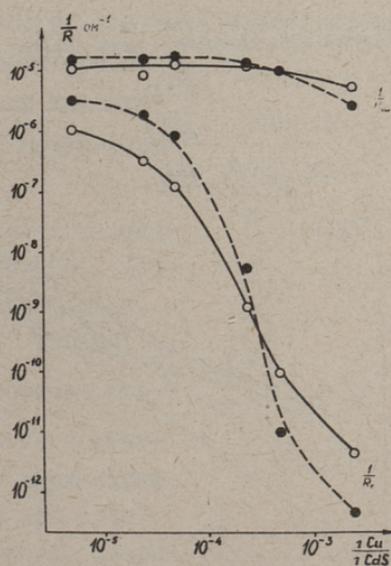
Т а б л и ц а I
Концентрация меди в пленке в зависимости от времени легирования

Время легирования, мин	Концентрация меди, %
I	2
15	0,07
30	0,11

I	2
60	0,13
90	0,15
180	0,16

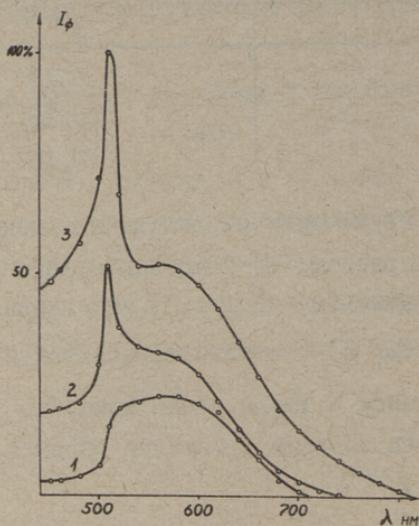
Легированные и термически обработанные пленки подвергались следующим измерениям: 1) темновая и фотопроводимость; 2) спектральная чувствительность; 3) инерционность; 4) люкс-амперная зависимость; 5) подвижность носителей тока.

Проводимость пленок с двумя различными, но постоянными концентрациями хлора зависит типичным образом от концентрации меди (фиг. 1).



Фиг. 1. Зависимость проводимости пленок $CdS : Cu : Cl$ от концентрации меди в порошке. Температура легирования $400^{\circ}C$, время 1 час:

- $\frac{1}{R_{св}}$ — световая проводимость,
- $\frac{1}{R_{т}}$ — темновая проводимость,
- $\frac{zCu}{zCl} = \frac{1}{1}$,
- $\frac{zCu}{zCl} = \frac{1}{5}$

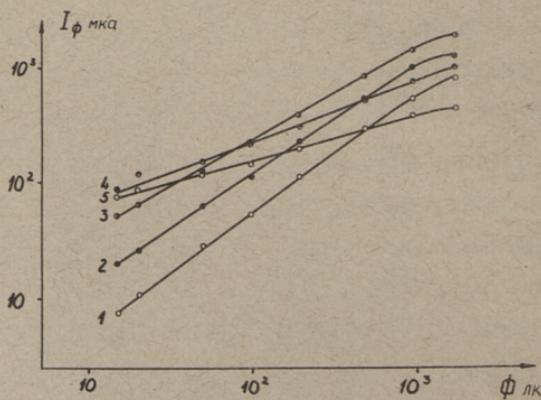


Фиг. 2. Спектральные характеристики пленок CdS:Cu:Cl:

$$1 - 2,5 \cdot 10^{-3} \frac{zCu}{zCdS};$$

$$2 - 5 \cdot 10^{-4} \frac{zCu}{zCdS};$$

$$3 - 2,5 \cdot 10^{-4} \frac{zCu}{zCdS}$$



Фиг. 3. Люксамперные характеристики пленок CdS:Cu:Cl:

$$1 - 2,5 \cdot 10^{-3} \frac{zCu}{zCdS} \qquad 4 - 5 \cdot 10^{-5} \frac{zCu}{zCdS};$$

$$2 - 5 \cdot 10^{-4} \frac{zCu}{zCdS} \qquad 5 - 2,5 \cdot 10^{-5} \frac{zCu}{zCdS}$$

$$3 - 2,5 \cdot 10^{-4} \frac{zCu}{zCdS}$$

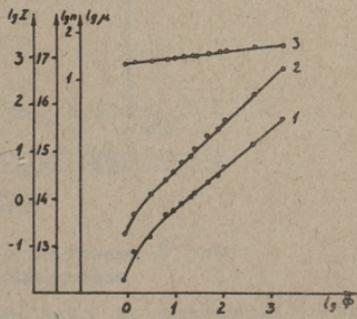
Избыток хлора при низких концентрациях меди увеличивает проводимость пленки благодаря донорным свойствам хлора. При высоких концентрациях меди проводимость таких пленок уменьшается по сравнению с пленками, легированными меньшим количеством хлора. Это можно объяснить увеличением растворимости меди в решетке CdS с повышением концентрации хлора.

Так как на графике приводятся концентрации примесей в легирующем порошке, то по графикам можно получить лишь условную картину влияния внедренных в решетку примесей Cu и Cl на электрические свойства пленок.

На фиг. 2 и 3 приводятся спектральные и люксамперные характеристики в зависимости от концентрации меди. Как видно из графиков, легко получить фоторезисторы с заданной спектральной характеристикой или люксамперными характеристиками, варьируя количество меди в порошке.

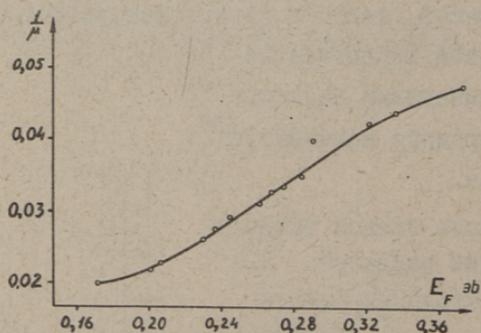
Инерционность пленок зависит от концентрации примесей. При больших концентрациях меди $2,5 \cdot 10^{-3} \frac{2Cu}{2CdS}$ и хлора $5 \cdot 10^{-3} \frac{2Cu}{2CdS}$ постоянная времени по спаду фототока составляет 4 - 8 мсек, по нарастанию фототока 20-40 мсек при освещенности 200 лк. Избыток хлора в порошке влияет на инерционность в том же направлении как и на проводимость - при малых концентрациях меди увеличивает инерционность, а при больших уменьшает ее.

Из измерений э.д.с. Холла рассчитывалась подвижность свободных электронов в пленках, которая оказалась равной 20 -



Фиг. 4. Зависимость концентрации свободных электронов (1), светового тока (2) и подвижности свободных электронов (3) в пленках от освещенности

- $50 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ в зависимости от освещенности. С ростом освещенности концентрация свободных электронов растет гораздо сильнее, чем подвижность μ (см. фиг. 4). Это указывает на концентрационный механизм фотопроводимости в пленках. Небольшое увеличение подвижности в диапазоне освещенностей в 10 - 1500 лк можно, по-видимому, объяснить заполнением центров донорного типа, ответственных за рассеяние носителей заряда [6]. Принимая рассеяние заряженными центрами доминирующим, можем по зависимости обратной подвижности от электронного квазиуровня Ферми судить об энергетическом распределении рассеивающих центров [7]. Плавная кривая $\frac{1}{\mu} (E_F)$ (см. фиг. 5) указывает на непрерывное распределение рассеивающих центров в пределах 0,16 - 0,36 эв ниже зоны проводимости.



Фиг. 5. Зависимость обратной подвижности ($1/\mu$) от электронного квазиуровня Ферми

Выводы

Метод легирования химически пульверизированных пленок путем диффузии из порошка обеспечивает получение легированных пленок в широком интервале концентраций примесей. В получаемых таким способом пленках доминирует концентрационный механизм фотопроводимости.

Данный метод позволяет получить фоторезисторы с заданными фотоэлектрическими свойствами.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.А. В а р в а с, К.В. К е р м. Труды ТПИ, серия А, № 254, 75 (1967).
2. Ю.А. В а р в а с, К.В. К е р м. См.наст.сборник, стр. 13 .
3. J. H i l l, R.R. C h a m b e r l i n. US Pat. 3.148.084.
4. A. V e c h t. "Physics Thin Films" Vol.3, N-Y.London 188 (1966).
5. Ю.А. В а р в а с и др. Труды ТПИ, серия А, № 195, 143 (1962).
6. П.Л. К у к к. Диссертация, Таллин 1967.
7. R.H. В u b e, Н.Е. М а с D o n a l d. Phys.Rev. 121,473 (1961).

J.Varvas, K.Kerm, T.Nirk

Photoelectrical Properties of Chemically Sprayed CdS:Cu:Cl Films

Summary

The embedding method has been used to activate the CdS films prepared by chemical spray technique.

The films of CdS were deposited to a thickness of 3μ . The impurities of CdS powder were varied.

Photocurrent-illumination characteristic, spectral response, photoresponse time and Hall emf were measured. It has been found that the properties of films can be controlled by the impurities of active powder.

The measurement of Hall emf has shown that the films have a concentration mechanism of photoconductivity.

УДК 621.315

Ю.А.Варвас, Ю.Я.Шведе

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

A^{II} B^{VI}

(Сообщение X)

О влиянии термической обработки на фото-
чувствительность легированного поликристал-
лического сульфида кадмия (II)

В в е д е н и е

Настоящая работа является продолжением работы [1] с использованием той же экспериментальной аппаратуры и методики измерений. Используемые концентрации легирующих примесей (Cl и Cu) сдвинуты в сторону меньших концентраций по сравнению с [1] (см. табл. I).

Т а б л и ц а I

конц. Cl \ конц. Cu	10 ⁻³	2·10 ⁻³	3·10 ⁻³	4·10 ⁻³	10 ⁻²	2·10 ⁻²	3·10 ⁻²	4·10 ⁻²
1,7·10 ⁻⁴	11	12	13	14	15	16	17	-
2,28·10 ⁻⁴	21	22	23	24	25	26	27	-
5,7·10 ⁻⁴	-	32	33	34	35	36	37	38

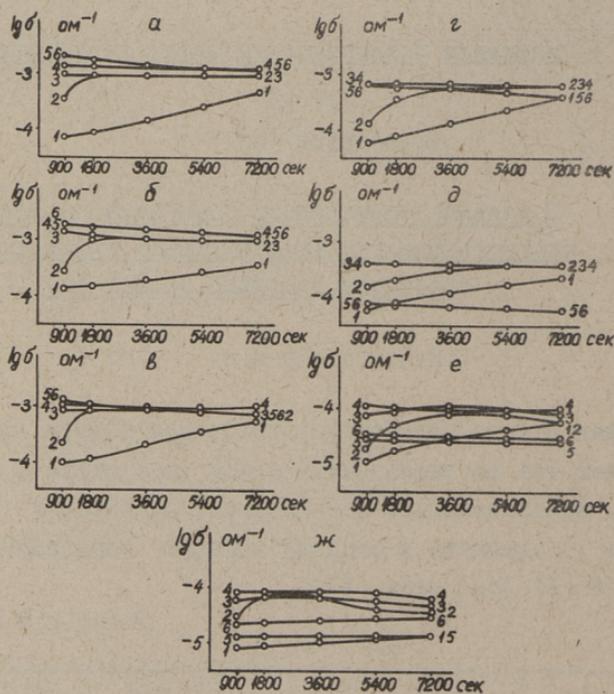
П р и м е ч а н и е: 1. Концентрации даны в г-атом/моль CdS.
 2. Комбинация из двух цифр кодирует материал.

Технологическая схема приготовления образцов приведена в [2].

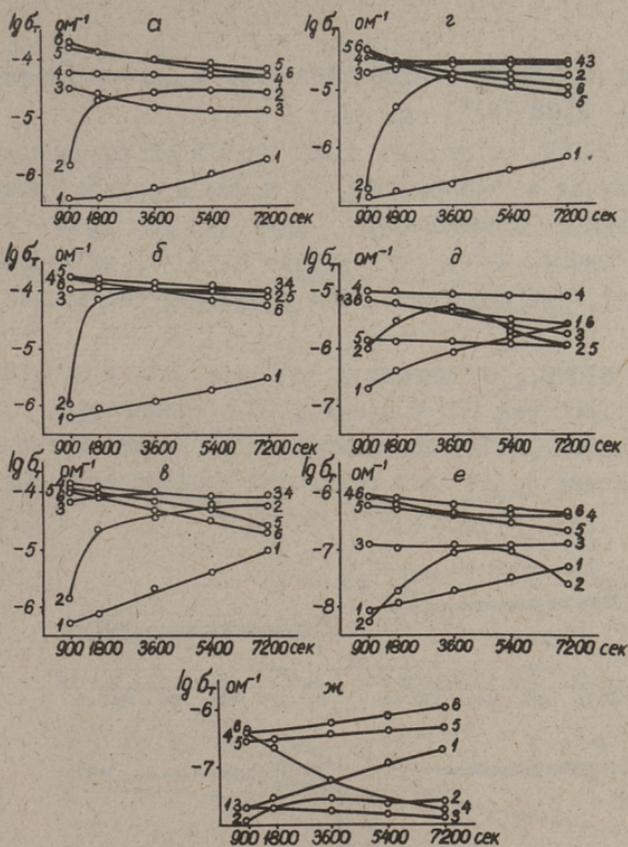
Экспериментальные данные

Зависимость световой и темновой проводимостей (σ и σ_T) от продолжительности термической активации (отжига).

С е р и я А. Для материалов первой строки таблицы I, (конц. Cu $1,7 \cdot 10^{-4}$), отожженных при 6 разных температурах T_0 , см. фиг. 1 и 2.



Фиг. 1. Зависимость σ от Δt для материалов первого ряда таблицы 1:
 а) мат. 17, б) мат. 16, в) мат. 14, г) мат. 14, д) мат. 13,
 е) мат. 12, ж) мат. 11.
 Спекание: 1-750°K, 2-780°K, 3-810°K, 4-840°K,
 5-870°K, 6-900°K



Фиг.2. Зависимость σ_T от Δt для материалов первого ряда таблицы 1:
 а) мат. 16, в) мат. 15, г) мат. 14, д) мат. 13, е) мат. 12, ж) мат. 11.
 Спекание: 1-750°K, 2-780°K, 3-810°K, 4-840°K, 5-870°K, 6-900°K

- 1) $T_0 = 750^\circ\text{K}$, σ и σ_T растут с Δt независимо от концентрации Cl ;
- 2) $T_0 = 780^\circ\text{K}$, σ и σ_T растут с Δt при $\Delta t < 1800$ сек, при $\Delta t = 5400 - 7200$ сек, σ и σ_T остаются постоянными;
- 3) $T_0 = 810^\circ$ и 840°K , σ и σ_T относительно мало зависят от Δt ;
- 4) $T_0 = 870^\circ$ и 900°K , за исключением материала II, σ и σ_T уменьшаются с Δt .

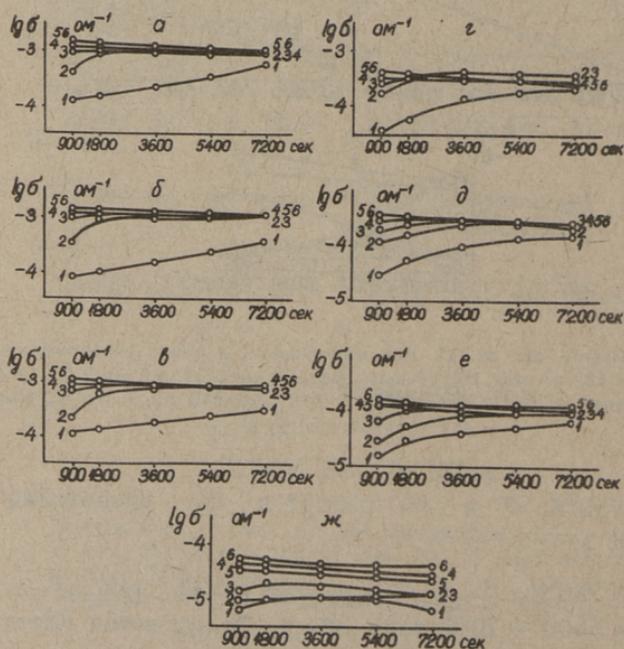
Интересно отметить, что при концентрации Cu $1,7 \cdot 10^{-4}$ $\sigma(\Delta t)$ и $\sigma_T(\Delta t)$ хорошо коррелируют.

Серия Б. Для материалов второй строки таблицы I (конц. Cu $2,28 \cdot 10^{-4}$) см. фиг. 3 и 4.

1) $T_0 = 750^\circ K$, σ растет с Δt для всех концентраций C_L , растет в случае материалов 22, 23 и 24, в случае остальных - практически не изменяется;

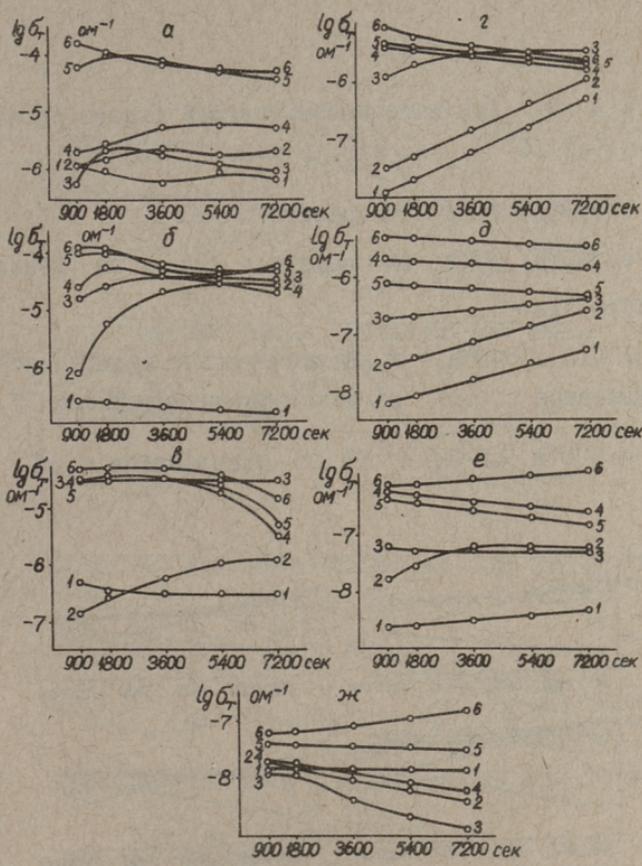
2) $T_0 = 780^\circ K$, σ и σ_T растут с Δt , за исключением материала 2I, для которого $\sigma = \text{конст.}$, σ_T несколько уменьшается;

3) $T_0 = 810^\circ K$, σ растет с Δt при $\Delta t = 900-1800$ сек, при $\Delta t > 1800$ сек $\sigma = \text{конст.}$, σ_T уменьшается с Δt для материала 2I, σ_T не зависит от Δt для материала 22 и σ_T растет с Δt для остальных концентраций C_L ;



Фиг.3. Зависимость σ от Δt для материалов второго ряда таблицы 1: а) мат. 27, б) мат. 26, в) мат. 25, г) мат. 24, д) мат. 23, е) мат. 22 ж) мат. 21

Спекание: 1- $750^\circ K$, 2- $780^\circ K$, 3- $810^\circ K$, 4- $840^\circ K$, 5- $870^\circ K$, 6- $900^\circ K$



Фиг.4. Зависимость σ от Δt для материалов второго ряда таблицы 1:
 а) мат. 27, б) мат. 26, в) мат. 25, г) мат.24, д) мат. 23, е) мат.22,
 ж) мат. 21.
 Спекание: 1-750°K, 2-780°K, 3-810°K, 4-840°K, 5-870°K, 6-900°K.

4) $T_0 = 840^{\circ}\text{K}$, σ практически не зависит от Δt , σ_T несколько растёт с Δt для материалов 26 и 27, для остальных уменьшается.

5) $T_0 = 870$ и 900°K , σ практически не зависит от Δt , σ_T уменьшается с Δt , за исключением материалов 21 и 22 при $T_0 = 900^{\circ}\text{K}$.

