

ISSN 0136-3549

0320-3395

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

515

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

ТРИ
'81

ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ
СОЕДИНЕНИЙ А^{II}В^{У1}



515

ТР
'81

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 537.311.33

ФИЗИЧЕСКАЯ

ХИМИЯ

СОЕДИНЕНИЙ $A^{II}B^{VI}$

Полупроводниковые материалы 1У

Таллин 1981

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды ТПИ № 515

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ А^{II} В^I

Полупроводниковые материалы IV

Редактор Ы. Палмре. Техн. редактор М. Тамме
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 06.05.81

Подписано к печати 1.12.81

Бумага 60x90/16. Печ. л. 7,25 + 0,5 приложение. Уч.-изд. л. 6,2

Тираж 300. МВ-10732.

Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 755

Цена 90 коп.



© ТПИ, 1981

УДК 621.315.592:546.28

Я.В. Хийе, Э.Я. Мелликов,
Т.Р. Варема, Н.О. ИльинаМОНОЗЕРНИСТЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ ФОТОПРОВОДЯЩЕГО
СУЛЬФИДА КАДМИЯ

В последнее время появились отдельные сообщения в разработке принципиально новых полупроводниковых конструкций, т.н. монозернистых слоев [1-5]. Они состоят из одноярусного слоя мелких монокристаллов одинакового размера, диаметром 40-50 мкм [2]. Кристаллы находятся в слое полимерной смолы и с обеих сторон параллельно соединены электродами. Таким образом, данная конструкция содержит преимущества как моно-, так и поликристалличности основного материала. Предполагают, что на основе таких слоев в ближайшем будущем будут разрабатываться эффективные фоторезисторы и фотоэлементы, в частности, на основе сульфида и селенида кадмия [2-4]. Отсюда ясно, что монозернистые слои (МЭС) значительно повышают значение порошкообразных материалов для электроники твердого тела.

До сих пор малые кристаллы полупроводниковых материалов размерами менее 1 мм получают разделением больших, трудно выращиваемых и дорогих монокристаллов. Нами разработаны способы получения и активации узкодисперсных порошков соединений $A^{IV}B^{VI}$, с управляемыми размерами и формой отдельных зерен-монокристаллов [6]. Основой метода является изотермическая рекристаллизация порошкообразного материала в присутствии определенного количества плавня. В настоящее время можно получить фоточувствительные кристаллы сульфида и селенида кадмия размерами до 300 мкм [7]. Из 1 г шихты получается около 10^5 одинаковых монокристаллов сульфида кадмия размерами в интервале 100-160 мкм.

Цель настоящей работы — показать возможность использования разработанных фоточувствительных узкодисперсных порошков для изготовления МЭС и сообщить некоторые их характеристики.

Методика эксперимента

Монозернистые порошки получили прокаливанием порошка сульфида кадмия марки "осч" в запаянных, под остаточным давлением $0,014 \text{ Па}$ ($1 \cdot 10^{-4}$ торр), кварцевых ампулах в присутствии минерализатора хлористого кадмия марки "чда" при концентрации 26 % от веса сульфида кадмия. Продолжительность прокаливания 20 часов при 800°C . Рекристаллизованные порошки освобождали от остатков плавня травлением в смеси $\text{HCl}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}$ и промыванием бидистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора в промывной воде.

Медь в концентрации $7,5 \cdot 10^{-2}$ % от веса сульфида кадмия адсорбировалась на отмытые от плавня зерна сульфида кадмия из водного раствора двуххлористой меди. Диффузия меди в зерна проводилась в запаянных под остаточным давлением воздуха $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ (200 торр) кварцевых ампулах при 850°C в течение 3 часов, после чего ампулы с порошком медленно остывали в выключенной муфельной печи.

Монозернистые слои размерами $45 \times 45 \text{ мм}$ изготавливали горячим прессованием под вакуумом одноярусного слоя зерен фракции 100–160 мкм между полиэтиленовыми листами (0,2 мм). Зерна обволакиваются пленкой эпоксидной смолы ЭД-20 с дибутилфталатным пластификатором и полиамидным отвердителем. Однородное распределение давления по всей поверхности слоя обеспечивалось пневматически в специальном автоклаве. На готовые слои с обеих сторон наносились испарением в вакууме сплошные индиевые электроды толщиной около 0,5 мкм. Для исследования фотоэлектрических свойств при возбуждении поверхности МЭС видимым светом, на одну сторону слоев распылялась полупрозрачная пленка золота и напылялись токопроводящие полоски индия шириной 1 мм и расстоянием 0,3 мм.