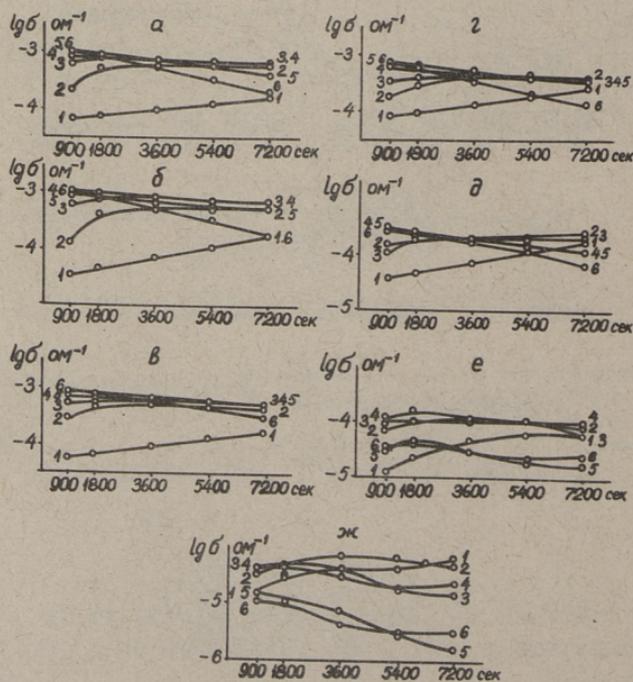
С е р и я В. Для материалов третьей строки таблицы I (конц. $Si\ 5,7 \cdot 10^{-4}$), см. фиг. 5 и 6.

1) $T_0 = 750^\circ K$, σ и σ_T растут с Δt .

2) $T_0 = 780^\circ K$, σ и σ_T растут с Δt , за исключением материала 3I.

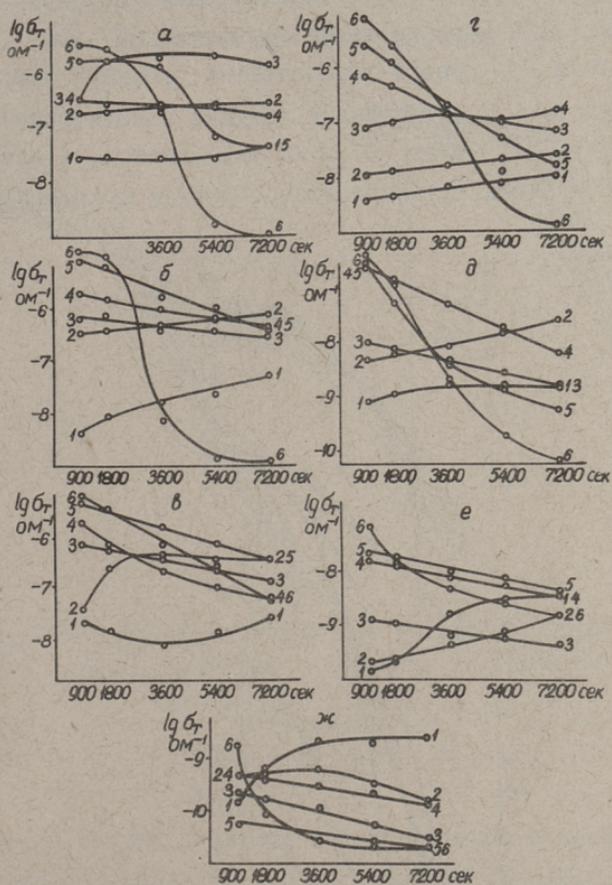
3) $T_0 = 810$ и $840^\circ K$, σ незначительно зависит от Δt , σ_T уменьшается с Δt за исключением материала 37.

4) $T_0 = 870$ и $900^\circ K$, σ и σ_T уменьшаются с Δt .



Фиг. 5. Зависимость $\dot{\sigma}$ от Δt для материалов третьего ряда таблицы 1: а) мат. 38, б) мат. 37, в) мат. 36, г) мат. 35, д) мат. 34, е) мат. 33, ж) мат. 32.

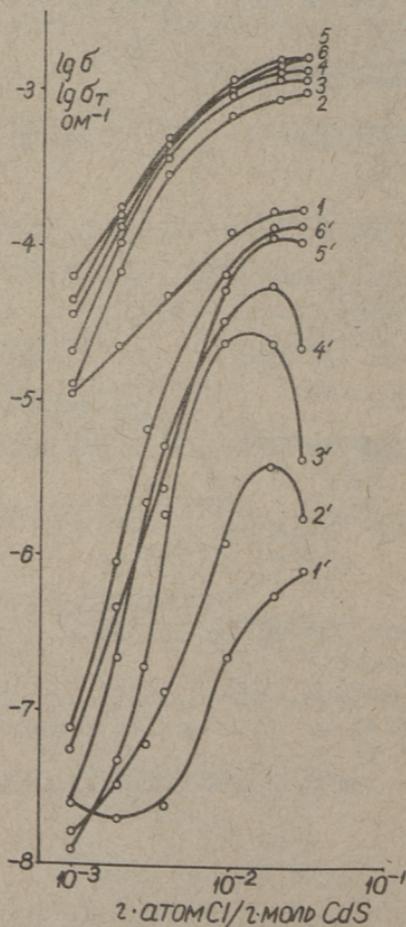
Спекание: 1-750 $^\circ K$, 2-780 $^\circ K$, 3-810 $^\circ K$, 4-840 $^\circ K$, 5-870 $^\circ K$, 6-900 $^\circ K$.



Фиг. 6. Зависимость σ_T от Δt для материалов третьего ряда таблицы 1:
 а) мат. 38, б) мат. 37, в) мат. 38, г) мат. 38, д) мат. 34,
 е) мат. 33, ж) мат. 32.

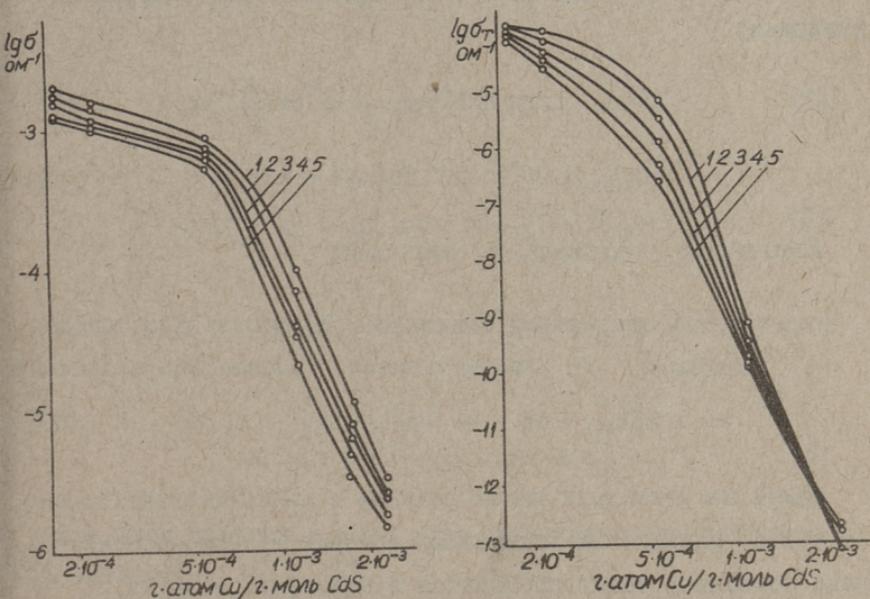
Спекания: 1-750°K, 2-780°K, 3-810°K, 4-840°K, 5-870°K, 6-900°K

Зависимость σ и σ_T от концентрации Cl при разных T_0 , см. фиг. 7. В области малых концентраций Cl (10^{-3} - $2 \cdot 10^{-2}$) σ и σ_T резко возрастают с ростом концентрации Cl для всех T_0 . В области больших концентраций Cl ($2 \cdot 10^{-2}$ - $3 \cdot 10^{-2}$) рост σ и σ_T замедляется, а для $T_0 = 780^\circ$, 810 и $840^\circ K$ - уменьшается с ростом концентрации Cl .



Фиг. 7. Зависимость σ и σ_T от концентрации Cl , при концентрации Cl $2,28 \cdot 10^{-4}$, $\Delta t = 30$ мин, 1 - σ , 1' - σ_T $750^\circ K$; 2 - σ , 2' - σ_T $780^\circ K$; 3 - σ , 3' - σ_T $810^\circ K$; 4 - σ , 4' - σ_T $840^\circ K$, 5 - σ , 5' - σ_T $870^\circ K$; 6 - σ , 6' - σ_T $900^\circ K$

Зависимость σ и σ_T от концентрации Cu для разных Δt (см. фиг. 8) σ и σ_T уменьшаются с ростом концентрации Cu , особенно при концентрации Cu выше $5 \cdot 10^{-4}$.



Фиг.8. Зависимость σ и σ_T от концентрации Cu при концентрации Cd $2 \cdot 10^{-2}$. $T_0 = 370^\circ K$, Δt_1 — 15 мин, 2 — 30 мин, 3 — 60 мин, 4 — 90 мин, 5 — 120 мин.

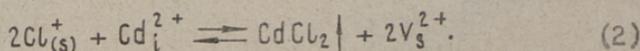
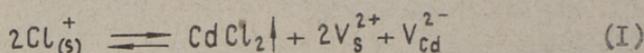
Исследования старения использованных в настоящей работе материалов показали, что в течение 6 месяцев проводимость их практически не изменялась, т.е. эти материалы можно считать стабильными.

Обсуждение результатов

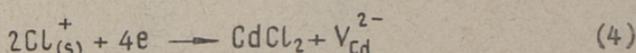
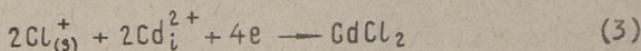
Основываясь на [3], можем полагать, что рост σ и σ_T с ростом Δt для $T_0 = 750^\circ$ и $780^\circ K$ связан с срастанием микрокристаллов таблетки, что посредством устранения межкристаллических контактных барьеров приводит к увеличению проводимости. Одновременно улетучивается $CdCl_2$ с поверхности микрокристаллов. При более высоких температурах отжига имеет место выход хлора из решетки сульфида кадмия, что

приводит к изменению степени компенсации. В принципе при этом могут образоваться дополнительно как донорные, так и акцепторные центры, в результате чего проводимость может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Увеличение проводимости может происходить, например, по реакциям:

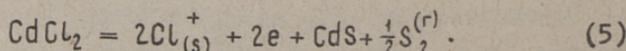


Уменьшение, например, по реакциям:



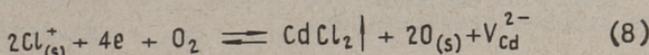
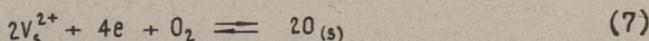
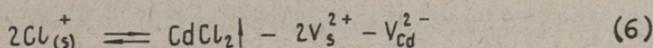
Какой из этих двух типов реакций в действительности имеет место, зависит от конкретных условий термообработки. Однако поскольку отжиг проводится в атмосфере воздуха, то кислород, диффундируя в CdS , при высокой температуре может занимать вакансии серы и привести к уменьшению проводимости. Последний процесс предполагается доминирующим при $T_0 = 870^\circ$ и 900°K . Таким образом, выход хлора при отжиге на воздухе в конечном итоге приводит к уменьшению проводимости.

Изменение проводимости с увеличением введенной в материал концентрации хлора можно объяснить следующей реакцией [4, 5]:

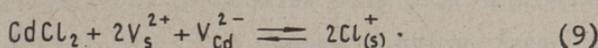


Легированный материал — CdS , содержащий "примесные" доноры $\text{Cl}_{(s)}^+$, после прессовки в таблетку отжигается при $T_0 \geq 750^\circ\text{K}$. При этом происходят реакции, аналогичные вышеописанным (см. реакции 1 — 5, а также 6 — 8).

"Примесные" доноры $\text{Cl}_{(s)}^+$ заменяются "собственными" донорами V_s^{2+} , которые могут заполняться кислородом:

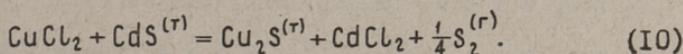


Некоторые авторы [6] объясняют уменьшение фоточувствительности при высоких концентрациях Cl реакцией:

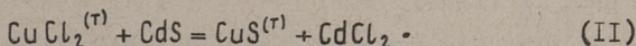


При этом имеется в виду, что очувствляющими центрами в CdS являются $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$ [8].

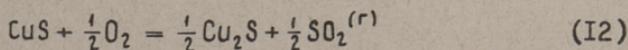
Изменение (уменьшение) проводимости (σ и σ_T) с увеличением концентрации меди может быть объяснено серией реакций:



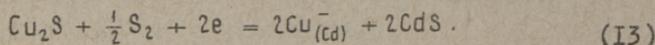
Так как Cu вводится в виде Cu^{2+} (CuCl_2), то может образоваться и медь (II) сульфид:



В последнем случае медь не создает акцепторные центры в CdS . Однако в присутствии кислорода двухвалентная медь может превращаться в одновалентную:



и проводимость уменьшается, так как медь замещает Cd в решетке Cds :



В ы в о д ы

1. При малых временах термической активации (отжига) максимальная проводимость (σ и σ_T) достигается при более высоких температурах.

2. С изменением температуры отжига относительное изменение σ гораздо меньше, чем относительное изменение σ_T .

3. Отсутствие строгой закономерности в $\sigma(T_0)$ и $\sigma_T(T_0)$ при малых концентрациях хлора может быть объяснена загрязнением исходного материала, где неконтролируемо присутствуют разные примеси.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.А. Варвас, Ю.Я. Шведе. Труды ТПИ, серия А, № 262, 49 (1968).

2. П.Л. Кукк. Диссертация, Таллин 1967.

3. Ю.А. Варвас, П.Л. Кукк. Труды ТПИ, серия А, № 262, 59 (1968).

4. Ю.А. Варвас, Л.И. Тюрн. Труды ТПИ, серия А, № 236, 31 (1966).

5. Ю.А. Варвас, Л.И. Тюрн. Труды ТПИ, серия А, № 236, 19 (1966).

6. R. Weisbeck. Z. Angew. Physic. 19,95 (1965)

7. R.H. Bube, E.L. Lind, A.B. Dreeben. Phys. Rev. 128,532 (1962).

J.Varvas, J.Schvede

The Influence of Thermal Treatment on the Photosensitivity
of Activated Polycrystalline CdS

Summary

The photosensitivity and dark conductivity of photo-resistors made from CdS have been studied in different conditions of sintering. Copper and chlorine have been used as activators.

Sintering has been carried out in the air at the temperature of 750-900°K. The duration of sintering has been varied between 900-7200 sec.

It has been found that in different conditions different photosensitivity and dark conductivity can be observed.

УДК 621.315

Ю.А.Варвас, Я.В.Хийе, Э.Я.Меликов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХЛОРИСТОГО КАДМИЯ НА
ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРОВОДЯЩЕГО
СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Легирование поликристаллического сульфида
кадмия хлористым кадмием

Поликристаллический фотопроводящий сульфид кадмия в виде порошка или спеченных слоев часто изготавливается двумя термическими операциями: а) кристаллизацией совместно с внедрением активирующих примесей в кристаллическую решетку CdS и б) последующим "очувствлением" легированных микрокристаллов [1-7]. Кристаллизацию обычно проводят с плавнями типа $CdCl_2$ и/или $NiCl$ [8], которые способствуют рекристаллизации сульфида кадмия и внедрению активирующих примесей, обычно меди и хлора. Достигнутые концентрации примесей, структура и размеры микрокристаллов CdS во многом определяют оптимальные препаративные условия процесса "очувствления" [2,9]. Чтобы управлять кристаллизацией, нужно изучать растворимость сульфида кадмия в фазе плавня, кинетику рекристаллизации и растворимость хлорида в кристаллической решетке сульфида кадмия в зависимости от различных условий проведения процесса, как, например, от концентрации плавня, температуры и продолжительности прокалики, а также от стехиометрического состава шихты.

До сих пор мало опубликовано экспериментальных работ по взаимодействию хлористого кадмия с сульфидом кадмия и диаграммам состояния в системе $CdS - CdCl_2$, с содержанием хлористого кадмия менее 0,1 вес.%. Например, в работах изучению диаграммы плавкости системы $CdS - CdCl_2$ описываются составы с содержанием хлористого кадмия более 70% [10, 11] и не характеризуются электрические свойства и содержание хлорида в кристаллической решетке сернистого кадмия, выкристаллизованного из раствора $CdCl_2$. Опубликованная детальная работа [12] по растворимости хлора в CdS относится к монокристаллам, выращенным из газовой фазы. Эти результаты трудно перенести на поликристаллический CdS , рекристаллизованный из жидкой фазы.

Целью настоящей работы явилось исследование растворимости хлорида в сульфиде кадмия, а также электропроводности и люминесценции легированного порошка $CdS:Cl$.

Методика эксперимента

Исходный сульфид кадмия "для люминофоров" дезоксидировался сначала в потоке водорода при температуре $400^{\circ}C$ и затем в потоке H_2S при $900^{\circ}C$ в течение 4 часов. Продукт состоял из микрокристаллов правильной формы размерами от 5 до 20 мкм, агломерированные в большие скопления размерами до 200 мкм. Использовался и сульфид кадмия чистотой $\geq 99,999\%$, синтезированный из элементов. Этот порошок состоял из микрокристаллов размерами от 5 до 20 мкм без агломерированных скоплений. Элементарные сера и кадмий имели чистоту класса В4. Кадмий хлористый очищался методом частичного осаждения CdS с H_2S . Исходные порошки CdS люминесцируют очень слабым красным светом при возбуждении линией Hg 365 нм при комнатной температуре (использовалось люминесцентное устройство ОИ-17).

Навески порошка CdS по 10 г с добавками $CdCl_2$ (см. табл. I) прокаливались в закрытых кварцевых ампулах при

№	Добавлено хлорида, г С _u / г С _d S	Содержание хлорида в вес. % по хлору в промывном водной порошке	Цвет промывного порошка	Люминесценция промывного порошка	ИНТЕНСИВНОСТЬ
				Цвет	
1	-	X	желтый	нет	-
2	1.10 ⁻⁵	X	желтый	нет	-
3	3.10 ⁻⁵	X	желтый	красный	н.
4	1.10 ⁻⁴	X	оранжевый	красный	с.
5	4,3.10 ⁻⁴	X	оранжевый	красный	в.
6	1,1.10 ⁻³	0,001	оранжевый	красный	в.
7	3,1.10 ⁻³	0,007	оранжевый	красный	в.
8	9,1.10 ⁻³	0,012	оранжевый	красный	в.
9	3,0.10 ⁻²	0,011	оранжевый	красный	в.
10	1,0.10 ⁻¹	0,024	оранжевый	оранжево-красный	в.
				оранжево-красный и светло-зеленый, неоднородный	в.

X - содержание хлорида ниже предела анализа

н. - низкая

с. - средняя

в. - высокая

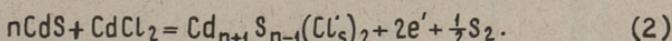
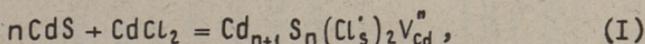
температуре 900°C в течение 4 часов и охлаждались со скоростью $\sim 300^{\circ}\text{час}^{-1}$. Закрытые ампулы использовались для сохранения постоянного количества плавня, постоянного давления паров компонентов и исключения влияния кислорода воздуха. Концентрации добавленного хлористого кадмия выражены в единицах $2\text{Cl}/2\text{CdS}$.

Легированный порошок размерами зерна от 70 до 100 мкм смешивался с поливинилацетатным раствором в толуоле (3 вес.% ПВА, 97 вес.% CdS) и наносился слоем толщиной в 0,5 мм на стеклянные подложки (5 x 10 мм), снабженные индиевыми электродами в виде двух параллельных полосок на расстоянии 0,5 мм друг от друга. Длина межэлектродной полоски - 4 мм. Таким образом, площадь фоточувствительного слоя составляет $0,5 \times 4 = 2 \text{ мм}^2$. Измерения электропроводности и люминесценции проводились при комнатной температуре. Световой ток измерялся при освещенности 200 лк, источник класса А. Подробнее см. в [13].

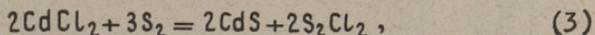
Содержание хлорида определялось амперометрическим титрованием раствором нитрата ртути (I) [14]. Для определения хлорида кадмия порошок предварительно промывали на стеклянных фильтрах тридистиллированной водой до исчезновения реакции на ион хлора в промывной воде. В работе [15] указано на невозможность удаления всего приповерхностного хлорида водой. Часть хлора остается адсорбированным на наружной поверхности и осажденным на внутренние поверхности спекшихся микрокристаллов, а также в дислокациях кристаллов. При отмывке водой выпадает растворенный в CdCl_2 мелкокристаллический CdS [16], который особенно сильно адсорбирует хлорид-ионы. Наши результаты анализа искажены из-за неучета количества адсорбированного хлорид-иона.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Внедрение хлорида можно описать следующими уравнениями [17]:



Вероятность протекания суммарной реакции, в результате которой возникают вакансии V''_{Cd} и выделяется сера, определяется давлением паров серы в системе и глубиной залегания уровня вакансии V''_{Cd} от дна зоны проводимости. Экспериментально концентрацию вакансий V''_{Cd} можно найти, анализируя электрически активную концентрацию хлорида [18] в кристаллической решетке и количество выделяющейся серы (по реакции (2)). При этом необходимо учитывать, что сера реагирует с хлористым кадмием, образуя дитиохлорид [19]:



количество которого в свою очередь зависит от стехиометрии исходного CdS.

По аналогии с $\text{ZnS}:\text{Cl}$ [20] можно предполагать, что V''_{Cd} и Cl'_s сильно ассоциируются с образованием $(V''_{\text{Cd}}\text{Cl}'_s)'$. Таким образом, основным условием электронейтральности по суммарной реакции [(1) и (2)] является уравнение:

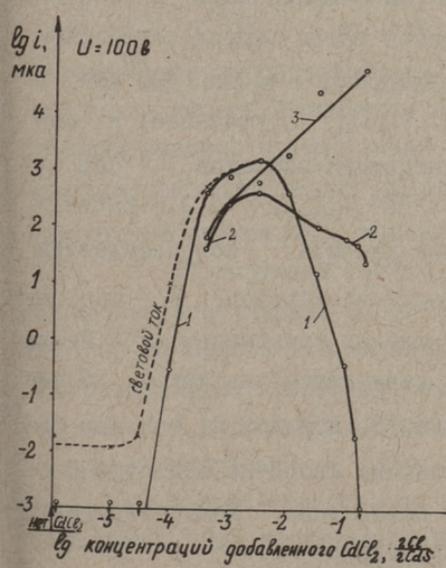
$$[\text{Cl}'_s] = [(V''_{\text{Cd}}\text{Cl}'_s)'] + n. \quad (4)$$

Т а б л и ц а 2

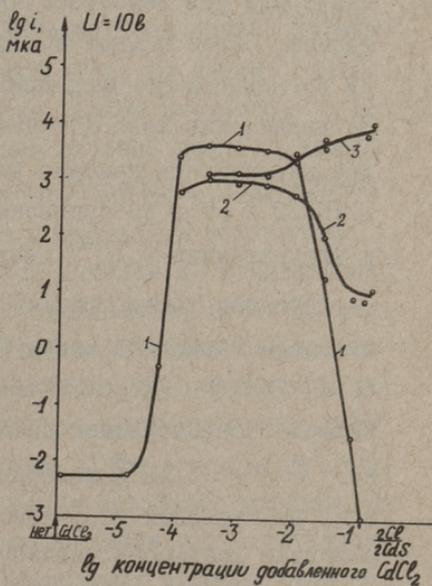
№	Добавлено хлорида HgCl_2 / г CdS	Добавлено кадмия, мг	Содержание хлорида в вес. % по хлору в промывом водной порошке	Цвет промывного порошка	Диминесценция промывного порошка	
					Цвет	ИНТЕНСИВНОСТЬ
1	-	100	x	желтый	нет	-
2	$1 \cdot 10^{-5}$	100	x	желтый	нет	-
3	$3 \cdot 10^{-5}$	100	x	темно-желтый	светло-зеленый	н.
4	$1 \cdot 10^{-4}$	100	0,001	темно-желтый	светло-зеленый	с.
5	$3 \cdot 10^{-4}$	100	0,0075	темно-желтый	светло-зеленый	в.
6	$1 \cdot 10^{-3}$	100	0,01	желто-бурый	темно-зеленый	в.
7	$3 \cdot 10^{-3}$	100	0,011	темно-бурый	темно-зеленый	в.
8	$1 \cdot 10^{-2}$	100	0,016	темно-бурый	темно-зеленый	в.
9	$3 \cdot 10^{-2}$	477	0,025	темно-бурый	темно-зеленый	в.
10	$1 \cdot 10^{-1}$	1575	0,031	темно-бурый	темно-зеленый	в.

Фото- и темновая проводимость порошков

Результаты измерения фото- и темновой проводимости порошковых слоев приведены на фиг. 1 и 2. Низкую фото- и темновую проводимость микрокристаллов CdS на фиг. 1 при концентрации дозируемого хлорида менее $3 \cdot 10^{-5}$ можно объяс-



Фиг. 1. Зависимость фото- и темновой проводимостей порошков $CdS:Cl$ (см. табл. 1) от концентрации добавленного хлорида кадмия для 1 - промытого порошка, 2 - промытого порошка и 3 - протравленного порошка



Фиг. 2. Зависимость темновой проводимости порошков $CdS:Cl:Cd$ (см. табл. 2) от концентрации добавленного хлорида кадмия для 1 - промытого порошка, 2 - промытого порошка и 3 - протравленного порошка

нить присутствием на поверхности микрокристаллов хемосорбированного кислорода [13, 21], уменьшающего концентрацию свободных электронов и создающего искривление зон вверх на поверхности. Внедрение хлорида в этой области концентраций описывает уравнение (1). Увеличение фоточувствительности при более высоких концентрациях дозированного хлорида от $3 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ можно приписать увеличению концентрации ассоциатов $(V_{Cd}Cl_s)'$, причем хемосорбция кислорода уже недостаточна для связывания всех фотоэлектронов. Более полной ассоциации в наших опытах содействует и относительно медленное охлаждение — около $300^\circ \text{час}^{-1}$. На увеличение концентрации $(V_{Cd}Cl_s)'$ указывает и более интенсивная красная люминесценция порошков $CdS - (5 \cdot 10^{-5} Cl)$ по сравнению с $CdS - (1 \cdot 10^{-5} Cl)$. Начиная с концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ внедрение хлорида сопровождается увеличением концентрации темновых электронов, и поэтому механизм внедрения может быть описан уравнением (2). Можно предполагать, что реакция (2) начинается уже при более низких концентрациях добавленного хлорида. До тех пор пока $(Cl) < 5 \cdot 10^{-5}$, донорное влияние хлора не обнаружилось на темновой проводимости вследствие компенсирующего действия хемосорбированного кислорода [21].

При дальнейшем увеличении концентрации хлорида доля электронов темновой проводимости повышается и фотопроводимость постепенно уменьшается и при $4 \cdot 10^{-4} \text{ } 2Cl/2CdS$ исчезает.

Область максимума кривой проводимости на фиг. 1 и 2 можно объяснить насыщением кристаллов CdS электрически активным хлоридом. Это особенно четко выражено на фиг. 2, где максимальная проводимость получается уже при $(Cl) = 1 \cdot 10^{-4}$, т.е. при $4 \cdot 10^{-4}$ г-атом Cl / г-моль CdS . Эта величина очень близка к электрически активной "решеточной" концентрации хлорида $2 \cdot 10^{-4}$ г-атом Cl / г-моль CdS по работам [12, 18].

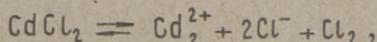
Уменьшение проводимости при $(Cl) \geq 1 \cdot 10^{-2}$ можно объяснить осаждением хлористого кадмия с растворенной в нем CdS на межкристаллических прослойках. На увеличение сопротивления межкристаллических слоев указывает и коэффициент нелинейности вольтамперной характеристики слоев, увеличивающийся до 6 при $(Cl) = 3 \cdot 10^{-2}$. Чтобы убедиться в правильности приведенного рассуждения, была проведена промывка хлористого кадмия тридистиллированной водой на стеклянном фильтре. Как видно из фиг. 1 и 2, кривая проводимости промытого порошка далеко не достигает величины проводимости порошка $CdS - (3 \cdot 10^{-3} Cl)$ и по мере увеличения количества дозированного хлорида проводимость уменьшается, но менее резко, чем проводимость неотмытого порошка. Также известно, что сульфид кадмия, растворенный в фазе плавня, после отмытки хлорида водой, выпадает аморфным, изолирующим, нелюминесцирующим порошком [16], образуя на поверхности кристаллов $CdS : Cl$ изолирующий слой. Так как начиная с концентрации дозированного хлорида около $1 \cdot 10^{-2}$ кристаллы CdS не спекаются, то смывка прокаленной шихты водой методом декантации освобождает кристаллы (имеющие правильную форму) и от большинства аморфного CdS . При дополнительном травлении минеральными кислотами ($HCl + CH_3COOH + H_2O$ в объемном отн. 2:1:1) полностью исключаются скопления аморфного порошка. Их удаление хорошо наблюдается под микроскопом при облучении ультрафиолетовым светом 365 нм. Непромытый порошок $CdS : Cl$ имеет на основных красно-люминесцирующих кристаллах множество мелких скоплений микрокристаллов, обладающих желто-оранжевым свечением. При увеличении концентрации хлорида их количество увеличивается. На смытых и травленых порошках такие области отсутствуют.

Как явствует из фиг. 1 и 2, после травления порошка его проводимость сильно увеличивается, и, что неожиданно, тем сильнее, чем выше концентрация хлористого плавня. Увеличение проводимости нельзя объяснить только увеличением кристаллической структуры и гомогенизацией фракционного состава микрокристаллов. По-видимому, повышение проводимости свя-

зано с более сильным восстановительным действием обильной жидкой фазы $\text{CdCl}_2 - \text{CdS}$ (см. ниже). Это подтверждает и более оранжевая и бледно-зеленая неоднородная люминесценция травленных микрокристаллов $\text{CdS} - (1,5 \cdot 10^{-1} \text{Cl})$ и $\text{CdS} - (2 \cdot 10^{-1} \text{Cl})$ по сравнению с $\text{CdS} - (1 \cdot 10^{-2} \text{Cl})$. Также медленное ($\sim 300^\circ \text{ час}^{-1}$) охлаждение растворов 70% $\text{CdCl}_2 - 30\% \text{CdS}$ и 70% $\text{CdCl}_2 - 30\% \text{CdS} - 10\% \text{Cd}$ (все в вес.%) в закрытых ампулах, дает после отмывки шихты водой мелкий порошок CdS и дендриды CdS [22], обе люминесцирующие зеленым светом, указывающие на восстановительную атмосферу и в первом растворе без добавки кадмия (ср. также цвет люминесценции в табл. I и 2).

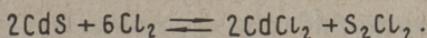
Особый интерес представляет зеленая люминесценция порошков $\text{CdS} : \text{Cl} : \text{Cd}$, впервые замеченная Шлееде [25]. По нашим экспериментальным данным исходные порошки CdS , прокаленные в парах кадмия, люминесцируют под ультрафиолетовым излучением 365 нм при комнатной температуре очень слабым зеленым светом, который, однако, сильно усиливается при добавлении CdCl_2 . По отношению к концентрации добавленного CdCl_2 рост интенсивности люминесценции и электропроводности микрокристаллов совпадает (см. табл. 2 и фиг. 2). Аналогичную зеленую люминесценцию для $\text{CdS} : \text{In} : \text{Cd}$ порошков наблюдал А.М. Гурвич [26]. На основе приведенных данных зеленую фотолюминесценцию сульфида кадмия при комнатной температуре можно связать с донорными примесями и восстановительной средой в процессе кристаллизации.

Увеличение восстановительной способности плавня при росте его количества можно объяснить исходя из предположения, что при нагревании CdCl_2 теряет часть хлора [27, 28]:



т.е. в закрытой системе над расплавленным CdCl_2 создается некоторое избыточное давление хлора, увеличивающееся при увеличении количества жидкой фазы CdCl_2 , потому что Cd_2^{2+} растворяется в расплаве и его концентрация при данной температуре должна быть постоянной.

В присутствии CdS образуются галогениды серы, как S_2Cl_2 и S_nCl_2 [29]:



Таким образом, активные компоненты — сера и хлор — как бы нейтрализуют друг друга. В результате в закрытой ампуле при увеличении количества $CdCl_2$ начинается слабое смещение состава жидкой фазы в более восстановительную сторону. Здесь равновесие нужно учитывать между газовой, жидкой и твердой фазами, в противоположность обыкновенно рассмотренному равновесию между газом и кристаллом.

Согласно фиг. 2, присутствие металлического кадмия в количестве I вес.%, дающее насыщенное давление ($p_{Cd}^{\circ} = 3,6$ ат в ампуле при $900^{\circ}C$ [23]), увеличивает проводимость порошка сульфида кадмия примерно на три порядка. Это увеличение проводимости происходит, во-первых, за счет подавления концентрации вакансий кадмия [I2] и, во-вторых, за счет увеличения растворимости хлорида в кристаллической решетке сульфида кадмия [I2]. Условие электронейтральности (5) в кристалле в данном случае приобретает вид [24]:

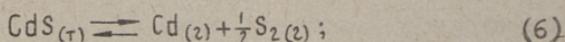
$$[Cl_s^{\cdot}] = n + [O_{хем}^{-}]. \quad (5)$$

Цвет порошка $CdS:Cl:Cd$ сильно зависит от количества хлорида кадмия. С увеличением его концентрации цвет кристаллов становится от желтого при $(Cl) = 1 \cdot 10^{-5}$ до черно-бурого при $(Cl) = 3 \cdot 10^{-3}$. Такой темный цвет может быть обусловлен выделением внутри кристаллов CdS (на дислокациях) отдельной фазы металлического кадмия. Это хорошо согласуется с представлением о том, что в CdS растворяется субхлорид ($CdCl$) (см. ниже), который при медленном охлаждении CdS , вследствие уменьшения растворимости, выделяется на дислокациях и разлагается на $CdCl_2$ и Cd . В системе $CdS:Cl$ изменения окраски кристаллов не происходит, так как выделяющийся $CdCl_2$ про-

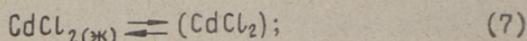
зрачный. У непромытых порошков $CdS : Cl : Cd$ при $(Cl) \geq 1,10^{-2}$ к основной темно-зеленой люминесценции кристаллов CdS прибавляется желто-оранжевая люминесценция раствора $CdCl_2 - CdS$, который при смывке водой разлагается с выделением аморфного CdS .

Согласно [26] процесс растворения хлорида кадмия в кристаллической решетке CdS потребляет кадмий. Происходят следующие реакции (в скобках указаны вещества в кристаллической решетке):

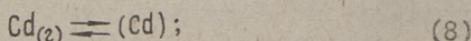
а) диссоциация сульфида кадмия



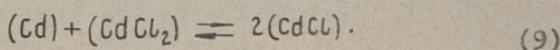
б) внедрение хлорида кадмия



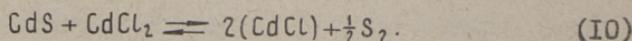
в) растворение кадмия



г) интеркристаллическая реакция



Эти реакции можно представить в суммарном виде:



Из уравнения (9) и (10) видно, что увеличение давления паров Cd смещает равновесие вправо, т.е. в сторону увеличения растворимости хлорида кадмия.

Интересно отметить, что концентрация хлорида в промытом водой порошке (см. табл. I и 2) растет параллельно увеличению концентрации добавленного $CdCl_2$, хотя с $(Cl) \geq 4,1 \times 10^{-4}$ в закрытой ампуле при температуре $900^\circ C$ наступает насыщенное давление его паров и при более высоких концент-

рациях $CdCl_2$ в систему прибавляется его жидкая фаза. Нужно учитывать, что вследствие сильного спекания порошков $CdS:Cl$ с $(Cl) < 1 \cdot 10^{-3}$ и особенно $CdS:Cl:Cd$ с $(Cl) < 1 \cdot 10^{-2}$ (см. ниже) на внутренние поверхности спекшихся скоплений микрокристаллов (т.н. аггломераты) может оставаться много хлорида кадмия, не смываемого водой.

При высоких концентрациях добавленного $CdCl_2$ [$(Cl) \geq 3 \cdot 10^{-2}$] сильно увеличивается доля аморфного CdS , выделяющегося при промывке водой из раствора $CdCl_2 - CdS$ и адсорбирующего хлорид-ионы, увеличивая тем самым результаты анализа.

И действительно, химический анализ протравленных порошков сульфида кадмия, прокаленных в присутствии большого количества плавня и под избыточным давлением паров кадмия, указывал, что содержание хлорида в них ниже 0,01 вес. %.

Рост микрокристаллов

Обладая относительно высоким давлением паров и способностью к растворению CdS [10], хлористый кадмий оказывает сильное влияние на скорость роста микрокристаллов CdS . При содержании хлорида меньше $3 \cdot 10^{-3}$ рост микрокристаллов в основном определяется парофазным переносом вещества от мелких к более крупным кристаллам. Главными процессами здесь являются, с одной стороны, химическая транспортная реакция (3) между серой, иногда присутствующей уже в исходном порошке CdS и возникающей в процессе внедрения хлорида (2), и хлористым кадмием и, с другой стороны, испарение и диссоциация сульфида кадмия (6). Поэтому важное значение имеет стехиометрический состав исходного CdS . При стехиометрическом избытке кадмия подавляется как диссоциация CdS , так и действие реакции (3), и даже при концентрации хлорида $3 \cdot 10^{-3}$ образуется много спекшихся скоплений мелких кристаллов. При избытке серы также подавляется диссоциация CdS , но сохраняется реакция (3). Начиная с концентрации хлорида $3 \cdot 10^{-3}$ рост кристаллов CdS главным образом про-

исходит через жидкую фазу плавня путем растворения мелких и роста крупных кристаллов. С ростом концентрации хлорида спекаемость зерен уменьшается. Это хорошо иллюстрируется просеиванием смых порошков через сито и определением выхода просева. Например, просеивание через сито с отверстием 200 мкм смых порошков $CdS : Cl$, прокаленных при $800^{\circ}C$ в течение 3-х часов, дает при концентрации хлорида $3 \cdot 10^{-3}$ выход около 60 вес.%, а при $3 \cdot 10^{-2}$ — около 100%, причем средний размер кристаллов CdS около 120 мкм и 140 мкм соответственно. Выход просева 100% указывает на отсутствие спекания зерен.

Стехиометрия шихты при повышенной концентрации плавня не оказывает влияния на рост кристаллов CdS , как при меньших добавках $CdCl_2$.

Итак, в настоящей работе экспериментально исследованы основы взаимодействия порошкообразного сульфида кадмия с хлористым кадмием, в результате чего показано на большое влияние стехиометрического состава и концентрации хлорида на кинетику роста, электропроводность и люминесценцию кристаллов $CdS : Cl$.

Авторы выражают глубокую благодарность А.М.Гурвичу за ценные замечания и указания.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.А. Варвас, П.Л. Кукк, А.Х. Сталь, М.Г. Ляэтс. Труды ТПИ, серия А, № 195, 1962, 143.
2. Ю.А. Варвас, Ю.Я. Шведе. Труды ТПИ, серия А, № 262, 1968, 49.

3. M. J. B. Thomas, E. J. Zdanuk. J. Electrochem. Soc. 106, 1959, 966.
4. A. Baczynski, M. Czajkowski. Acta Phys. Polonica, 22, 1962, 151.
5. C. J. Busanovich, S. M. Thomsen. US Patent 2 238 202, 1959.
6. C. C. Beutler. US Patent 2 986 534, 1961.
7. A. J. Behringer and L. Corrsin. US Patent 3 238 150, 1966.
8. M. Oikawa, T. Okabe. E. Maruyama and M. Sugawara. US Patent 3 133 888, 1964.
9. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк. Труды ТПИ, серия А, № 262, 1968, 59.
10. В. Н. Извеков, Л. А. Сысоев, Я. А. Обуховский, Б. И. Бирман. Рост кристаллов. 6, 1965, II 6.
11. G. Cheroff, F. Hochberg, A. Reisman, S. Triebwasser. US Patent 3 145 120, 1964.
12. F. A. Kröger, H. J. Vink and J. van den Boosgaard. Z. physik. Chem. 203, 1954, 1.
13. П. Л. Кукк. Диссертация, Таллин 1967.
14. А. Ю. Пиксарв, Х. Х. Хедреярв. Труды ТПИ, серия А, № 263, 1968, 81.
15. A. Krehmeller, S. Faria, P. Goldberg and D. J. Brasco. J. Electrochem. Soc., 107, 1960, 749.
16. А. М. Гурвич. Оптика и спектроскопия. 12, 1962, 642.
17. А. М. Гурвич. Лекции по физической химии кристаллофосфоров. Москва 1967, 57.
18. Physics and Chemistry of II-VI Compounds. Ed. by M. Aven, J. Grenier, Amsterdam 1967, 240.
19. Краткая химическая энциклопедия, 4, Москва 1965, 838; Encyclopedia of Chemical Reactions, 2. New York, 1948, 25, E. Paterno and A. Mazzucobelli. Gazz. chim. ital., 38, 1908, 131.