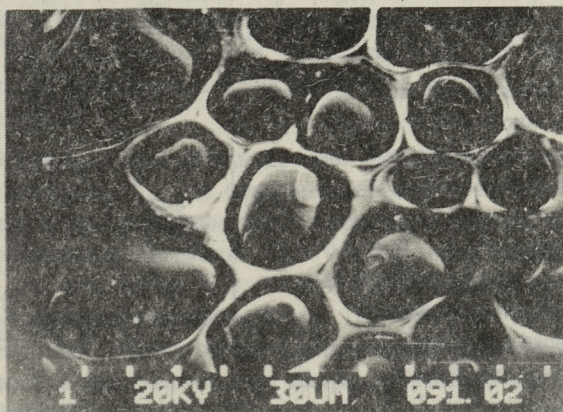
Производилось измерение зависимости темнового тока и фототока от напряжения как на отдельных зернах-кристаллах, так и на слоях $13 \times 13 \text{ мм}$. Измерение фототока осуществлялось

микроамперметром М-198/1, а темнового сопротивления тераомметром Е6-3. Фототок возбуждался лампой накаливания и рентгеновскими лучами как с торцевой стороны слоя, так и со стороны полупрозрачного электрода. Спектральная характеристика чувствительности слоев измерялась монохроматором ЗМР-3. Зависимость фототока от мощности дозы рентгеновских (200 кВ макс) и гамма-лучей Co^{60} в воздухе измерялась в НИИФП при Белгосуниверситете. Измерение зависимости фототока, приходящегося на единицу мощности дозы, от эффективной энергии квантов рентгеновского излучения выполнялось в лаборатории рентгеновских экранов ГНИРРИ, г. Москва.

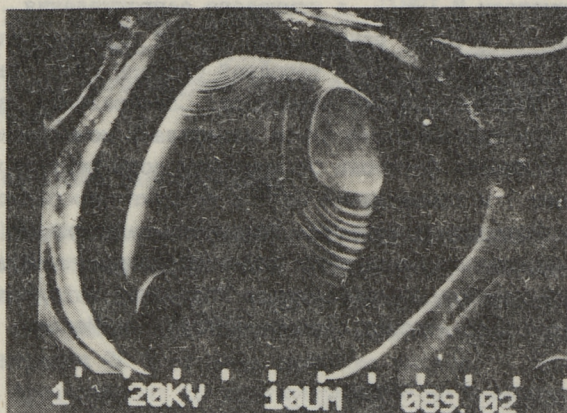
Результаты и их обсуждение

Изображение поверхности монозернистого слоя и одного типичного фотоувствительного кристалла-зерна $\text{CdS}-\text{Cl}$, 0,075% Cu показаны на фиг. 1 и 2.

Максимально допустимое напряжение на высокочувствительном МЗС поверхностью 1 см^2 составляет около 200 В. Обычно на 1 см^2 поверхности МЗС имеется несколько кристаллов с повышенной проводимостью. Эти кристаллы можно электрически изолировать от других кратковременными сильными токовыми импульсами. В результате импульсов электроды в непосредственной близости у проводящих кристаллов окисляются ("перегорают").



Фиг. 1. Монозернистый слой из кристаллов $\text{CdS}-\text{Cu}$, Cl . Увеличение 200 х. Растровый электронный микроскоп Cambridge Stereoscan 604. Изображение от вторичных электронов.



Фиг. 2. Изображение отдельного зерна в МЭС. Увеличение 700 х.

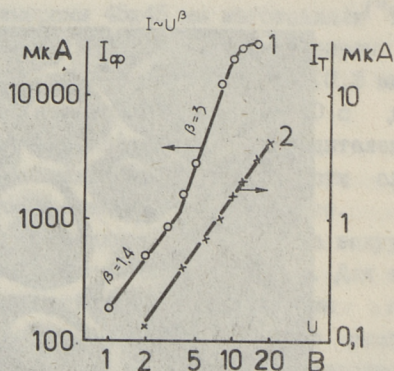
Чувствительность к видимому свету

Темновое сопротивление R_T одного зерна-кристалла, размером 100-160 мкм, находится в интервале 10^9 - 10^{12} Ом. Однако небольшим изменением препаративных условий R_T можно уменьшать до долей Ома. Световое сопротивление тех же зерен при освещенности 200 лк на их поверхности R_{200} находится в пределах от 5 до 100 кОм при сохранении кратности

изменения сопротивления R_T / R_{200} в пределах 10^6 - 10^9 .

МЭС площадью 1 см² охватывает около 5000 - 6000 фоточувствительных кристаллов и имеет $R_T = 0,1$ -100 МОм при напряжении 105 В и $R_{200} = 10$ - 10^3 Ом при напряжении 5 В. Световое сопротивление МЭС площадью 1 см² при освещенности более 10^4 лк не превышает 1 Ом.