20. См. [17], стр. 64-70
21. Х.А. Аарна, П.Л. Кукк, М.Т. Ныгес, Я.В. Хийе. См. наст. сборник, стр. 77.
22. Л.А. Сысоев, А.Я. Обуховский, Д.С. Бидная. Рост кристаллов. 4, 1964, 157
23. Справочник химика, I, Госхимиздат, 1963, 683.
24. Р. Марк. Phys.Rev., 144, 1966, 751.
25. А. Schleeде. Chem.Ber., 90, 1957, 1162.
26. А.М. Гурвич. Докторская диссертация, Москва, 1968.
27. К. Grotheim, F. Gronvold and J.J. Krogh-Moe. J.Amer.Chem.Soc., 77, 1955, 5824.
28. М. Fiorani, G.G. Bombi. Nature, 207, 1965, 289.
29. Г.Ремин. Курс неорганической химии. I, Иностранлит. Москва 1963, 782.

J.Varvas, J.Hiie, E.Melikov

Influence of Cadmium Chloride on the Formation
of Conductive Polycrystalline Cadmium Sulphide

Summary

Formation of conductive CdS powder has been studied in closed system at high temperature as a function of cadmium pressure and cadmium chloride concentration. It is shown that the reducing power of the atmosphere in the ampoule depends on the concentration of the cadmium chloride. CdS microcrystallites' growth, their luminescence and conductivity have been discussed in the gross manner.

УДК 621.315

Ю.А.Варвас, Х.Я.Алтосаар

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{\text{II}} B^{\text{VI}}$
(Сообщение XII)

Влияние атмосферы термообработки и примесей
на электрические свойства поликристаллического
сульфида кадмия

Электрические и фотоэлектрические свойства сульфида кадмия в большой степени зависят от примесей и атмосферы термообработки.

Крегер и др. [1] исследовали монокристаллы сульфида кадмия и установили, что в окисляющей среде полученные (под давлением серы) кристаллы являются изоляторами или полупроводниками (фотопроводниками). Кристаллы, изготовленные в восстанавливающей среде (под давлением кадмия), имеют полуметаллическую электронную проводимость.

Развивая теорию Шоттки и Вагнера [2,3,4], Крегер и др. [1] рассчитали зависимости концентраций разных дефектов кристаллической решетки от внедренных примесей и атмосферы термообработки, которые хорошо согласовались с экспериментальными данными.

Аналогичный расчет для сульфида цинка, легированного двухлористым кадмием, дан А.М. Гурвичем [5].

Нашей целью было исследовать влияние атмосферы термообработки и примесей Cu и Ga на прессованные таблетки сульфида кадмия.

Обычно для исследования пользуются монокристаллами, так как результаты измерений (проводимость, абсорбция света, эффект Холла и т.д.) менее искажены посторонними факторами (несовершенства структуры, поверхностные эффекты и т.д.).

В случае поликристаллического материала возникают затруднения из-за увеличения дефектности поверхности микрокристаллов под высоким давлением прессования порошка в таблетку [7, 8] и наличия межкристаллических контактных барьеров, происхождение которых в значительной степени обусловлено хемосорбированным кислородом [7].

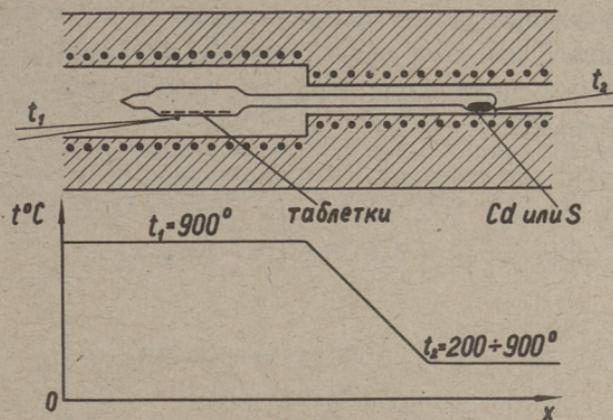
Экспериментальная часть

1. Приготовление образцов. Таблетки диаметром 6 мм и толщиной 0,5 - 0,8 мм прессовались под давлением 6000 кг/см^2 из порошка CdS , полученного синтезом из элементов. По данным анализа исходный сульфид кадмия содержал примесей (в %): $\text{Cu } 1 \cdot 10^{-5}$; $\text{Pb} < 1 \cdot 10^{-4}$; $\text{Zn } 1 \cdot 10^{-3}$; $\text{Mg } 7 \cdot 10^{-5}$; $\text{Ag } 3 \cdot 10^{-4}$; $\text{Bi} < 5 \cdot 10^{-4}$; Al , Fe , Mn , Ni , Sn , Cr и $\text{Ti} < 5 \cdot 10^{-5}$.

Для легирования примесями в порошок перед прессованием вводились растворы солей Cu или Gd . Для изготовления растворов использовались CuSO_4 и $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ марки "х.ч."

2. Прокаливание таблеток. Прессованные таблетки загружались в кварцевую ампулу, в которую для создания соответствующей атмосферы вводилась лиоо сера марки В-4, либо кадмий марки "ос.ч.". Последний содержал примесей (в %): Cu , $\text{Mn} < 1 \cdot 10^{-5}$; Al , Mg и $\text{Cr} < 2 \cdot 10^{-5}$; Bi и $\text{Fe} < 5 \cdot 10^{-5}$; Ni и $\text{Sn} < 1 \cdot 10^{-4}$; $\text{Pb} < 2 \cdot 10^{-4}$; $\text{Ag} < 2 \cdot 10^{-6}$; $\text{Zn} < 1 \cdot 10^{-3}$.

Ампула эвакуировалась форвакуумным насосом, запаивалась и помещалась в трубчатую печь с двумя зонами нагревания (см. фиг. 1).



Фиг. 1. Схема двухзонной электрической печи для прокаливания таблеток в парах серы или кадмия. Внизу приведен график распределения температур в печи

Температура удлиненной части ампулы, в которой находилась либо сера, либо кадмий, поддерживалась в пределах 200 - 700°C в случае серы ($p_s = 10^{-3} - 15$ атм) и 400 - 900°C в случае кадмия ($p_{cd} = 10^{-3} - 3,6$ атм).

После прокаливания ампула "мгновенно" охлаждалась в струе холодной воды для "замораживания" высокотемпературного равновесия.*

3. Методика измерения. На прокаленные таблетки наносились растровые индиевые электроды [6]. Темновое сопротивление измерялось мегаомметром Е6-3 или мостом Р-38. Фототок измерялся микроамперметром М 198/1. Спектральная характеристика измерялась монохроматором ЗМР-3, калиброванным на постоянную мощность в спектре, уровень мощности около 10^{-6} вт/см² (см. [7]).

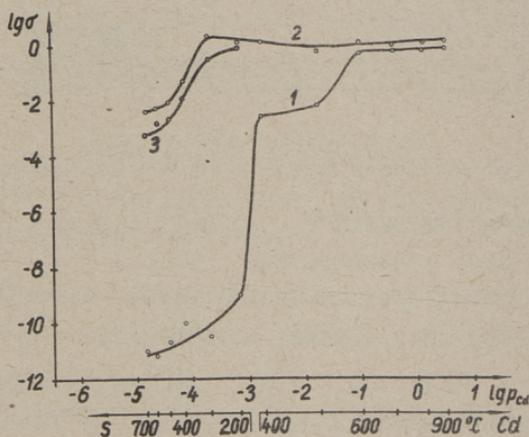
Люминесценцию наблюдали визуально с помощью люминесцентного устройства ОИ-17.

* Это утверждение весьма условно, так как известно, что скорость диффузии вакансии остывающего материала весьма велика [5].

Обсуждение результатов

Прокаливание чистого сульфида кадмия в парах серы или кадмия сильно изменяет проводимость* таблеток. Таблетки, прокаленные в парах серы, являются изоляторами с темновым сопротивлением $R_T = 10^8 - 10^{11}$ ом.

Таблетки, прокаленные в парах кадмия, имеют высокую проводимость $\sigma = 2 \cdot 10^{-3}$ ом⁻¹ при $p_{Cd} = 0,02$ атм до $\sigma = 2$ ом⁻¹ при $p_{Cd} = 3,6$ атм (см. фиг. 2).



Фиг. 2. Зависимость проводимости от давления паров кадмия:
 1 — чистый CdS (продолжительность прокалики 2 часа)
 2 — CdS, Ga $1,14 \cdot 10^{-3}$ (продолжительность прокалики 2 часа)
 3 — CdS, Ga $1,14 \cdot 10^{-3}$ (продолжительность прокалики 3 часа)

Таким образом, проводимость CdS изменяется на 10 порядков при переходе от избытка серы к избытку кадмия.

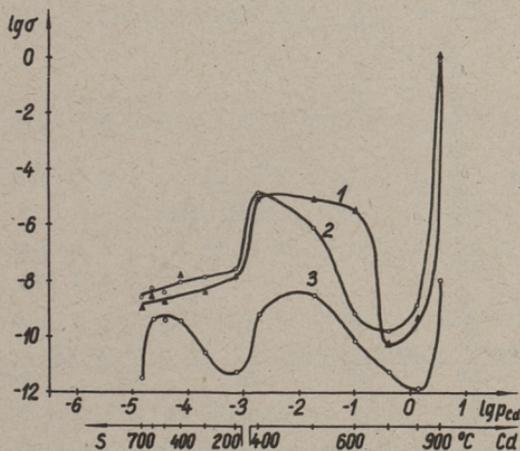
Проводимость образцов CdS, Ga $1,14 \cdot 10^{-3}$ **, прокаленных в парах серы в течение 2 часов, уменьшается только на два порядка с увеличением давления серы от 10^{-3} до 15 атм. Увеличение продолжительности прокаливания до 3 часов приводит к уменьшению σ на 3 порядка (см. фиг. 2).

* Так как в случае поликристаллической таблетки неизвестна толщина проводящего слоя, то в настоящей работе под проводимостью σ понимается обратное сопротивление $\frac{1}{R_T}$ ом⁻¹.

** Все концентрации примесей в данной работе выражены в г-атомах на г-молекулу cдs.

Это показывает, что использованная продолжительность прокаливания в атмосфере серы недостаточна для устранения донорного влияния галлия.

Таблетки CdS , $\text{Cu } 1,14 \cdot 10^{-3}$, $\text{Ga } 1,1 \cdot 10^{-3}$ и CdS , $\text{Cu } 1,14 \cdot 10^{-3}$, прокаленные в течение 2 часов, имеют сходную зависимость проводимости от давления p_{Cd} (см. фиг.3).

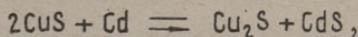


Фиг. 3. Зависимость проводимости от давления паров кадмия :

- 1 - $\text{CdS}, \text{Cu } 1,14 \cdot 10^{-3}$ (продолжительность прокалики 2 часа)
- 2 - $\text{CdS}, \text{Cu } 1,14 \cdot 10^{-3}; \text{Ga } 1,1 \cdot 10^{-3}$ (продолжительность прокалики 2 часа)
- 3 - $\text{CdS}, \text{Cu } 2 \cdot 10^{-4}; \text{Ga } 2 \cdot 10^{-4}$ (продолжительность прокалики 1 час)

Таблетки, прокаленные в атмосфере серы, являются изоляторами.

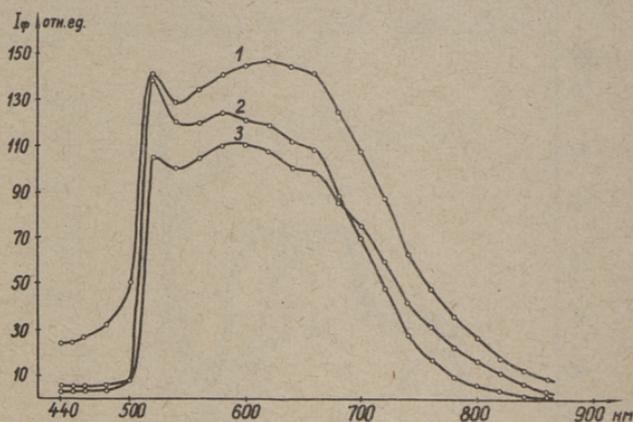
Проводимость всех образцов (см. фиг. 3) повышается с ростом p_{Cd} , однако в области $p_{\text{Cd}} = 0,1 - 1$ атм на кривой $\sigma(p_{\text{Cd}})$ наблюдается провал. Возможно, что этот провал связан с переходом CuS в Cu_2S по реакции



т.е. атмосфера кадмия способствует возникновению одновалентной меди, т.е. акцептора, который сильно уменьшает про-

водимость и только при $p_{cd} = 3,6$ атм отклонение от стехиометрии превышает эффекты, обусловленные примесями. Выяснение этого вопроса требует дальнейших исследований.

Фотопроводимость наблюдается у таблеток $CdS:Cu \cdot 2 \cdot 10^{-4}$, $Ga \cdot 2 \cdot 10^{-4}$, прокаленных при $p_{cd} = 2 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ атм. Спектральная зависимость фотопроводимости приведена на фиг.4.



Фиг. 4. Спектральная характеристика фотопроводимости материала $CdS, Cu \cdot 2 \cdot 10^{-4}$; $Ga \cdot 2 \cdot 10^{-4}$.

- 1 - $p_{cd} = 0,002$ атм
- 2 - $p_{cd} = 0,02$ атм
- 3 - $p_{cd} = 0,1$ атм

Чистый CdS в видимой области спектра не имеет люминесценции ни в атмосфере серы, ни кадмия. Образцы $CdS:Ga \cdot 1,14 \cdot 10^{-3}$, прокаленные в атмосфере серы, имеют красную люминесценцию (таблетки красного цвета), в атмосфере кадмия — слабую зеленую люминесценцию (таблетки желтого цвета).

Образцы, легированные медью, проявляют слабую красную люминесценцию начиная с $p_{cd} = 0,1$ атм. Интенсивность люминесценции незначительно усиливается с ростом p_{cd} свыше $0,1$ атм.

В ы в о д ы

1. Атмосфера прокаливания сильно воздействует на электрические свойства чистого и легированного галлием и медью поликристаллического сульфида кадмия. Проводимость образцов изменяется в диапазоне ρ_{cd} от $1,5 \cdot 10^{-5}$ до $3,6$ атм на II порядков.

2. Фотопроводимость обнаруживается только в образцах CdS : Cu : Ga , прокаленных при $\rho_{cd} = 10^{-4} - 10^{-1}$ атм.

Л и т е р а т у р а

1. F. A. Kröger, H. J. Vink, J. van den Boongaard, Z. phys. Chem., 203, 1 (1954).
2. C. Wagner and W. Schottky, Z. physik. Chem., B 11, 163 (1931).
3. C. Wagner, Z. physik Chem., B 22, 181 (1933).
4. W. Schottky, Z. Elektrochem., 45, 33 (1939).
5. А. М. Гурвич. Лекции по физической химии кристаллофосфоров. Москва 1967.
6. Ю. А. Варвас и др. Труды ТПИ, серия А, № 195, 143 (1962).
7. П. Л. Кукк. Диссертация. Таллин 1967.
8. Х. Х. Лудри и др. См. наст. сборник стр. 115.

J.Varvas, H.Altosaar

The Influence of the Atmosphere of Preparation and Foreign Ions on the Electrical Properties of Polycrystalline CdS

Summary

The dependence of electrical properties of pure polycrystalline CdS and CdS doped with Ga or Cu on the atmosphere of preparation has been studied experimentally.

It has been found that electrical and optical properties of polycrystalline CdS depend markedly on the atmosphere of preparation.

Polycrystalline pellets subjected to oxidizing atmosphere (i.e. sulphur vapor) are insulators or semiconductors (photoconductors). Pellets subjected to reducing atmosphere (i.e. cadmium vapor) show quasi-metallic, electronic conductivity. At low cadmium pressures pellets also show photoconductivity.

УДК 541.124

Х.А.Аарна, П.Л.Куук, М.Т.Ныгес

ХЕМОСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ В
ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Электрические и фотоэлектрические свойства полупроводников в значительной мере зависят от окружающей атмосферы [1]. Установлено, что из атмосферных газов наибольшее влияние на проводимость электронных полупроводников (типа CdS) оказывает кислород [2-4]. Хемосорбция кислорода посредством захвата S-электронов на поверхностные центры $O_{\text{хем}}^-$ (с энергией ионизации около 0,9 эв для CdS [5]) и образования двойного электрического слоя с "-" на поверхности (барьер типа Шоттки) снижает электронную проводимость [2,5]. Хемосорбция O_2 может промотивироваться фотоактивным светом - фотосорбция кислорода [5]. Десорбция кислорода либо термическим высвобождением электронов из центров $O_{\text{хем}}^-$, либо захватом фотогенерированных дырок (фотодесорбция) увеличивает электронную проводимость.

Адсорбция кислорода на сульфиде кадмия исследована либо прямым методом (по изменению давления в адсорбционном объеме и с применением масс - спектрографа для установления природы адсорбата [6]), либо косвенным методом (по изменению проводимости [5] или фото э.д.с. [7]). Анализ этих данных показывает, что хемосорбционная способность поверхности CdS зависит как от внешних условий (темпера-

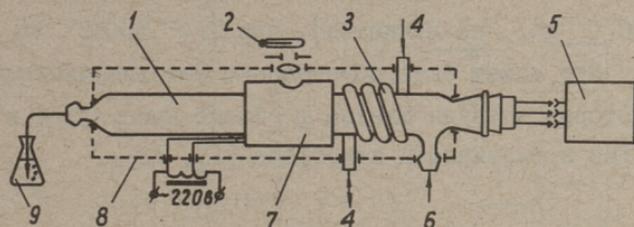
тура, давление газа и т.д.), так и от внутренних условий (разупорядоченности кристаллической решетки, что в свою очередь зависит от введенных примесей и также типа обработки). Однако эффекты хемо- и фотосорбции кислорода на CdS до сих пор исследовались в основном при умеренных температурах ($T < 200^{\circ}\text{C}$). О процессах адсорбции, также и фотохимических реакциях при $T = 200 - 400^{\circ}\text{C}$ почти ничего не известно, тем не менее последний температурный интервал представляет с этой точки зрения особый интерес, поскольку известно, что отжиг CdS таблеток при этих температурах в атмосфере воздуха (O_2) под воздействием света резко снижает темновую проводимость (измеренную при комнатной температуре) [8]. Отмеченный эффект редуцирования темновой проводимости использован для улучшения фотоэлектрических характеристик и стабильности CdS-таблеточных фоторезисторов [9].

Целью настоящей работы было исследование хемо- и фотосорбции кислорода на CdS в температурном интервале $100 - 400^{\circ}\text{C}$.

Объектами исследования были выбраны CdS : Cu : Cl ($5 \cdot 10^{-4}$ г Cu/2CdS, 10^{-2} г Cl/2CdS) таблетки, отожженные при 550°C [8, 9].

Эффекты адсорбции оценивались косвенным методом - по изменению проводимости (в особенности темновой).

Опыты проводились в кварцевой ампуле (см. фиг. 1) в потоке аргона (десорбция O_2) и сухого воздуха или кислорода (адсорбция O_2) при 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400°C . При каждой из этих температур проводился следующий цикл: 1) нагревание в атмосфере аргона для очистки поверхности от адсорбированного кислорода; 2) нагревание в атмосфере воздуха (адсорбция O_2); 3) нагревание в атмосфере аргона (десорбция O_2 , установление степени обратимости адсорбции O_2); 4) нагревание в атмосфере воздуха на свету (фотосорбция O_2); 5) нагревание в атмосфере аргона (десорбция

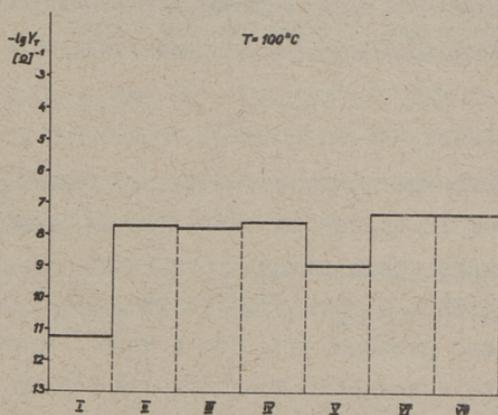


Фиг. 1. Схема экспериментальной аппаратуры:
 1- кварцевая ампула, 2- система освещения таблетки,
 3- спираль охладителя, 4- охлаждающая жидкость (вода),
 5- измерительный блок, 6- аргон, воздух, 7- печь,
 8- светонепроницаемый кожух, 9- масляный замок

O_2 , установление степени обратимости фотосорбции O_2); 6) нагревание в атмосфере аргона на свету (фотохимические реакции). После каждого этапа отмеченного цикла образец "мгновенно" охлаждался до комнатной температуры (для замораживания атомного равновесия), после чего измерялись фото- (при 8000 лк) и темновая проводимости. Всего было измерено 24 образца.

Результаты приведены на диаграммах (см. фиг. 2-8). Как видно, переходы 1 — 2 и 3 — 4 при всех температурах сопровождаются заметным уменьшением равновесной (темновой) проводимости σ_T , что в свете развитых в [2, 5] представлений свидетельствует о хемосорбции и фотосорбции кислорода, соответственно. Сравнение 1 с 3 и 3 с 5 показывает обратимость этих процессов при $T < 200^\circ C$ и неполную обратимость при $T > 200^\circ C$, причем степень необратимости увеличивается с ростом температуры. Наблюдающаяся необратимость обусловлена, по-видимому, реакциями окисления [10] или диффузией хемосорбированного кислорода в объем микрокристаллов CdS . Сравнение 5 с 6 показывает, что воздействие света в отсутствие кислорода (в инертной

атмосфере) лишь в незначительной мере изменяет равновесную проводимость CdS , причем знак эффекта зависит от температуры: при $100^{\circ}C < T < 300^{\circ}C$ σ_T уменьшается (при $T \leq 100^{\circ}C$ σ_T не меняется), при $T > 300^{\circ}C$ σ_T увеличивается. Это может быть обусловлено фотохимическими реакциями, которые вызваны светом в объеме кристаллов и мало чувствительны к окружающей атмосфере [II, I2].



Фиг. 2. Циклы обработок:

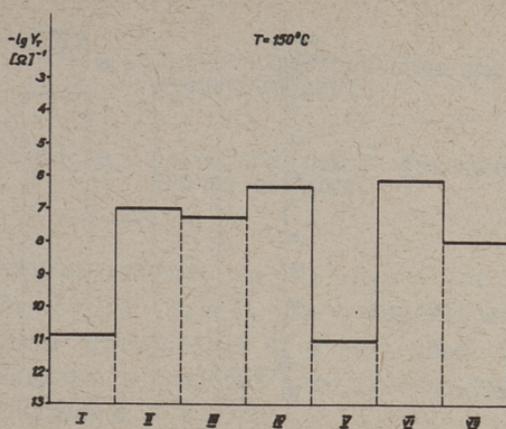
I - после хранения в эксикаторе, II - после нагревания в атмосфере аргона, III - после нагревания в атмосфере воздуха, IV - после нагревания в атмосфере аргона, V - после нагревания в атмосфере воздуха на свету (8000 лк), VI - после нагревания в атмосфере аргона, VII - после нагревания в атмосфере аргона на свету (8000 лк). Те же обозначения на фиг. 3 - 8

Для оценки эффектов хемосорбции, фотосорбции и фотохимических реакций в зависимости от температуры (см. фиг. 9) введены следующие величины:

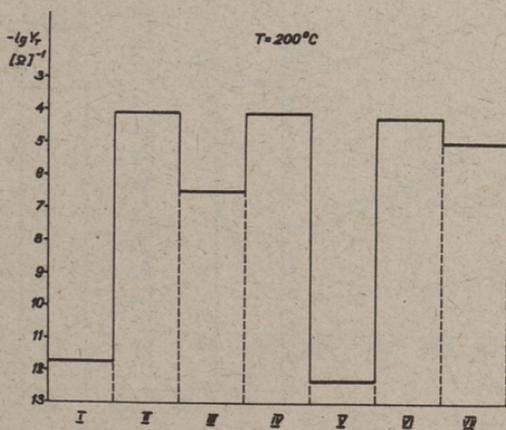
1) $\beta_1 = (lg Y_T)_V - (lg Y_T)_{IV}$, характеризующий фотосорбцию O_2 ;

2) $\beta_2 = (lg Y_T)_{III} - (lg Y_T)_{II}$, характеризующий хемосорбцию O_2 ;

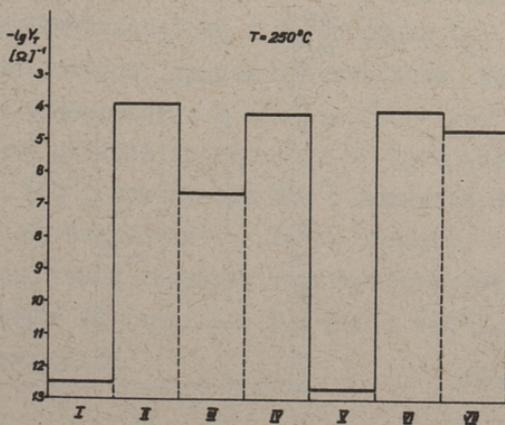
Фиг. 3



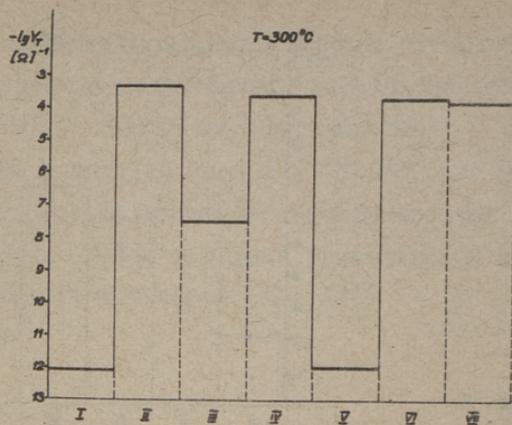
Фиг. 4



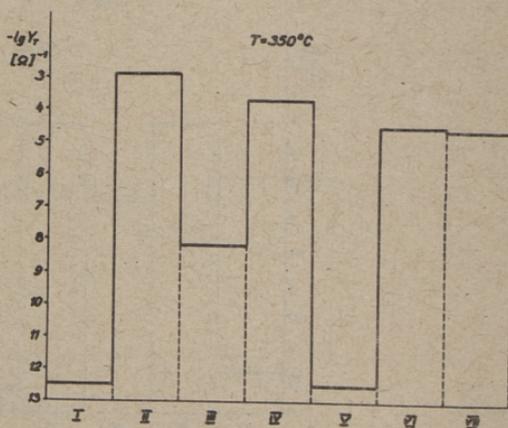
Фиг. 5



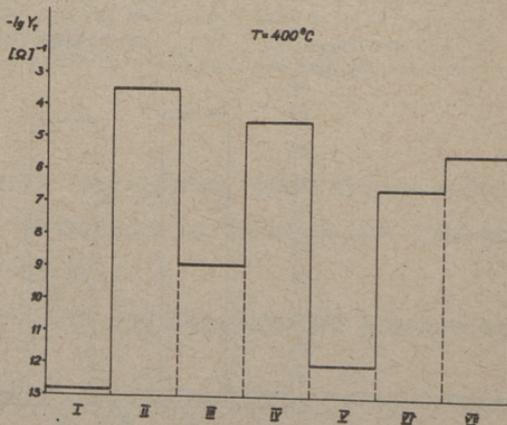
Фиг. 6



Фиг. 7



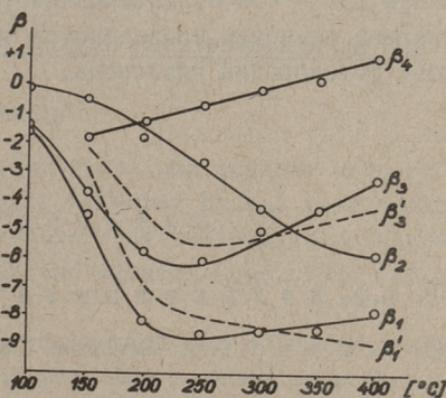
Фиг. 8



3) $\beta_3 = (\lg Y_T)_{\text{ч}} - (\lg Y_T)_{\text{ш}}$, характеризующий роль света в фотосорбции;

4) $\beta_4 = (\lg Y_T)_{\text{ш}} - (\lg Y_T)_{\text{ч}}$, характеризующий фотохимические реакции.

Кроме вышеприведенных величин $\beta_1, \beta_2, \beta_3$, и β_4 введены величины $\beta'_1 = \beta_1 - \beta_4$ и $\beta'_3 = \beta_3 - \beta_4$, характеризующие соответственно эффекты фотосорбции O_2 и роль света в промотивировании хемосорбции в "чистом" виде (эффект фотохимических реакций исключен).



Фиг. 9. Зависимость эффектов хемосорбции и фотохимических реакций от температуры

Как видно из фиг. 9, в исследуемом интервале температур (100 - 400°C) эффекты хемосорбции и фотосорбции O_2 монотонно растут с температурой, причем значительная интенсификация фотосорбции наблюдается в области 150 - 200°C. Действие фотохимических реакций проявляется в проводимости, начиная примерно с 150°C, причем при 300°C меняется знак эффекта (изменение проводимости). Таким образом, основным эффектом, редуцирующим темновую проводимость при отжиге в атмосфере воздуха на свету при $T = 200 - 400^\circ\text{C}$, является фотосорбция кислорода.

З а к л ю ч е н и е

Хемосорбция и фотосорбция кислорода на сульфиде кадмия имеет место во всем исследуемом диапазоне температур (100–400°C). Интенсивность этих эффектов монотонно растет с температурой. Фотосорбция кислорода особенно резко растет при изменении температуры от 100 до 200°C. Хемосорбция и фотосорбция кислорода обратимы вплоть до 200°C. Наряду с сорбционными явлениями имеют место и фотохимические реакции при 150–400°C. Установлено, что основным эффектом, снижающим темновую проводимость $CdS:Cu:Cl$ таблеток, является фотосорбция кислорода.

Л и т е р а т у р а

1. Ф.Ф. В о л ь к е н ш т е й н. УФН, 90, 2, 275 (1966).
2. К. Н а u f f e. *Advances Catalysis*, 7,213 (1955).
3. S.R. M o r r i s o n. *Advances Catalysis*, 7,259 (1955).
4. G. P a r r a v a n o, M. B o u d a r t - *Advances Catalysis*, 7,50 (1955).
5. P. M a r k. *J. Phys.Chem,Sol.*26,959 (1965).
6. K.J. H a a s, D.S. F o x, K.J. K a t z. *J.Phys.Chem. Sol.*, 26,1799 (1965).
7. R. W i l l i a m s. *J.Phys.Chem. Solids*, 23,1057 (1962).
8. П.Л. К у к к. Диссертация. Таллин 1967.
9. Ю.А. В а р в а с и др. Всесоюзное совещание по полупроводниковым соединениям A^2B^6 и их применению. Киев 2–8 июня 1966 г. Тезисы докладов, стр. 67.

10. О. Пешев, Ф.Ф. Волъкенштейн. ЖФХ, X, 3, 574 (1966).

11. W. Borchardt. Phys. Stat.Sol., 2, 1575 (1962).

12. C. Albers. Phys. Stat. Sol., 2, 1268 (1962).

H. Aarna, P.Kukk, M.Nõges

Temperature Dependence of Oxygen Chemisorption on CdS

Summary

The electrical, photoelectrical and optical properties of semiconductors are strongly affected by the interaction of oxygen, light and temperature with semiconductor surfaces. Chemisorption, phosorption and chemical reactions may take place.

The purpose of this investigation was to study these processes on polycrystalline CdS. The results show that chemisorption, phosorption and chemical reactions take place. Sorption processes are reversible up to 250°C and partially reversible up to 400°C. The partial irreversibility is caused by chemical reactions at higher temperatures. The results make it possible to improve the technology of polycrystalline sintered CdS photoresistors.

УДК 541.124

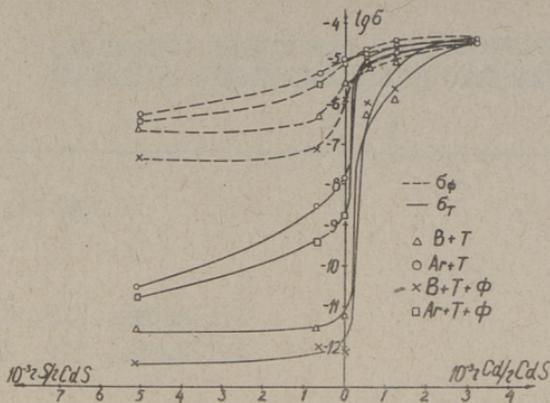
Х.А.Аарна, П.Л. Кукк,
 М.Т.Ныгес, Я.В. Хийе

ХЕМОСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ В
 ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ

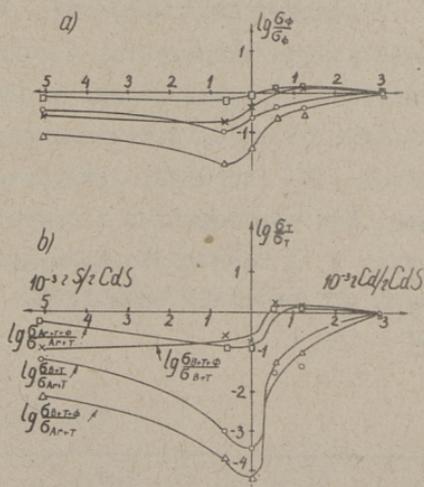
В работе [1] адсорбция кислорода на сульфиде кадмия исследовалась в зависимости от внешних условий. Стехиометрический состав CdS и концентрация примесей (Cu и Cl) не менялись. В настоящей работе исследуется влияние адсорбции кислорода на проводимость сульфида кадмия в зависимости от стехиометрии. В качестве объектов исследования, в отличие от [1], использовались CdS порошки, легированные медью и хлором (\dot{d} 0,03 вес. %) и обработанные в закрытых ампулах при избытке Cd или S в количестве, приведенном в табл. I. Аппаратура и методика исследований аналогичны аппаратуре и методике, описанным в [1].

Т а б л и ц а I

Материал	$2Cu/2CdS$	$2Cl/2CdS$	$2Cd/2CdS$	$2S/2CdS$
А	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$		$5,15 \cdot 10^{-3}$
Б	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$		$0,7 \cdot 10^{-3}$
В	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$		
Г	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$0,51 \cdot 10^{-3}$	
Д	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	
Е	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	



Фиг. 1. Зависимость фото- и темновой проводимостей CdS порошков от стехиометрии в случае термической обработки в атмосфере воздуха (B+T), аргона (Ar+T), в атмосфере воздуха под воздействием света (B+T+Phi), то же в атмосфере аргона (Ar+T+Phi)



Фиг. 2. Зависимость изменений, внесенных хемосорбцией кислорода

($\lg \frac{\sigma_{B+T}}{\sigma_{Ar+T}}$), фотосорбцией кислорода ($\lg \frac{\sigma_{B+T+\Phi}}{\sigma_{Ar+T}}$), фотохимическими реакциями ($\lg \frac{\sigma_{Ar+T+\Phi}}{\sigma_{Ar+T}}$) на фото-проводимость (a) и темновую проводимость (b).

$\lg \frac{\sigma_{B+T+\Phi}}{\sigma_{B+T}}$ характеризует роль света в фотосорбции кислорода

Все циклы обработок проводились при $T = 200^{\circ}\text{C}$. Эта температура была выбрана потому, что при ней фотосорбция O_2 протекает уже весьма интенсивно, но степень необратимости еще мала [1].

Результаты измерений приведены на фиг. 1. Как видно, фотопроводимость $\sigma_{\text{ф}}$ (измеренная при $\Phi = 3000$ лк) гораздо меньше чувствительна к стехиометрии и атмосфере (аргон, кислород), чем темновая проводимость $\sigma_{\text{т}}$. Зависимость изменений, внесенных в проводимость хемосорбцией O_2 , фотосорбцией O_2 и фотохимическими реакциями, приведена на фиг. 2. Из фиг. 2 явствует, что сорбционные эффекты имеют наибольшее воздействие на $\sigma_{\text{ф}}$ и $\sigma_{\text{т}}$ в области стехиометрии CdS (в области компенсации дефектов). В случае избытка S материал более стабилен воздействию атмосферы, а с ростом избытка Cd эффект воздействия сорбционных явлений на проводимость CdS резко снижается. Аналогичное влияние на проводимость оказывают и фотохимические реакции (ФХР), причем в области избытка Cd знак эффекта меняется на "+", т.е. ФХР в этой области увеличивают проводимость порошков.

Таким образом, наиболее фоточувствительный материал на основе CdS (в области компенсации) является и наиболее чувствительным (в отношении проводимости) к эффектам хемосорбции и фотохимических реакций. Наименьшее влияние этих эффектов на проводимость обнаруживается в случае нефоточувствительных (сильный избыток Cd) CdS порошков.

Кривые $\sigma_{\text{ф}}$ и $\sigma_{\text{т}}$ в зависимости от стехиометрии в случае разных обработок (см. цикл обработки [1]) заметно различаются, что указывает на важность т.н. "кислородного фактора" на электрические и фотоэлектрические свойства фотопроводников типа CdS. Неучет этого фактора может привести к ошибочным результатам, если образцы с различной стехиометрией измеряются в атмосфере, содержащей кислород (например, воздух)*. В качестве иллюстрации к сказанному можно

* Эффекты хемосорбции имеют место и при комнатной температуре во время измерения проводимости.

привести работы Крёгера [2] и Ормонта [3]. В первом случае данные по зависимости σ_T от стехиометрии CdS были получены в атмосфере воздуха (хемосорбция O_2), во втором случае - в вакууме 10^{-7} тор (в значительной мере отсутствие хемосорбции кислорода). Результаты Крёгера аналогичны нашим в случае обработки в кислороде, результаты же Ормонта близки к нашим в случае обработки в атмосфере аргона (кислород в значительной мере десорбирован). Следовательно, для исследования электрических и фотоэлектрических свойств полупроводников от стехиометрии основного материала и концентрации примесей необходимо учитывать искажения, внесенные атмосферным кислородом.

З а к л ю ч е н и е

Хемосорбция кислорода влияет на проводимость и фотопроводимость во всем fotocувствительном диапазоне стехиометрии CdS.

Хемосорбция кислорода имеет наибольшее влияние на проводимость CdS в точке стехиометрии.

Вследствие более сильного уменьшения темновой проводимости по сравнению с уменьшением фотопроводимости эффекты хемосорбции и фотосорбции кислорода на CdS могут быть использованы в качестве технологического элемента для повышения кратности отношения фото- и темновой проводимостей [4].

Л и т е р а т у р а

1. Х.А. Аарна, П.Л. Кукк, М.Т. Ныгес. См. наст.сборник, стр. 67.
2. F.A. Kröger, H.J. Vink, J. van den Boomgaard. Z.Phys.Chem. 203,1/2,1 (1953).
3. Д. Тесс, Б.Ф. Ормонт. Изв. АН СССР. Неорг.материалы, 2, 1, 70 (1966).
4. П.Л. Кукк. Диссертация, Таллин 1967.

Dependence of Oxygen Chemisorption on CdS on the
Stoichiometry

Summary

In the present investigation devices are worked out for the research of chemisorption of oxygen on microcrystalline powders of CdS through the changes of conductivity.

The results show that chemisorption and photosorption of oxygen on CdS appear at excess of S as well as at excess of Cd. The greatest changes of conductivity find place in case of stoichiometric CdS powder. Chemisorbed oxygen strongly raises the relation between light and dark conductivity, particularly in case of stoichiometric CdS.