МЭС имеют нелинейную зависимость темнового и фототока от напряжения,



Фиг. 3. Вольтамперная характеристика фототока (1) и темнового тока (2) для МЭС (2х13 мм²) возбуждаемого видимым светом с торцевой стороны шириной 13 мм. Освещенность на фоточувствительном торце МЭС 200 лк.

приложенного к слою, см. фиг. 3. Показатель степени β при напряжении U изменяется от 1,3 до 3 для темнового тока I_T и от 2 до 5,4 для фототока I_F при возбуждении монозернистого слоя видимым светом с торцевой стороны.

Нелинейность вольтамперной характеристики (ВАХ) МЗС обусловлена остатками эпоксидной смолы на контактных поверхностях кристаллов, так как отдельные зерна, зажатые между индиевыми контактами, имеют линейную ВАХ. Предельное напряжение линейной зависимости у отдельных кристаллов определяется той максимальной освещенностью, при которой в результате рассеиваемой на кристалле мощности его температура заметно повышается. Вольтамперная характеристика вне омической области сублинейная и обуславливается отрицательным температурным коэффициентом. Максимально допустимая рассеиваемая мощность свободно лежащего на воздухе кристалла размером 100–160 мкм между тонкими медными проволоками составляет около 10–15 мВт и увеличивается до 170 мВт при расположении кристалла между массивными контактными листами.

Допустимая мощность, рассеиваемая на специально охлаждаемом монозернистом слое, составляет около 1 Вт/см² и может быть увеличена не менее чем на порядок принудительным охлаждением непрозрачного металлического электрода.

Максимум спектральной характеристики $\lambda_{\max}$ при возбуждении МЗС с торцевой стороны находится в области 680–720 нм. Коротковолновая λ' и длинноволновая λ'' границы спектральной чувствительности находятся при 510 и 820 нм, соответственно.

Собственная постоянная времени фотоприемников, т.е. время нарастания $\tau_{\text{нар}}$ и спада импульса фотосигнала $\tau_{\text{сп}}$ определялись при освещенности поверхности образца 200 лк и при сопротивлении нагрузки $R_H \leq 0,01 R_{200}$. Для отдельного зерна $\tau_{\text{нар}} = 40 - 60$ мс и $\tau_{\text{сп}} = 40 - 80$ мс. Для МЗС, возбуждаемого с торцевой стороны, $\tau_{\text{нар}} = 150 - 250$ мс и $\tau_{\text{сп}} = 250 - 400$ мс. Значительное увеличение инерционности у МЗС по сравнению с отдельными микрокристаллами связано с уменьшенным значением темнового сопротивления и нелинейностью вольтамперной характеристики у МЗС.

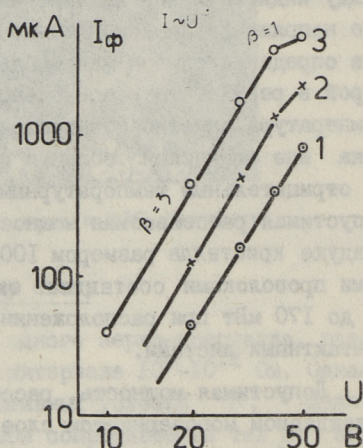
Чувствительность к рентгеновскому и гамма-излучениям

Исследование показало, что как в видимой области, так и при возбуждении рентгеновскими и гамма-лучами, вольт-амперная характеристика для отдельных зерен является линейной, а для монокристаллических слоев нелинейной. Показатель степени β при увеличении напряжения U и интенсивности излучения уменьшается от 3 до 1 (фиг. 4). Нелинейность ВАХ фототока МЗС при его возбуждении рентгеновскими и гамма-лучами меньше, чем при возбуждении видимым светом.

Наряду с нелинейностью ВАХ неомичность контактов обуславливает и нелинейность рентгеноамперной зависимости фототока (фиг. 5 и 6). Показатель степени α при мощности дозы P находится в пределах от 1,2 до 1,7.

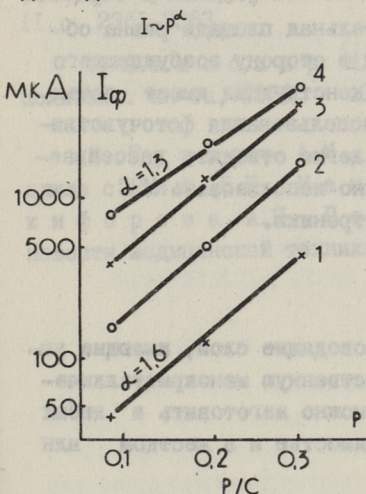
Как и у тонких ($d = 0,2$ мм) пластинчатых монокристаллов сульфида кадмия [8], максимум кривой зависимости фототока от качественного состава рентгеновского излучения, т.н. "хода с жесткостью", у монокристаллического слоя находится в интервале 50–75 кВ эфф., см. табл. I. При более высоких энергиях кванта фототок уменьшается и составляет при 120 кВ эфф. 60 % от его величины в максимуме. При переходе от рентгеновских лучей 200 кВ макс. к возбуждению гамма-лучами Co^{60} , с энергией кванта более 1 МэВ, при равной мощности дозы, фототок уменьшается примерно на два порядка, см. фиг. 6.

Сравнение рентгеночувствительности монокристаллических слоев данной работы и монокристаллов CdS по [8], показывает, что МЗС по своей чувствительности находятся на уровне наи-

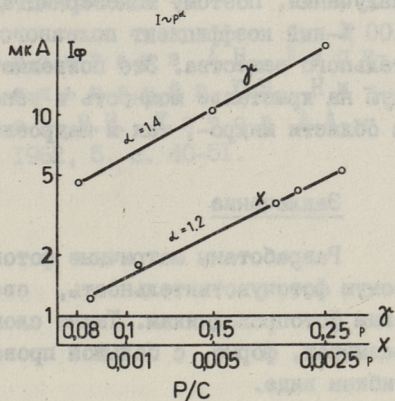


Фиг. 4. Фототок через МЗС (13×13 мм²), направленного своей поверхностью перпендикулярно в сторону рентгеновских лучей, в зависимости от напряжения на слое.
 I_γ при 50 В 0,5 мкА. Мощность дозы рентгеновских лучей в воздухе:
 1 – 0,08 Р/с; 2 – 0,17 Р/с; 3 – 0,33 Р/с.

более чувствительных активированных монокристаллов сульфида кадмия.



Фиг. 5. Фототок I_ϕ через МЗС (13x13 мм) в зависимости от мощности дозы P рентгеновских лучей при напряжениях на слое: 1 - 20 В; 2 - 30 В; 3 - 40 В; 4 - 50 В, I_T при 50 В 0,5 мкА.



Фиг. 6. Фототок через МЗС размером 13x13 мм в зависимости от мощности дозы рентгеновских лучей 200 кэВ макс (X) и гамма-лучей ^{60}Co (γ) при возбуждении слоя с торцевой стороны. Напряжение на слое 100 В.

Т а б л и ц а I

Фототок, приходящийся на единицу мощности дозы, в зависимости от эффективной энергии квантов рентгеновского излучения. Монозернистый слой со сплошными двухсторонними индиевыми электродами с размерами 42x44 мм находится перпендикулярно в направлении излучения

Напряжение на трубке кВ	Фильтр	$E_{\text{эфф.}}$ кВ	I_ϕ , мкА, при 0,3 В и 0,17 Р/с	I_ϕ , отн.ед.
120	б/ф	44	12	73
150	3 мм Al	47,4	15,8	97
180	0,5 мм Cu	76	16,4	100
200	1,0 мм Cu	92	14	85
200	3,5 мм Cu	120	10	61

По сравнению с выпускаемыми промышленностью фоторезисторами у монозернистых слоев, при их возбуждении с торцевой стороны, эффективная fotocувствительная площадь равна общей площади образца, направленной в сторону возбуждающего излучения. Поэтому монозернистая конструкция имеет почти 100 %-ный коэффициент полезного использования fotocувствительного вещества. Это позволяет легко отводить рассеиваемую на кристалле мощность и успешно использовать МЭС как в области микро-, так и макроэлектроники.

Заключение

Разработаны матричные фотопроводящие слои, имеющие высокую fotocувствительность, свойственную монокристаллическим фотопроводникам. Такие слои можно изготовить в любых размерах, форме, с большой проводимостью и в жестком или гибком виде.

Крупнозернистые ($d \geq 100$ мкм) активированные порошки $CdS:Cu, Cl$ в виде монозернистых слоев могут быть полезными для разработки как приборов микроэлектроники, так и мощных фоторезисторов и фотоэлементов. За счет возможности управлять размерами кристаллов и толщиной слоев в широких пределах они особенно пригодны для создания экранов, чувствительных к рентгеновским и гамма-лучам для дозиметрических целей и преобразователей ионизирующего излучения.

Л и т е р а т у р а

1. F r i d r i c h E l m e r G. United States Patent N 3247477, 1966.
2. V e l d e, T.S. te, H e l d e n, G.W.M.T. van. - Philips Techn. Rev., 1968, 29, 238-242.
3. RTC Actualites, 1969.
4. Rassegna Electronica, 1969, 5, 28-29.
5. Патент Японии № 45-35147.