УДК 621.315.592

К.П. Лотт, П.Л. Куик

ЭФФЕКТ ХОЛЛА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СЕЛЕНИДЕ КАДМИЯ

В в е д е н и е

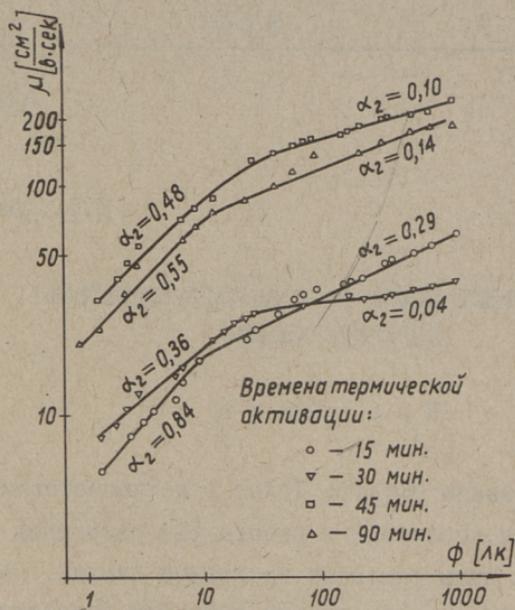
Исследование эффекта Холла в поликристаллическом сульфиде кадмия позволило в работе [1] разрешить ряд вопросов: установить знак основных носителей заряда, механизм фотопроводимости, преобладающий механизм рассеяния, энергетическое распределение рассеивающих центров.

Задачей настоящей работы было исследование вышеотмеченного комплекса проблем на поликристаллическом селениде кадмия и вдобавок еще влияние продолжительности термической активации (ТА) или отжига (см. [2]) на подвижность CdSe.

Для изготовления датчиков Холла использовались прессованные таблетки ϕ 6–8 мм из порошка CdSe:Cu:Cl, отожженные при $T = 550^{\circ}\text{C}$. Усовершенствованная по сравнению с [1] аппаратура позволила достоверно измерить напряжение Холла при сопротивлении образца до 10^9 ом. Так как темновое сопротивление образцов R_T не превышало 10^9 ом, то нам удалось определить и темновую подвижность.

Результаты и их обсуждение

Зависимости подвижности μ от освещенности Φ для образцов различной продолжительности отжига приведены на фиг.1.

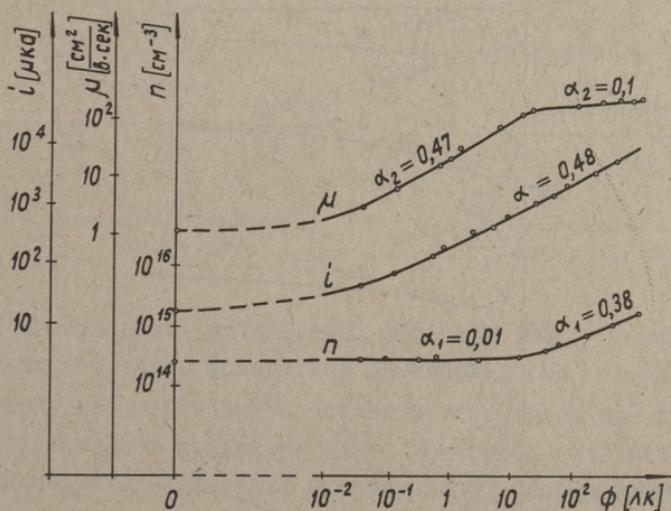


Фиг. 1. Зависимость подвижности от интенсивности возбуждающего света для образцов с различной продолжительностью термической активации

На всех кривых $\mu = \mu(\Phi)$ отчетливо выделяются 2 участка с разными наклонами α : область малых освещенностей ($\Phi < 10$ лк) характеризуется более высоким значением угла наклона α , нежели область больших освещенностей ($\Phi > 10$ лк). С увеличением продолжительности отжига граница этих двух участков на кривой $\mu = \mu(\Phi)$ смещается в область больших освещенностей, а наклоны α становятся меньше, т.е. уменьшается зависимость от Φ . По абсолютной величине максимальная подвижность в таблетках CdSe примерно вдвое превышает максимальную подвижность в таблетках CdS (см. [1, 2]).

Типичные зависимости фототока i , холловской подвижности μ и концентрации фотоэлектронов n от интенсивности

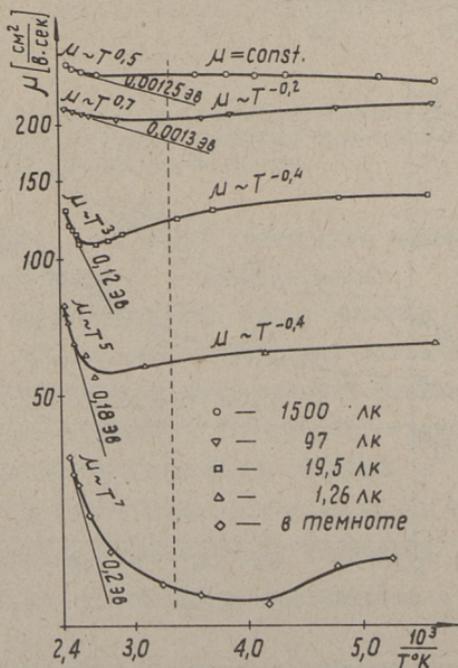
белого света Φ приведены на фиг. 2. Из фиг. 2 явствует, что в области больших освещенностей изменение i происходит главным образом за счет изменения концентрации свободных электронов n , в то время как в области малых освещенностей — в основном за счет изменения подвижности свободных электронов μ . Это означает, что при больших освещенностях ($\Phi > 10$ лк) преобладает контрационный механизм фотопроводимости. При малых же освещенностях реализуется необходимое условие барьерного усиления [3] — сильная зависимость μ от Φ (с ростом Φ увеличивается μ). Однако подвижность с ростом освещенности может возрасти не только вследствие снижения межкристаллических барьеров [3], но и вследствие изменения условий (или даже механизма) рассеяния внутри микрокристаллов, как это имеет место в CdS — монокристаллах [4, 5]. Аналогично [1] в качестве дискриминирующего опыта было выбрано измерение температурной зависимости подвижности.



Фиг. 2. Зависимость фототока концентрации свободных электронов и подвижности от освещенности при $T = 300^\circ\text{K}$

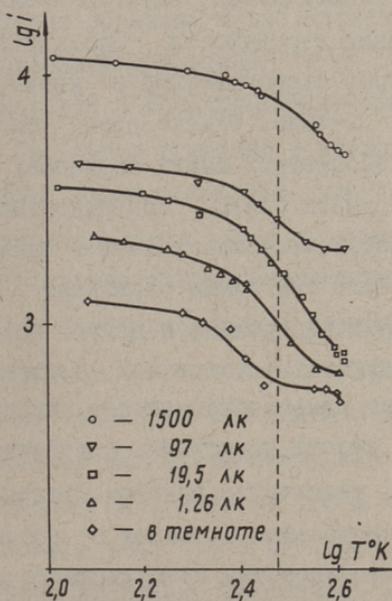
В случае барьерного механизма фотопроводимости должен наблюдаться экспоненциальный рост подвижности с температурой [3].

Кривые $\lg \mu = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (см. фиг. 3) действительно имеют экспоненциальные участки в области $T > 300^\circ\text{K}$ при малых освещенностях, дающие для высоты барьеров ΔE следующие значения: $\Delta E = 0,12$ эв при $\Phi = 19,5$ лк, $\Delta E = 0,18$ эв при $\Phi = 1,26$ лк и $\Delta E = 0,2$ эв при $\Phi = 0$ лк, т.е. высота барьеров снижается с увеличением освещенности. При $T < 300^\circ\text{K}$ зависимость μ от T очень слаба, например, для $\Phi = 19,6$ лк и $\Phi = 1,26$ лк $\mu \sim T^{-0,4}$, для $\Phi = 1500$ лк μ вообще не зависит от T . В этой области температур ($T = 100 - 300^\circ\text{K}$) рассеяние, по-видимому, происходит в основном на пространственном заряде, когда $\mu \sim T^{-1/2}$ [6], на тепловых колебаниях кристаллической решетки, когда $\mu \sim T^{-3/2}$ [7], а также на заряженных примесях, когда $\mu \sim T^{3/2}$ [7].

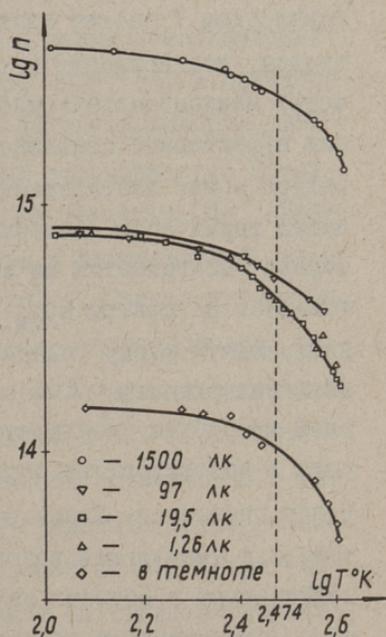


Фиг. 3. Зависимость подвижности от температуры при разных освещенностях

Обращает на себя внимание тот факт, что в противоположность подвижности, фототок и концентрация свободных электронов резко уменьшаются с повышением температуры свыше 350°K , (см. фиг. 4 и 5). Последнее обстоятельство указывает на температурное гашение фотопроводимости, характерное для фотопроводников типа CdS [8].



Фиг. 4. Зависимость фототока от температуры



Фиг. 5. Зависимость концентрации свободных электронов от температуры

Для объяснения наблюдаемых эффектов можно предложить следующую модель. Вследствие неоднородности сопротивления межкристаллических прослоек и кристаллов на границах микрокристаллов возникает загиб зон вверх, что приводит к серии межкристаллических потенциальных барьеров высоты ΔE . Есть основания полагать, что значительный вклад в создание отмеченных барьеров вносит хемосорбированный кислород [9]. В нижней части запрещенной зоны расположены центры медленной (τ) и быстрой (s) рекомбинации [10]. Тем-

пературное гашение проводимости начинается тогда, когда с повышением температуры Γ -центры из категории центров рекомбинации переходят в категорию центров прилипания для дырок. В результате из Γ -центров освобождается часть дырок, которые, переходя на δ -центры, занятые электронами, "открывают" быстрый канал рекомбинации, что и приводит к уменьшению концентрации свободных электронов (см. фиг. 5), следовательно, и проводимости (см. фиг. 4). С другой стороны, с повышением T растет тепловая (кинетическая) энергия S -электронов, что приводит к увеличению вероятности прохождения через межкристаллические барьеры, следовательно, и увеличению эффективной подвижности в S -зоне. Однако рост температуры может сказываться и на параметрах самих барьеров; часть термически освобожденных дырок полем поверхностного заряда вытягивается на поверхность микрокристаллов и захватывается на центры $O_{\text{хем.}}$, которые тем самым переходят в нейтральную форму адсорбции (физ.адсорбция) и могут покидать поверхность CdS . В результате отмеченной термической десорбции уменьшается вклад хемосорбированного кислорода в поверхностные барьеры и высота последних соответственно снижается. Таким образом, увеличение энергии S -электронов и уменьшение высоты потенциальных барьеров с ростом температуры в области малых интенсивностей возбуждающего света и обуславливают наблюдаемый на фиг. 3 рост эффективной подвижности S -электронов.

В области же высоких интенсивностей возбуждающего света барьеры малы (мало развиты), хотя имеет место значительная фотосорбция кислорода*. Это объясняется тем, что высокая концентрация фотоэлектронов в объеме микрокристаллов не дает пространственному заряду (электроны на поверхности на $O_{\text{хем.}}$; - дырки в объеме) сколько-нибудь значительно проникнуть в объем микрокристаллов. В результате барьеры полу-

* Об этом свидетельствует резкое уменьшение фототока от первоначального значения в момент включения света до значения 2-5 раз меньшего в течение нескольких секунд после включения света. Более подробно об этом см. [10].

чаются тонкие и легко туннелируются электронами, т.е. пренебрежимо мало сказываются на подвижности фотоэлектронов. Поэтому экспоненциальный участок на кривой $\lg \mu = f\left(\frac{1}{T}\right)_{\Phi = \text{const}}$ в области $T > 300^\circ\text{K}$ с повышением Φ постепенно исчезает (см. фиг. 3).

З а к л ю ч е н и е

Таким образом, можно сказать, что в поликристаллических отожженных таблетках CdSe, подобно CdS [I], в основном действует концентрационный механизм фотопроводимости, однако барьерное усиление в области малых освещенностей проявляется более отчетливо, чем в таких же объектах CdS. Межкристаллические потенциальные барьеры в значительной мере обусловлены хемосорбированным кислородом. Температурное гашение фотопроводимости объясняется перераспределением дырок между Γ - и s -центрами согласно общим представлениям, разработанным для фотопроводников A^2B^6 [II]. Относительно малая температурная зависимость подвижности в интервале температур от 100°K - 300°K свидетельствует, по-видимому, о том, что в рассеянии электронов одновременно участвует несколько механизмов (рассеяние на тепловых колебаниях решетки, на ионизированных примесях, объемном заряде и т.д.) с взаимно компенсирующими температурными зависимостями величины рассеяния. При $T > 300^\circ\text{K}$ и малых освещенностях доминирует рассеяние на межкристаллических барьерах. Барьерные эффекты ослабевают с увеличением продолжительности отжига. (наклон $\mu = \mu(\Phi)$ уменьшается, см. фиг. I), что связано с укрупнением кристаллической структуры и более прочным соединением смежных микрокристаллов.

Л и т е р а т у р а

И. П. Л. К у к к, Ю. А. В а р в а с. Труды ТПИ, серия А, № 238, 19 (1966).

2. Ю.А. Варвас, П.Л. Кукк. Труды ТПИ, серия А, № 262, 59 (1968).
 3. R.L. Petritz. Phys. Rev. 104, 6, 1508 (1956).
 4. R.H. Bube, H.E. Mas Donald. Phys. Rev. 121, 2, 473 (1961).
 5. М.К. Шейнкман, Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич. УФЖ, 8, 474 (1963).
 6. L.R. Weisberg, J. Appl. Phys. 33, 5, 1817 (1962).
 7. Ф.Д. Блатт. Теория подвижности электронов в твердых телах, ГИФ-МЛ, 1963.
 8. R.H. Bube. Solid State Phys. 11, 223 (1960).
 9. П.Л. Кукк. Диссертация, Таллин 1967.
 10. P. Mark. J. Phys. Chem. Sol. 26, 6, 959 (1965).
- II. А.В. Любченко. Автореферат диссертации, Киев 1966.

K. Lott, P. Kukk

Hall Effect Investigation in the Polycrystalline CdSe

Summary

Hall effect has been investigated in CdSe tablets over the large range of light intensities. At high and middle intensities of light it was found that concentration mechanism of photoconductivity was dominating.

Great change of mobility of free carriers in comparison with change in free carrier density at low intensities of light can be explained with the effect of barriers.

УДК 621.315.592

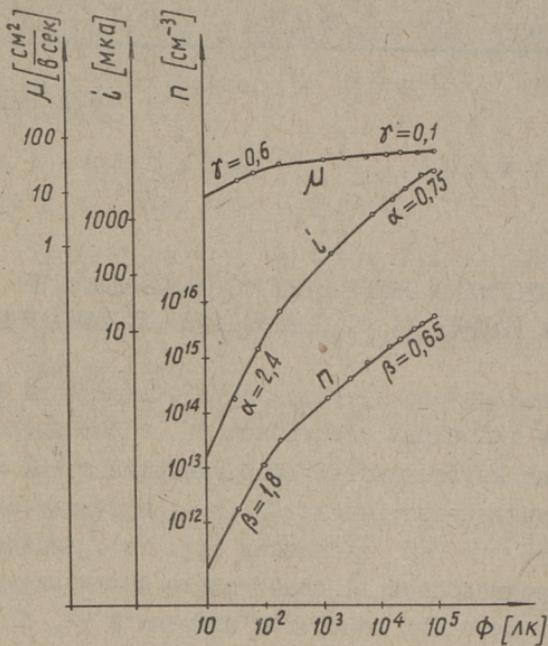
К.П. Лотт

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ФОТОПРОВОДИМОСТИ
СУЛЬФИДА КАДМИЯ НА ОСНОВЕ ХОЛЛОВСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

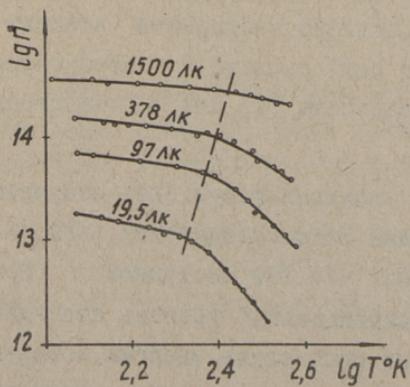
В настоящей работе исследовались зависимости фототока i , концентрации свободных электронов n и холловской подвижности μ от интенсивности возбуждающего света Φ , а также температурные зависимости n и μ в термически активированных $CdS : Cu : Cl$ таблетках [1]. По сравнению с [2] диапазон освещенностей Φ значительно расширен ($\Phi = 1 - 10^5$ лк). Аппаратура и методика измерения описаны в [2, 3].

В исследуемом диапазоне освещенностей фототок при $\Phi > 10^3$ лк становится сублинейным и обнаруживает стремление к насыщению (см. фиг. 1). В то же время холловская подвижность при $\Phi > 10^4$ лк становится постоянной (иногда наблюдается и уменьшение μ с ростом Φ при $\Phi > 10^4$ лк). Следовательно, переход фототока в насыщение обусловлено насыщением концентрации фотоэлектронов, что может быть связано с повышенной заселенностью центров чувствительности [4] или Γ -центров [5] дырками.

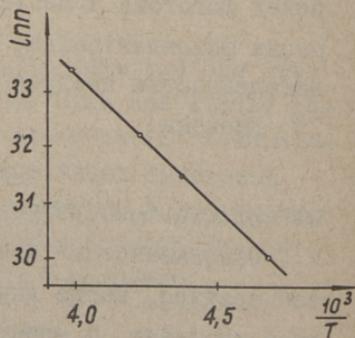
Некоторые характеристики Γ -центров могут быть получены из эффекта температурного гашения фотопроводимости (ТГФ) [6, 7]. Основываясь на предположении, что ТГФ наступает при температуре, когда дырочный демаркационный уровень совпадает с уровнями Γ -центров, можно определить энергию ионизации дырок с Γ -центров E_r и отношение сечений захвата электронов S_r^n и дырок S_r^p на Γ -центры [6 - 8].



Фиг. 1



Фиг. 2

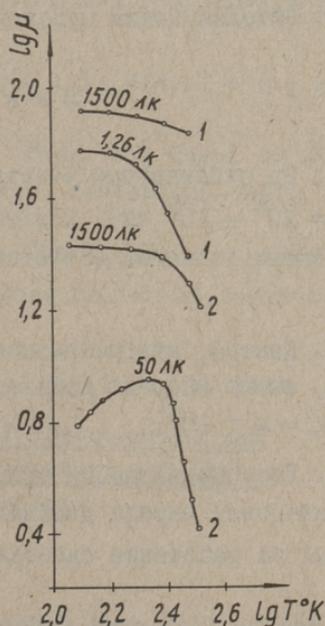


Фиг. 3

На кривых температурной зависимости концентрации свободных электронов (см. фиг. 2) при разных Φ точки наступления ТГФ соединены прерывистой линией. Далее из зависимости $\lg n$ от обратной температуры наступления ТГФ (см. фиг. 3) рассчитывались E_r и S_r^p/S_r^n по формулам, приведенным в [9].

Полученные значения $E_r = 0,44$ эв и $S_r^p/S_r^n = 6 \cdot 10^4$ хорошо согласуются с соответствующими величинами в CdS монокристаллах [10, 11] и пленках [8], что может служить дополнительным подтверждением идентичности основных процессов фотопроводимости в спеченных таблетках и монокристаллах CdS, см. [2]

Рост подвижности при комнатной температуре с освещением при $\Phi < 10^4$ лк обусловлен изменением зарядового состояния рассеивающих центров [2]. Это подтверждается и нашими опытами: $\mu(T)$ имеет либо "плато" (образец №1, фиг. 4), либо возрастает с ростом T при малой освещенности (образец №2, фиг. 4). При высокой температуре доминирует рассеяние на тепловых колебаниях кристаллической решетки.