6. Мелликов Э.Я., Хийе Я.В., Крункс М.И., Варвас Ю.А. - Изв. АН СССР, сер. физ., 1976, 40, II, с. 2361-2363.

7. Алтосаар М.Э., Хийе Я.В. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, 404, с. 71-79.

8. Гурвич А.М., Кронгауз А.Н., Ляпидевский В.К., Мандельцвайг Д.Б., Никифорова А.П., Попов В.И., Титов А.А. - Новости медицинской техники, 1962, 5, с. 40-51.

J. Hiie, E. Melnikov, T. Varema, N. Ilyina

Monograin Layers on the Basis of Photoconductive
Cadmium Sulphide

Summary

The article describes new technologies for manufacturing photosensitive CdS-Cu, Cl and CdSe-Cu, Cl powders and photoconductive monograin layers. Every particle of these powders is monocrystalline. Photoelectric properties of the grains and layers are presented.

УДК 621.315.592:546.28

Н.О. Ильина, Я.В. Хийе

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СОЗДАНИЯ РЕГУЛЯРНЫХ МОНОЗЕРНИСТЫХ СЛОЕВ

Введение

В настоящее время большой практический интерес представляют собой экраны с регулярным расположением фоточувствительных элементов. Они могут быть использованы, например, как координатно-чувствительные фотонные детекторы [1].

Хорошей базой для изготовления регулярных фоточувствительных экранов являются монозернистые слои (МЗС) [2]. В МЗС в качестве фоточувствительных элементов использованы малые монокристаллы соединений AB^{IV} . Эти кристаллы могут работать либо как гетеропереходные фотопреобразователи [2], либо как фоторезисторы [3].

Нами исследованы закономерности получения малых монокристаллов сульфида и селенида кадмия в виде т.н. монозернистого порошка (МЗП) [4]. Средний размер кристаллов управляется препаративными условиями от 30 до 300 мкм, а электрические и оптические свойства отдельных зерен из одной партии изменяются в пределах 20 %.

Нерегулярные монозернистые слои изготавливали по методике [5]. На изготовленных МЗС исследовалось влияние различных методик обработки поверхности зерен в слоях на их чистоту и на свойства приборов на их основе.

Результаты опытов и их анализ

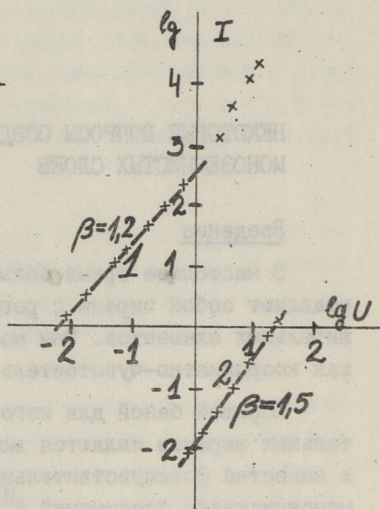
Монозернистые слои после изготовления имеют нелинейную вольтамперную характеристику (ВАХ), которая указывает на наличие диэлектрика на поверхности зерен в МЗС, так

как ВАХ отдельных чистых кристаллов линейная. За счет нелинейности вольтамперной характеристики чувствительность МЗС в области малых напряжений до порядка ниже, чем величина, полученная экстраполяцией ВАХ со стороны напряжений более 1 В (фиг. 1).

Следовательно, для получения высокочувствительных МЗС с линейной вольтамперной характеристикой, необходимо удалять слой диэлектрика (эпоксидки) с контактных поверхностей кристаллов. Как показало исследование торца МЗС на растровом электронном микроскопе, толщина загрязненного слоя примерно 1 мкм. В настоящей работе исследовали методы очистки поверхностей шлифованием пастами и шлифпорошками на жесткой и шлифпорошками на эластичной основах.

При шлифовке алмазной пастой было установлено, что в результате взаимодействия поверхностных компонентов пасты и эпоксидки, последняя разрушается.

Серия экспериментов по изучению процесса шлифования была проведена водными суспензиями микропорошков М40, М14, М10 и М1 на твердой стеклянной пластинке. Было установлено, что независимо от крупности шлифпорошка, в кристалле CdS возникают глубокие трещины и прорывы. Глубокие разрушения объясняются возникновением напряжений в результате вклинивания зерен абразива между жесткой основой и кристаллами сульфида кадмия. Несколько особняком является микропорошок М1. При шлифовке с ним не было замечено никаких следов полирования на кристаллах. Оказалось, что зерна абразива удерживались в приповерхностном слое смолы и полировалась стеклянная основа.