Фиг. 4

В отличие от [2] мы полагаем, что рассеяние во втором образце при низких температурах происходит в основном на центрах акцепторного типа подобных [11, 12], которые двукратно отрицательно заряжены в темноте и переходят в однократно отрицательно заряженные захватом дырки при фотовозбуждении. Двойные акцеп-

торы под зоной проводимости предполагаются ответственными за рассеяние в CdTe [13] при низких температурах. В соединениях $A^{II} B^{VI}$ происхождение двойных акцепторов окончательно еще не установлено. Роль двойных акцепторов могут играть междуузельные анионы [15], однако возможность существования их в больших концентрациях маловероятно из-за большого ионного радиуса этих анионов.

Отметим, что для объяснения эффекта накопления — аномально высокой темновой проводимости после выключения освещения при $T < 250^{\circ}K$ — в CdS таблетках привлекалась также модель двукратно отрицательно заряженных центров с отталкивающим кулоновским барьером [14].

В ы в о д ы

1. На сублинейном участке люксамперной зависимости ($\Phi = 10^4 - 10^5$ лк) холловская подвижность фотоэлектронов спеченных таблеток остается постоянной (иногда уменьшается).

2. Центры, ответственные за температурное гашение фототока, имеют энергию ионизации для дырок $E_r = 0,44$ эв и $S_r^p/S_r^n = 6 \cdot 10^4$.

3. Рост подвижности при $\Phi < 10^4$ лк полагается связанным с изменением заряда двойных акцепторных центров, ответственных за рассеяние свободных электронов.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.А. В а р в а с и др. Труды ТПИ, серия А, № 195, 143 (1962).

2. П.Л. К у к к, Ю.А. В а р в а с. Труды ТПИ, серия А, № 238, 19 (1966).

3. К.П. Л о т т, П.Л. К у к к. См. наст. сборник, стр. 83.

4. Р. Б ь ю б. Фотопроводимость твердых тел. ИЛ, Москва 1962.

5. В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. ФТТ, 7, 6, 1717 (1965).

6. R.H. Bube, E.L. Lind. Phys.Rev. 110, 5, 1040 (1958).

7. R.H. Bube, A.V. Dreeben. Phys.Rev. 115, 6, 1578 (1959).

8. Д. Кропман. См. наст. сборник стр. 97.

9. F. Serdon, R.H. Bube. J.Appl.Phys. 35, 11, 3344 (1964).

10. R.H. Bube. J.Chem.Phys. 30, 1, 266 (1959).

II. M.R. Lorenz, H.H. Woodbury. Phys.Rev. Letters, 10, 6, 215 (1963).

12. M.R. Lorenz, B. Segall, H.H. Woodbury. Phys.Rev. 134, 3A, 751 (1964).

13. R.H. Bube. Статья в сб. Phys. and Chem. of II - VI Compounds, North-Holland Publ.Comp., Amsterdam, 1967.

14. П.Л. Кукк. Диссертация. Таллин 1967.

15. F.A. Kröger. J.Phys.Chem.Solids 26, 1717 - 1726 (1965).

K. Lott

Some Reasons of Changes of Photocurrent and
Mobility Depending on Temperature and Light
Intensity in CdS Pellets

Summary

Photocurrent has been investigated with Hall effect in dependence on light intensity and temperature over the large range of light intensities and temperatures.

A different dependence of mobility versus temperature at different intensities of light was found.

A large increase in Hall mobility upon photoexcitation and appearance of "storage" effect at low temperatures has been associated with the presence of double acceptor imperfections.

The depth of hole trapping level and a hole and electron capture cross ratio are determined.

УДК 621.315.592

Д.И. Кропман

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ПРОВОДИМОСТИ
И ЭФФЕКТА ХОЛЛА В ПЛЕНКАХ CdS

В в е д е н и е

Исследованию ТСП и эффекта Холла в пленках CdS посвящен ряд работ [I-6, II]. Параллельное исследование ТСП и эффекта Холла позволяет оценить вклад уровней захвата в рассеяние носителей заряда, поперечное сечение рассеяния, характер уровней (электронный или дырочный) в случае немоноплярной проводимости и т.п.

Такие исследования проводились на монокристаллах CdS [7, 8]. Сведения о такого рода работах на пленках CdS в литературе отсутствуют. Целью настоящей работы являлось исследование механизма рассеивания носителей заряда в пленках CdS и оценка влияния на рассеяние носителей заряда уровней прилипания.

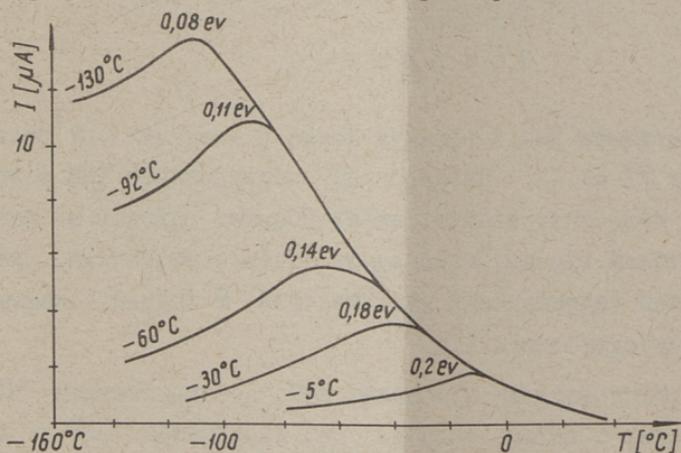
Методика и результаты эксперимента

Эффект Холла измерялся в переменном магнитном и электрическом полях. Использовалось магнитное поле напряженностью 3000 гаусс. К образцу прикладывалось 25 вольт. Чувствительность установки составляла $0,1 \frac{\text{см}^2}{\text{в.сек}}$. Образец освещался лампой накаливания 30 вт. Длинноволновое излучение поглощалось фильтром СЗС-Г4. Интенсивность освещения варьировалась с помощью нейтральных фильтров.

Для измерения температурной зависимости эффекта Холла и ТСП использовался металлический криостат. Исследовались пленки CdS, легированные медью и хлором. Приготовление образцов описано в [II].

Исследовавшиеся пленки имели отношение темнового сопротивления к световому при освещении $100 \text{ лк } 10^3 + 10^5$, темновое удельное сопротивление $10^3 + 10^5 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Толщина пленок составляла $\sim 2 \text{ мкм}$.

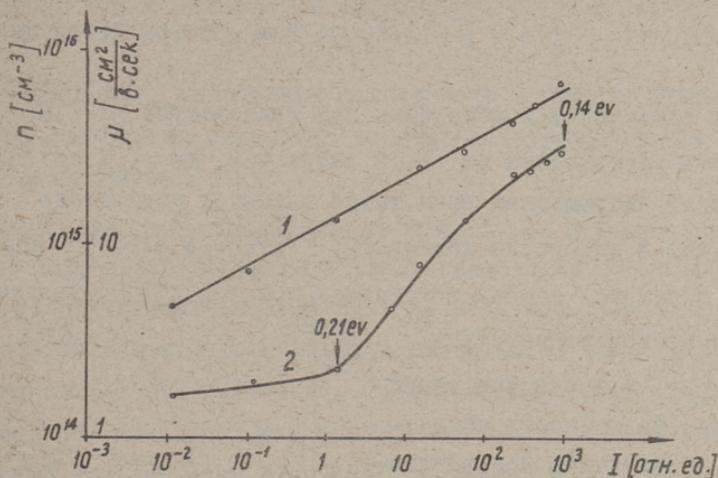
При измерении ТСП использовался метод термической очистки уровней в запрещенной зоне [9, II].



Фиг. 1. Кривые термостимулированной проводимости

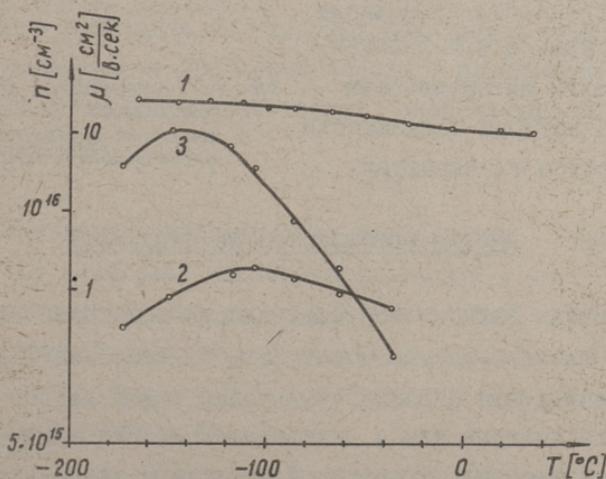
На фиг. 1 приведены кривые ТСП, температуры предварительного прогрева ("очистки") и глубина залегания уровней, определенная по положению максимумов кривых [10]. Уровни прилипания распределены квазинепрерывно в интервале $0,08 + 0,2 \text{ эв}$ ниже дна зоны проводимости.

На фиг. 2 приведена зависимость холловской подвижности от интенсивности возбуждения. Стрелками на графике отмечен интервал изменения положения квазистационарного уровня Ферми при изменении интенсивности возбуждения. При изменении интенсивности возбуждения подвижность изменяется от $\sim 2 \text{ см}^2/\text{в.сек}$ до $\sim 25 \text{ см}^2/\text{в.сек}$.



Фиг. 2. Зависимость подвижности (2) и концентрации (1) носителей заряда от интенсивности возбуждения

Фиг. 3 иллюстрирует температурную зависимость подвижности фотовозбужденных носителей заряда (кривая 1) и температурную зависимость подвижности и концентрации носителей заряда, рассчитанных по данным ТСП и эффекта Холла, измеренных параллельно ("Термостимулированный" эффект Холла) (кривые 2,3).

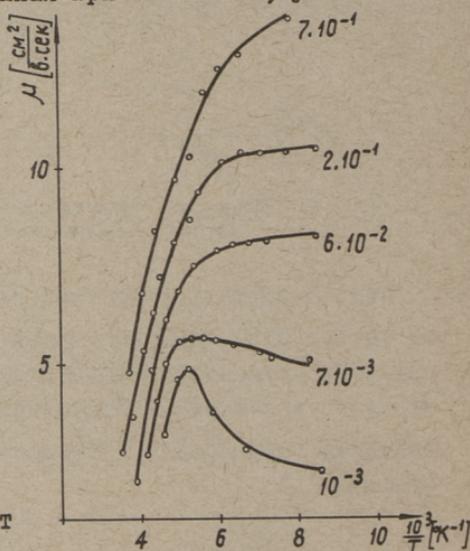


Фиг. 3. Температурная зависимость подвижности фотовозбужденных носителей заряда (1) и концентрации (3) и подвижности (2), измеренных при токах ТСП

Подвижность фотовозбужденных носителей заряда в интервале температур $-176^{\circ}\text{C} + -110^{\circ}\text{C}$ от температуры почти не зависит.

При выключении возбуждения при температуре -176°C подвижность уменьшается от $\sim 18 \text{ см}^2/\text{в.сек}$ до $\sim 1 \text{ см}^2/\text{в.сек}$. "Очистка" запрещенной зоны также вызывает уменьшение подвижности. В интервале температур $-176^{\circ}\text{C} + -110^{\circ}\text{C}$ подвижность носителей заряда, измеренная при токах ТСП, увеличивается с ростом температуры.

На фиг. 4 приведена температурная зависимость подвижности, измеренная при различных интенсивностях возбуждения (другой образец). При высоких интенсивностях подвижность уменьшается с ростом температуры. При уменьшении интенсивности возбуждения на кривых появляется (в области низких температур) участок, на котором подвижность не зависит от температуры, а при дальнейшем уменьшении интенсивности — участок, на котором подвижность растет с ростом температуры.



Фиг. 4. Температурная зависимость подвижности фотовозбужденных носителей заряда при различных интенсивностях возбуждения

Анализ результатов эксперимента

Существенная зависимость подвижности носителей заряда от интенсивности возбуждения может быть связана или с происходящим при освещении образца изменением эффективного заряда рассеивающих центров или с уменьшением высоты межкуристаллических потенциальных барьеров. В последнем случае должен был бы наблюдаться (по крайней мере при низких интенсивностях освещения) экспоненциальный рост подвижности с ростом тем-

пературы. В исследованных нами образцах экспоненциального роста подвижности с ростом температуры не наблюдалось (фиг. 3,4).

По-видимому, увеличение подвижности с ростом интенсивности возбуждения связано с уменьшением эффективного заряда рассеивающих центров.

Совпадение нижней границы распределения уровней прилипания (0,2 эв) с положением квазистационарного уровня Ферми, соответствующего началу изменения подвижности, свидетельствует о том, что изменение подвижности связано с заполнением уровней прилипания. Подвижность второго образца, однако, при комнатной температуре от интенсивности возбуждения зависит мало (фиг. 4). Возможно, в этом образце при комнатной температуре преобладает рассеяние на тепловых колебаниях решетки (концентрация ионизированной примеси меньше, чем в I-м образце).

При охлаждении образца увеличивается относительный вклад рассеяния на ионизированных примесях и подвижность 2-го образца начинает зависеть от интенсивности возбуждения. При высоких интенсивностях возбуждения (низкие температуры) уровни прилипания заполняются и вновь начинает преобладать рассеяние на тепловых колебаниях решетки. Изменение подвижности носителей заряда с изменением температуры при высоких интенсивностях возбуждения описывается зависимостью

$$\frac{1}{T^{3/2}}$$

При уменьшении интенсивности возбуждения происходит постепенное изменение механизма рассеяния и при низких интенсивностях, в области низких температур, наблюдается рост подвижности с ростом температуры, описываемый приближенно зависимостью $\sim T^{3/2}$, характерной при рассеянии на ионизированных примесях.

Остается не вполне ясным, почему подвижность фотовозбуждаемых носителей заряда при комнатной температуре во 2-м образце меньше, чем в I-м, в то время как концентра-

ция ионизированной примеси, исходя из приведенных выше рассуждений, должна быть больше в I-м образце.

Возможно, что помимо рассеяния на примесях и колебаниях атомов решетки, на величину подвижности носителей заряда оказывают влияние и другие факторы, например ориентация кристаллитов [5].

Другое возможное объяснение наблюдавшейся на втором образце зависимости подвижности от температуры при различных интенсивностях возбуждения может быть следующий: второй образец обладал большим, чем первый, темновым сопротивлением, что могло быть вызвано большей, чем в первом образце, концентрацией акцепторов.

В этом случае рассеяние свободных носителей заряда во втором образце происходит в основном на акцепторных примесях.

Определенная по температурному тушению фотопроводимости глубина залегания уровней захвата дырок в этом образце составляет величину $\sim 0,35$ эв. При комнатной температуре эти уровни ионизированы (заполнены электронами). Этим объясняется слабая зависимость подвижности от интенсивности возбуждения во втором образце при комнатной температуре. При низких температурах центры захватывают фотовозбужденные дырки, их эффективный заряд уменьшается, подвижность растет. Наблюдающаяся при низких температурах зависимость подвижности от интенсивности возбуждения говорит в пользу высказанного предположения.

При повышении температуры происходит заполнение уровней захвата электронами и, связанное с этим, уменьшение подвижности.

Меньшую, чем в первом образце величину подвижности при комнатной температуре во втором образце можно объяснить, как уже отмечалось выше, тем, что уровни захвата дырок остаются при комнатной температуре ионизированными. Возможно, что эти уровни обладают большим поперечным сече-

нием рассеяния электронов, чем уровни захвата электронов. (В ионизированном состоянии они могут обладать двукратным отрицательным зарядом).

Следует отметить, что исследовавшиеся образцы, обладавшие меньшим темновым сопротивлением, обычно имели большую подвижность носителей заряда, чем образцы с более высоким темновым сопротивлением.

Увеличение подвижности с ростом концентрации донорной примеси отмечалось в работе [12].

Приведенное выше объяснение различной температурной зависимости подвижности, наблюдавшейся на разных образцах, представляется более вероятным, чем объяснение этого различия преобладанием во втором образце при комнатных температурах рассеяния на тепловых колебаниях решетки, так как столь малые значения подвижности этим объяснить трудно.

Происходящие при выключении возбуждения при температуре -170°C существенное уменьшение подвижности (фиг. 3) может быть вызвано частичным опустошением уровней прилипания электронов и дырок и, связанным с этим, увеличением рассеяния на ионизированных примесях. Этим же, видимо, можно объяснить увеличение с ростом температуры в интервале температур $-176^{\circ}\text{C} \pm -110^{\circ}\text{C}$ подвижности, измерявшейся при токах ТСП (фиг. 3).

В ы в о д ы

Полученные в работе экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы.

I. Изменение подвижности с интенсивностью возбуждения связано с заполнением уровней прилипания и уменьшением их эффективного заряда.

Влияние на подвижность межкристаллических барьеров в исследованных пленках обнаружено не было.

П. Различия в температурной зависимости подвижности и в зависимости подвижности от интенсивности возбуждения наблюдающиеся на различных образцах могут зависеть от того, на каких примесях (донорных или акцепторных) происходит преимущественное рассеяние носителей заряда.

Ш. При выключении возбуждения, при температуре жидкого азота происходит существенное уменьшение подвижности, что следует учитывать при исследовании ТСП.

Автор благодарит М.К. Шейнкмана и У.Х. Нымма за полезные советы.

Л и т е р а т у р а

1. J.D. Dresner, F.V. Shallos. J. Appl. Phys. 34, 2390, 1963.
2. J.S. Skarman. Solid-State Electronics, 8, 17, 1965.
3. К.В. Вöер, А.С. Есбитт, У.М. Кауфман. J. Appl. Phys. 37, 2664, 1966.
4. И.А. Карпович, Б.Н. Звонков. ФТП, 6, 3392, 1964.
5. Ф.Е. Вергунас, Б.И. Седунов, С. Абдиев. ФТП, I, 272, 1967.
6. R.S. Muller, B.G. Watkins. Proc. IEEE 52, 455, 1964.
7. М.К. Шейнкман, Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич. УФЖ, 8, 748, 1963.
8. R.H. Vube, H.E. MacDonald, Phys. Rev. 121, 472, 1961.
9. R.H. Vube, G.A. Dussel, C.T. Ho, L.D. Miller. J. Appl. Phys. 37, 21, 1966.
10. R.H. Vube, J. Chem. Phys. 23, 18, 1955.
11. Д.И. Кропман, Труды ТПИ, серия А, № 263, 1968.
12. B. Sunner. J. Electrochem. Soc. 114, 391, 1967.

D. Kropman

Hall Effect and Thermally Stimulated Current
Investigation in CdS Layers

Summary

The results of parallel investigation of photo-Hall effect and of thermally stimulated current are reported. The mobility increasing with increasing light intensity is explained by change in the occupation of trapping levels.

Thermally stimulated Hall effect measurements indicate mobility strongly decreasing after switching light at low temperature. This is attributed to increasing impurity scattering.

It is assumed that the behavior of mobility temperature and light intensity dependence in various samples can be understood by predominating scattering of donors or acceptors impurity.

УДК 621.315.592

Д.И. Кропман

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ТУШЕНИЯ
ФОТОПРОВОДИМОСТИ В ПЛЕНКАХ Cds

В в е д е н и е

Высокая фоточувствительность полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$ связана с наличием в них отрицательно заряженных центров, обладающих большим сечением захвата фотовозбужденных дырок и малым сечением последующего захвата фотоэлектронов. Эти центры именуются различными авторами центрами класса II, очувствляющими центрами, r -центрами. [1,5,6,7]. Сущность температурного тушения фотопроводимости заключается в освобождении дырок при повышении температуры с очувствляющих центров и их последующей рекомбинации с электронами зоны проводимости через быстрые рекомбинационные центры, обладающие приблизительно одинаковым сечением захвата дырок и электронов.

Исследование температурного гашения фототока при различных интенсивностях возбуждения позволяет определить глубину залегания очувствляющих центров и отношение сечений захвата этими центрами дырок и электронов [1,7].

Начало температурного тушения соответствует условию, при котором вероятность термического освобождения захваченных дырок становится равной вероятности рекомбинации этих дырок

со свободными электронами, т.е. когда положение демаркационного уровня совпадает с положением рассматриваемых центров. Положение демаркационного уровня определяется выражением

$$E_{dp} = E_{fn} + kT \ln \left(\frac{S_p}{S_n} \right),$$

где E_{dp} - дырочный демаркационный уровень,
 E_{fn} - электронный квазиуровень Ферми,
 S_p, S_n - сечение захвата очувствляющими центрами дырок и электронов соответственно,
 k - постоянная Больцмана,
 T - абсолютная температура.