Фиг. 1. ВАХ МЗС со слоем диэлектрика на поверхности зерен, I [мкА], U [В]:
1 - фототок; 2 - темновой ток.

Возникновение трещин в кристаллах не наблюдалось при полировке МЗС на эластичной основе, покрытой фиксированными зернами шлифпорошка. Из выбранного состава абразивов наиболее подходящим оказался порошок М10, обеспечивающий наиболее гладкую поверхность кристаллов при приемлемой скорости изнашивания (фиг. 2). Возникший в результате полирования разрушенный слой удаляли травлением МЗС в смеси соляной и уксусной кислот.

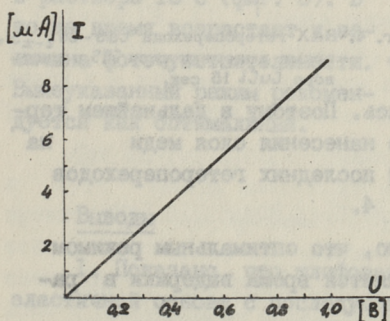


Фиг. 2. МЗС, шлифованный порошком М10 на эластичной основе.

Следует отметить, что полирование МЗС является трудной задачей, так как МЗС имеют неравномерную, прерывистую структуру, а также являются гибкими. Поэтому более технологичным было бы замена трудноудаляемой эпоксидной смолы на травимые изоляторы.

МЗС с фоторезистивным изолятором

Слой фоторезиста наносили следующим образом: - образец, находящийся в горизонтальном положении поливался фоторезистом так, что поверхности кристаллов оставались чистыми, толщина слоя 15 - 20 мкм; - сушка при 363 К в течение 30 минут; - экспонирование ртутной лампой ДРШ-250 в течение 50-70 с; - проявление в 1 % растворе КОН в течение 20 с; - термообработка при 423 К в течение 2 часов.



Фиг. 3. ВАХ МЗС с фоторезистивным изолятором.

Чистота поверхности зерен после нанесения фоторезиста оценивалась микроскопически и по измерениям ВАХ. На чистоту поверхности зерен в МЗС указывает его линейная вольт-

амперная характеристика, которая представлена на фиг. 3.

Фотопреобразователи на основе МЗС

Фотопреобразователи $\text{CdS}-\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ на основе МЗС изготавливали химическим методом. По этому методу МЗС из CdS погружали на 5–15 с в раствор, содержащий ионы Cu^+ . Затем структуры промывали в дистиллированной воде.

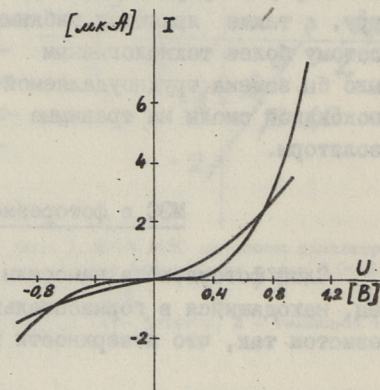
Готовый фотопреобразователь покрывали медным электродом в виде полосок для исследования однородности параметров по поверхности структур.

Фотоэлектрические свойства гетероперехода

В работе исследовалась зависимость свойств структуры от времени погружения слоя CdS в раствор.

Как показали опыты, гетеропереходы $\text{CdS}-\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ не имеют диодную характеристику сразу же после нанесения слоя Cu_{2-x}S на CdS , а также обладают очень низкими значениями тока короткого замыкания и напряжения холостого хода. С целью повышения этих параметров структуры подвергали термообработке при 523 К в течение 5 мин. Причем параметры образцов, подвергнутых термообработке после нанесения слоя Cu_{2-x}S , не улучшались. Поэтому в дальнейшем термообработка производилась после нанесения слоя меди на Cu_{2-x}S . Результаты измерений последних гетеропереходов приведены в таблице I и на фиг. 4.

Из таблицы и фиг. 4 видно, что оптимальным режимом для нанесения слоя Cu_{2-x}S является время выдержки в растворе 15 с при 358 К.



Фиг. 4. ВАХ гетероперехода $\text{CdS}-\text{Cu}_{2-x}\text{S}$, время выдержки слоя CdS в растворе CuCl 15 сек.

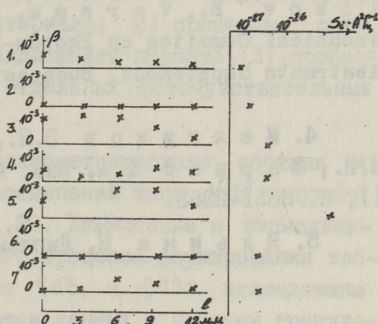
Т а б л и ц а I

Параметры гетеропереходов $CdS-Cu_{2-x}S$

Время выдержки в растворе $CuCl_2$, с	Напряжение холостого хода, мВ		Ток короткого замы- кания, нА	
	до тер- мообра- ботки	после тер- мообработ- ки	до тер- мообра- ботки	после термо- обработки
5	19	-	4,5	-
10	23	200	0,7	8
15	120	400	6,0	21

Однородность параметров фотопреобразователей
на основе МЗС^I

Однородность параметров оценивалась на образцах, под-
вергнутых различным временам образования $Cu_{2-x}S$ от 5
до 15 с. Опыты показали, что
наиболее однородные по токо-
вым шумам гетеропереходы по-
лучаются при времени выдерж-
ки в растворе $CuCl_2$ 10 с, а
наиболее однородными по чув-
ствительности оказываются
переходы, полученные при
продолжительности выдержки
в растворе 15 с (фиг. 5). В
то же время возрастает и ве-
личина фоточувствительности.
Вышеуказанный режим рекомен-
дуется как оптимальный.



Фиг. 5. Распределение фоточувствитель-
ности и токовых шумов по пло-
щади гетероперехода, время вы-
держки слоя CdS в растворе $CuCl_2$
15 сек.

Выводы

I. Показано, что шлифование МЗС микропорошком $MIО$ на
эластичной основе с последующим травлением обеспечивает
чистую поверхность кристаллов и линейную ВАХ.

^I Измерения проводились в ИП АН УССР.

2. На базе фоторезиста получены МЭС с чистой контактной поверхностью кристаллов.

3. Разработан оптимальный режим нанесения р-слоя Cu_{2-x}S на монокристалл CdS .

4. Установлено, что наиболее однородными по чувствительности являются фотопреобразователи, полученные при продолжительности осаждения сульфида меди 15 с.

Л и т е р а т у р а

1. Лидоренко Н.С. и др. Гелиотехника, 1978, № 3, с. 3-17.

2. V e l d e, T.S. te, H e i d e n, G.W.M.T. van. - Philips Techn. Rev., 1968, v. 29, 238-242.

3. H i i e, J., I l y n a, N., K u k k, P., M e l l i k o v, E., V a r e m a, T. 9th Symposium of the IMEKO Technical Committee on Photon-Detectors. Visegrad, Hungary. Abstracts Supplement, Budapest, 1980, 8-9.

4. Мелликов Э.Я., Хийе Я.В., Крукс М.И., Варвас Ю.А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1976, 40, II, с. 2361-2363.

5. Ильяина Н. Дипломная работа. Таллин, 1977.

N. Ilyina, J. Hiie

Some Aspects of Forming Regular Monograin Layer

Summary

The article describes the influence of surface treatment on the properties of monograin layers. The technique of forming $\text{CdS-Cu}_{2-x}\text{S}$ heterojunctions and an analysis of experimental results are presented.

О ПРИЧИНАХ РАЗБРОСА ПАРАМЕТРОВ ТАБЛЕТОЧНЫХ
ФОТОРЕЗИСТОРОВ ИЗ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Процесс изготовления таблеточных фоторезисторов состоит из многих технологических операций, начиная от синтеза исходного порошкообразного материала до герметизации фотоприемников. Небольшие отклонения от режима в отдельных операциях могут сильно влиять на конечный результат. Причины разброса можно условно разделить на: 1) отклонения химического состава исходного материала; 2) процессы, связанные с легированием и кристаллизацией порошка; 3) процессы, связанные с формированием отдельных фоточувствительных элементов.

Влияние отклонения от стехиометрического состава и примесей на фотопроводимость соединений типа $A^{II}B^{VI}$ изучено во многих работах, например [1,2]. Химические и термодинамические основы технологического процесса формирования таблеточных фоторезисторов (ФР) из CdS и $CdSe$ исследовано в работах [3, 4]. Менее имеется данных о влиянии гранулометрического состава порошка, о воздействии атмосферной влаги и о влиянии отклонения отдельных технологических операций формирования таблеток на фотопроводимость ФР.

При изготовлении таблеточных ФР, при переходе от CdS к $CdSe$ иногда наблюдался сильный разброс светового сопротивления R_{ϕ} , причины которого трудно было приписать только к исходному материалу или объяснить термодинамическими факторами. Одновременно у таблеток из $CdSe$ наблюдалось и приращивание к никелевому основанию в печи спекания. У таблеток из CdS такое явление никогда не появлялось.