Если величина E_{fn} , соответствующая началу температурного тушения, наносится на график в ф-ции от температуры, при которой тушение начинается, получаемая прямая линия имеет наклон $-k \cdot \ln \left(\frac{S_p}{S_n} \right)$, а пересечение прямой с осью ординат при $T = 0$ дает высоту очувствляющих центров над потолком валентной зоны.

Различные величины E_{fn}, T , соответствующие началу температурного тушения, могут быть получены при различных интенсивностях возбуждения.

Метод этот не очень точный, так как выбор начала температурного тушения на кривых в известной степени произволен, а неопределенность в определении положения начала температурного гашения влияет на расчетные величины.

Предложенные в ряде работ [5,6] кинетические методы определения параметров рекомбинационных центров позволяют получить большее число параметров: плотность центров, отдельные величины сечений захвата дырок и электронов, степень начального заполнения электронами. Однако применение этих методов требует условий эксперимента, исключающих влияние уровней прилипания. (Использование достаточного интенсивного возбуждения).

Плотность уровней прилипания в пленках CdS весьма высока и по данным различных авторов составляет $10^{17} + 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [3, 8], что может затруднить выполнение упомянутого выше требования.

Метод определения параметров уровней рекомбинации, основывающийся на исследовании температурного тушения фотопроводимости, является стационарным и не зависит от заполнения уровней прилипания.

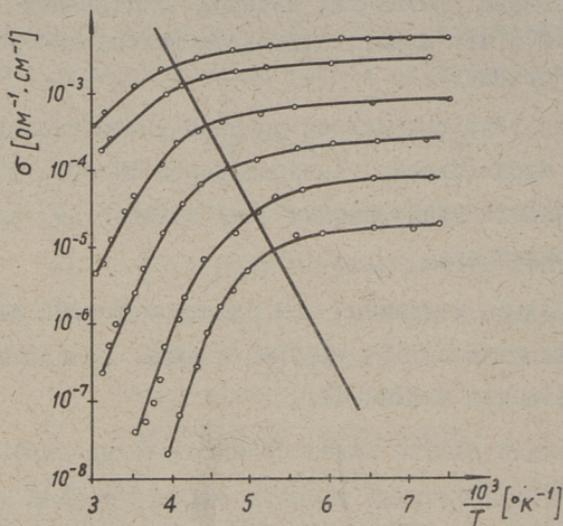
Большая часть из известных нам работ посвящена исследованию монокристаллов CdS [1, 5, 6] и лишь незначительное число — исследованию пленок [2].

Целью настоящей работы являлось определение глубины залегания и отношения сечений захвата очувствляющими центрами дырок и электронов по температурному тушению фотопроводимости в пленках CdS:Cu:Cl.

Методика и результаты эксперимента

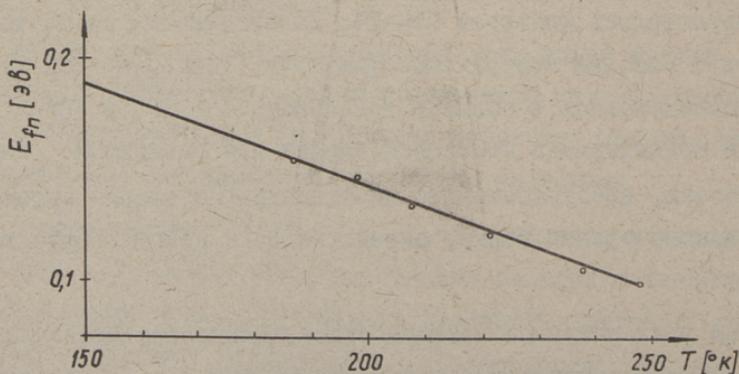
Пленки CdS:Cu:Cl получались испарением в вакууме на нагретую стеклянную подложку [8]. Освещение образцов производилось лампой накаливания 30 вт. Длинноволновое излучение поглощалось фильтром СЗС-14. Интенсивность света изменялась с помощью нейтральных фильтров. Температурное тушение исследовалось в области температур $-150^{\circ}\text{C} + 40^{\circ}\text{C}$. Значение концентрации носителей заряда при различных интенсивностях, требующееся для определения положения квазистационарного уровня Ферми, определялось с помощью эффекта Холла.

Кривые температурной зависимости фототока при различных интенсивностях возбуждения приведены на фиг. 1. В области низких температур фотопроводимость от температуры фактически не зависит. При повышении температуры происходит экспоненциальное уменьшение фотопроводимости с ростом температуры.



Фиг. 1. Температурная зависимость фототока при различных интенсивностях возбуждения

На фиг. 2 приводится зависимость от температуры положения квазистационарного уровня Ферми, соответствующего началу температурного тушения.



Фиг. 2. Зависимость от температуры положения квазистационарного уровня Ферми, соответствующего началу температурного тушения

Пересечение прямой линии с осью ординат при $T = 0$ (на фиг. не показано) дает расстояние между уровнями захвата дырок и потолком валентной зоны, равное $E_d = 0,34 \text{ эв}$.

Определенное по углу наклона прямой отношение сечений захвата дырок и электронов составляет $\frac{S_p}{S_n} = 10^5$.

Для другого образца были получены величины $E_d = 0,26 \text{ эв}$ и $\frac{S_p}{S_n} = 9 \cdot 10^4$. Разброс величин E_d , как уже указывалось, может быть связан с произвольностью в определении начала температурного тушения.

Знания E_d , близкие к приведенным, были получены и на других образцах.

Обсуждение результатов

Очувствляющие уровни в монокристаллах CdS расположены на расстоянии $1,1 \text{ эв}$ от дна зоны проводимости.

В исследованных пленках уровни захвата дырок расположены значительно ближе к валентной зоне.

Уменьшение энергии ионизации дырок может быть связано с изменением характера электростатического взаимодействия между дыркой и отрицательно заряженным акцептором, происходящее при увеличении концентрации акцепторов [4].

По данным [4] в монокристаллах $\text{CdS} : \text{Ga} : \text{Cu}$ энергия ионизации дырок с очувствляющих центров уменьшается с ростом концентрации меди в соответствии с зависимостью

$$E_d = 0,92 - 9 \cdot 10^{-8} N_I^{1/3} \text{ эв},$$

где E_d - расстояние уровня от потолка валентной зоны;

N_I - концентрация акцепторной примеси.

Полученная нами энергия ионизации дырок находится в хорошем соответствии с приведенной в [2] глубиной залегания уровней захвата дырок в пленках $\text{CdS} : \text{Cu} : \text{Cl}$, определенной по температурному тушению фотопроводимости ($2,04 \text{ эв}$ от дна зоны проводимости).

Следует отметить, что так как температурное тушение наблюдается при температурах ниже комнатной, исследованные центры можно рассматривать очувствляющими только при низких температурах. При комнатной и более высоких температурах они являются уровнями прилипания для дырок.

Полученная величина отношения сечений захвата электронов и дырок имеет тот же порядок, что и у монокристаллов. Это позволяет высказать предположение об идентичной природе этих центров в пленках и монокристаллах CdS .

В ы в о д ы

1. Уровни захвата дырок в пленках CdS , отстоящие на расстоянии $\sim 0,35$ эв от потолка валентной зоны, проявляются как очувствляющие центры при низких температурах, а при температурах выше $\sim -70^{\circ}C$ являются уровнями прилипания для дырок.

2. Величина отношения сечений захвата этими центрами дырок и электронов $\frac{S_p}{S_n} \approx 10^5$ приблизительно такая же, как и у монокристаллов CdS , что, видимо, свидетельствует об одинаковой природе этих центров.

Л и т е р а т у р а

1. R.H. Bube. J. Appl. Phys. 32, 1707, 1961.
2. K.W. Böer, A.S. Esbitt, W.M. Kaufman, J. Appl. Phys. 37, 19, 1966.
3. J. Dresner, F. Shallcross. J. Appl. Phys. 34, 2391, 1963.
4. R. Bube, Lind, Dreeben. Phys. Rev. 128, 532, 1962.
5. В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. ФТТ, 7. 1717, 1965.
6. Е.А. Сальков, М.К. Шейнкман. ФТТ, 5, 397, 1963.
7. Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. Москва 1962.
8. Д.И. Кропман. Труды ТПИ, серия А, №263, 87, 1968.

D. Kropman

Photoconductivity Temperature Quenching Inves-
tigation in CdS Layers

Summary

By means of photoconductivity temperature quenching in CdS : Cu : Cl evaporated layers hole trap levels were found $\sim 0,35$ ev above the valence band.

The hole trapping levels are acting as sensitizing centers at low temperature and as trapping levels at temperature above $\sim -70^{\circ}\text{C}$.

The hole trapping levels have a hole and electron capture cross section ratio of about $\sim 10^5$.

УДК 537.311.33

Х.Х.Лудри, Л.О.Нейман, У.Х.Нымм,
И.Х.Раммо, А.К.Тийрик

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Выяснение роли влияния отдельных режимов обработки на фотоэлектрические параметры широко используемых порошковых таблеточных фоторезисторов представляет большой практический и теоретический интерес.

Известно, что как темновая проводимость, так и фоточувствительность таблеточных фоторезисторов в значительной степени меняются при механической и термической обработке исходного материала [1, 2].

При непосредственном измерении электрического сопротивления таких неоднородных образцов, какими являются спеченные, тем более неспеченные таблетки, трудно или даже невозможно различать изменения параметров таблеток, внесенных изменением свойств отдельных микрокристаллов от изменений свойств, внесенных условиями на границах микрокристаллов. Поэтому при использовании только методов постоянного тока остается большой произвол интерпретации результатов эксперимента.

С точки зрения получения таблеточных фоторезисторов самыми важными являются выяснение влияния обработки на темновую проводимость и на фоточувствительность фоторезисторов. Последнюю можно характеризовать кратностью. Вопрос о том, приобретает ли материал сульфида кадмия хорошие фотоэлектрические свойства лишь в результате последующей термической

обработки или он уже заранее, в ходе кристаллизации и активации примесями приобрел эти свойства, не является тривиальным. Важным является также выяснение влияния механической обработки (прессовки).

В настоящей работе использованы специально выработанные для исследования порошковых объектов методы, в частности фотодиэлектрический эффект - ФДЭ [3, 4, 5] и метод фотоэлектрической поляризации - ФЭП [6, 7].

Объектами исследования служили спеченные при разных температурах (№ 1 - 600°C, № 2 - 500, № 3 - 400, № 4 - 300, № 5 - 200) и неспеченные (№ 6) спрессованные таблетки из порошка $CdS - Cu \cdot 10^{-4}$ г/г, $Cl \cdot 10^{-2}$ г/г. Также исследовались порошковые образцы, полученные размельчением исходного материала (№ 7) и таблеток № 1 (№ 8) и № 6 (№ 9) и сам исходный материал (№ 10).

ФЭП исследовалась при помощи аппаратуры, описанной в работе [7]. Она исследовалась во всех образцах.

Из теоретических и экспериментальных работ по исследованию ФЭП [6, 7] следует, что в области фундаментального поглощения знак и величина эффекта определяются объемными свойствами образцов. В случае достаточно толстого слоя величина ФЭП (φ) определяется по следующей формуле: отношением фотопроводимости у передней стороны образца (σ_n) на темновую проводимость у задней стороны (σ_r),

$$\varphi = - \frac{kT}{e} \ln \frac{\sigma_n}{\sigma_r}.$$

Таким образом, величина ФЭП непосредственно определяет одну из основных характеристик фотопроводника (σ_n / σ_r). Сами же величины фотопроводимости и темновой проводимости трудно даже в относительных единицах отдельно определить из данных ФЭП.

Исследование ФЭП привело к следующим выводам. Оказывается, что самой высокой кратностью обладает исходный порошок (при наших условиях возбуждения, при $\lambda = 405$ нм), равный 250000. Спеченный образец уступает исходному порошку (ве-

личина кратности при тех же условиях около 5000). Уменьшением температуры спекания кратность монотонно уменьшается до температуры 200°C (№ 5), причем кратность неспекенной таблетки несколько выше (около 100).

Размельчение таблетки № I, а также исходного порошка приводит к значительному уменьшению кратности, причем уменьшение кратности размельченной таблетки значительно меньше, чем в случае исходного порошка (примерно 100 раз).

Результаты и выводы, полученные из измерения ФЭП, дополняются данными измерения ФДЭ.

Для исследования ФДЭ образцы помещались между обкладками конденсатора. Таблетки изолировались от обкладок полистиролом, а порошок служил в виде взвеси в полистироле диэлектриком конденсатора. Фотодиэлектрический эффект — изменение емкости и потерь при облучении образцов — регистрировался при помощи измерителя добротности КВ-I (при частотах выше 50 кгц) или прецизионного моста переменного тока ВМ-400.

Изменялась зависимость изменения емкости и коэффициента потерь от интенсивности возбуждения ($\lambda = 546$ нм). Интервал изменения интенсивности возбуждения 4 порядка величин. Частоты измерения 0,8, 2, 5 и 93 кгц. Полученные результаты для облегчения анализа были представлены также в виде диаграмм псевдо Коуля-Коуля [8], представляющих зависимость изменения коэффициента потерь от приращения емкости вызванного светом возрастающей интенсивности. Емкость измерительных конденсаторов между II и 20 пф, а изменения емкости не более 0,2 пф.

Данные измерения ФДЭ позволяют сделать следующие выводы.

Из наличия максимума на кривой зависимости коэффициента потерь от интенсивности возбуждения можно заключить, что ФДЭ в случае таблеток обусловлен фотопроводимостью (см. [9]). Такой вывод мы распространяем и на ФДЭ исходного

порошка. Отсутствие максимума в последнем случае объясняется, по-видимому, особым распределением времен релаксации и недостаточной интенсивностью возбуждения.

Сравнение темновых потерь, исследованных методом ФДЭ образцов (№ 1, 6, 7), показывает, что темновая проводимость неспеченных таблеток самая большая, а самая низкая она у спеченной таблетки (№ 1). Темновая проводимость исходного порошка промежуточная между ними. Можно заключить, что под действием спекания темновая проводимость таблеток сильно падает (около трех порядков величин).

Анализ диаграмм псевдо Коуля-Коуля показывает, что распределение времен релаксации изменяется как при прессовке таблеток, так и при их последующем спекании. Причиной этого является изменение геометрии и свойств крупинок сульфида кадмия.

Сравнение спектров люминесценции и интенсивности свечения исследованных в настоящей работе образцов и обыкновенных порошковых люминофоров из сульфида кадмия ($\text{CdS}-\text{Cu}$, 10^{-4} г/г и $\text{CdS}-\text{Cu}$, $2 \cdot 10^{-4}$ г/г, см. [10]) показало, что спеченные при 600°C таблеточные образцы и исходный порошок являются эффективными люминофорами. Спектры свечения соответствуют активированному медью сульфиду кадмия. В спектре свечения исходного порошка преобладает полоса при $1,05 \text{ мк}$, а в спектре таблетки, спеченной при 600°C , полоса при $0,82 \text{ мк}$. Квантовый выход люминесценции исходного порошка, а также спеченной таблетки, по нашим оценкам, около 30%. Под действием прессовки или размельчения в ступке интенсивность свечения исходного материала уменьшается примерно в 10 раз. Размельчение спеченной таблетки также приводит к значительному уменьшению интенсивности люминесценции.

В заключение можно сказать, что механическая обработка сульфида кадмия значительно ухудшает его фотоэлектрические и люминесцентные свойства. Термическая обработка при 600°C после прессовки таблеток в некоторой мере восстанавливает фоточувствительность вещества и значительно уменьшает его тем-

новую проводимость. Параллельно этому восстанавливается интенсивность люминесценции, но спектр свечения при этом меняет свой вид.

Причиной ухудшения характеристик сульфида кадмия при механической обработке может быть или рост неактивного поглощения света размельченных крупинок, или рост интенсивности процессов тушения, обусловленный повышением концентрации центров тушения.

Л и т е р а т у р а

1. П.-Э.Л. К у к к. Диссертация. Таллин 1967.
2. Ю.А. В а р в а с, П.Л. К у к к. Труды ТПИ, серия А, № 262, 59 (1968).
3. J. R o u x. J.phys. et radium 15, 176, 1954.
4. Н. К а л л м а н н, В. К р а м е р, А. Р е р л м и т т е r. Phys.Rev., 89, 700, 1953.
5. У.Х. Н ы м м, И.Х. Р а м м о. Труды ИФА АН ЭССР, № 15, 184, 1961.
6. И.К. В и т о л, И.А. Т а л е. Труды ИФА АН ЭССР, № 10, 220, 1959.
7. У.Х. Н ы м м, А.К. А й д л а. Труды ИФА АН ЭССР, № 12, 249, 1960.
8. И.Х. Р а м м о. Труды ИФА АН ЭССР, № 36, в печати.
9. Ф.И. В е р г у н а с, Т.М. М а л к и н. ФТТ, 2, 2322, 1960.
10. У.Х. Н ы м м, В.Г. П л е х а н о в, И.Х. Р а м м о. В печати.

H.Ludri, L.Neimann, U.Nõmm,
I.Rammo, A.Tiirik

Investigation of Photoelectric and Luminescence
Properties of CdS Powdered Pellets

Summary

Some properties of compressed CdS pellets have been studied as a function of sintering temperature using the methods of photodielectric effect (PDE), photoelectric polarization (PEP) and luminescence emission spectra. It has been shown that good photosensitivity of activated CdS:Cu:Cl powder is strongly lowered by compressing the pellets. Following air-sintering (at 600°C) restores the photosensitivity.

С о д е р ж а н и е

Стр.

1. Ю.А. В а р в а с, М.Э. А л т о с а а р, М.Т. Н ы г е с, П.Л. К у к к. Получение твердых растворов сульфидов цинка и кадмия и некоторые их люминесцентные и фотоэлектрические свойства. . .	3
2. Ю.А. В а р в а с, К.В. К е р м. Изучение поликристаллических соединений A^{PbVI} (сообщение УШ). Сенсбилизация химически pulverизированных пленок сульфида кадмия.	13
3. Ю.А. В а р в а с, К.В. К е р м, Т.Б. Н и р к. Изучение поликристаллических соединений A^{PbVI} (сообщение IX). Фотоэлектрические свойства химически pulverизированных пленок $CaS:Cu:Cl$	21
4. Ю.А. В а р в а с, Ю.Я. Ш в е д е. Изучение поликристаллических соединений A^{PbVI} (сообщение X). О влиянии термической обработки на фоточувствительность легированного поликристаллического сульфида кадмия (П).	29
5. Ю.А. В а р в а с, Я.В. Х и й е, Э.Я. М е л и к о в. Исследования влияния хлористого кадмия на образование поликристаллического проводящего сульфида кадмия	43
6. Ю.А. В а р в а с, Х.Я. А л т о с а а р. Изучение поликристаллических соединений A^{PbVI} (сообщение XII). Влияние атмосферы термообработки и примесей на электрические свойства поликристаллического сульфида кадмия.	59

7. Х.А. А ар н а, П.Л. К у к к, М.Т. Н ы - г е с. Хемосорбция кислорода на сульфиде кадмия в зависимости от температуры	67
8. Х.А. А ар н а, П.Л. К у к к, М.Т. Н ы - г е с, Я.В. Х и й е. Хемосорбция кислорода на сульфиде кадмия в зависимости от стехиометрии.	77
9. К.П. Л о т т, П.Л. К у к к. Эффект Холла в поликристаллическом селениде кадмия	83
10. К.П. Л о т т. О некоторых особенностях фотопроводимости сульфида кадмия на основе хол- ловских измерений.	91
11. Д.И. К р о п м а н. Исследование термо- стимулированной проводимости и эффекта Холла в пленках CdS	97
12. Д.И. К р о п м а н. Исследование темпера- турного тушения фотопроводимости в пленках CdS	107
13. Х.Х. Л у д р и, Л.О. Н е й м а н, У.Х. Н ы м м, И.Х. Р а м м о, А.К. Т и й р и к. Ис- следование фотоэлектрических и люминесцентных свойств порошковых образцов из сульфида кадмия	115

Сборник статей
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
XXII

(Полупроводниковые материалы)

Таллинский политехнический институт

Редактор П. К у к к
Технический редактор Л. Л о о п е р

Сдано в набор 18/IV 1969. Подписано к печати 22/X 1969.
Бумага 60x90/16. Печ. л. 7,75 + 0,5. Уч.-изд. л. 6,59.
Тираж 350. МВ-08997. Зак. № 419 .
Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Пякк ялг, 14. Цена 66 коп.

Цена 66 коп.