Чтобы выяснить причину вышеуказанного явления и определить вклад отдельных технологических операций на фото-

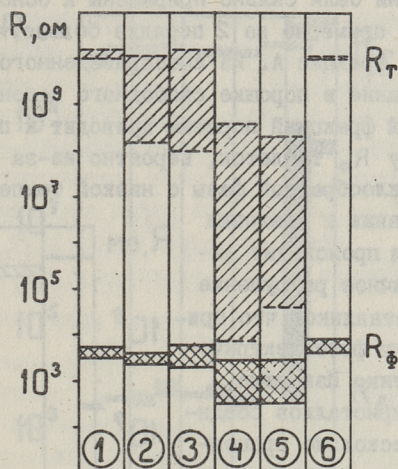
электрические свойства таблеток был проведен ряд экспериментов. Для определения влияния отклонения от стехиометрии из одной исходной партии CdSe изготовили ряд, легированных медью и хлором в области максимальной фотократности, фоточувствительных материалов. В некоторые ампулы при кристаллизации добавили селен, в другие кадмий, с учетом парциального давления компонентов при кристаллизации $p_{\text{Se}_2} = 10$ атм и 20 атм и $p_{\text{Cd}} = 4$ атм и 8 атм. В одну ампулу добавили одновременно селен и кадмий, соответственно $p_{\text{Se}_2} = 10$ и $p_{\text{Cd}} = 4$ атм. Из всех материалов изготовили партию таблеток ϕ 5 мм по 6 штук из каждого, спекание которых проводили одновременно. На таблетки напылили электроды из индия. Световое сопротивление при 200 лк $R_{\text{ф}}$ и темновое сопротивление $R_{\text{т}}$ измерили при помощи тераомметра Е6-13.

Для определения влияния фракционного состава на фотопроводимость и разброс параметров таблеток кристаллизированный CdSe после измельчения его в ступке разделили при помощи сита с отверстиями 0,2 мм на две фракции. Фракция А состояла из оставшихся на сите крупных кристалликов и конгломератов, фракция Б - из проходящих через сито кристалликов и пыли. Смешиванием двух фракций изготовили еще два материала, состоящих из 80 объемных % А и 20 % Б и из 50 % А и 50 % Б. Из всех материалов изготовили таблеточные ФР, по 12 штук из каждого.

Была сделана и попытка определить вклад атмосферной влаги. Из крупнокристаллического (температура кристаллизации $T_{\text{крист.}} = 1000$ °С) и мелкокристаллического ($T_{\text{крист.}} = 750$ °С) порошков изготовили партию таблеток, которые до спекания экспонировались в разные времена в атмосфере с 96 % относительной влажностью.

Чтобы определить влияние колебаний толщины таблетки на фотопроводимость, была изготовлена партия таблеток с разной толщиной, после измерения их фотоэлектрических параметров определили микрометром толщину.

На фиг. 1 приведены результаты обработки фоточувствительного CdSe в парах селена и кадмия. По мере увеличения парциального давления селена при кристаллизации увеличилась и склонность приращения к основанию таблеток, одновременно увеличился и разброс, особенно у $R_{\text{т}}$. Таблетки, из-



Фиг. 1. Влияние отклонения от стехиометрии исходного материала на разброс R_ϕ и R_T таблеток из селенида кадмия.

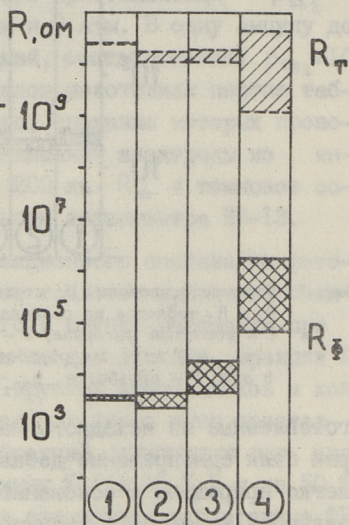
1 - исходный материал; 2 - обработка $p_{Se_2} \sim 10$ атм; 3 - обработка $p_{Se_2} \sim 20$ атм; 4 - обработка $p_{Cd} \sim 4$ атм; 5 - обработка $p_{Cd} \sim 8$ атм; 6 - обработка $p_{Se_2} \sim 10$ атм и $p_{Cd} \sim 4$ атм.

готовленные из исходного материала и из материала, в который были одновременно добавлены селен и кадмий, были тоже легко приращены к основанию. Избыток кадмия приводит к сильному разбросу и уменьшению фотократности. Но ни одна таблетка, изготовленная из материалов с избытком кадмия, не была приращена к основанию. Таким образом установлено, что склонность приращения к основанию проявляют именно таблетки, изготовленные из материала, в котором содержится избыток селена.

На фиг. 2 приведено влияние фракционного состава порошка на разброс. Аналогично увеличению количества селена увеличение содержания фракции Б в составе приводит к увеличению приращения и разброса параметров. Ни одна из таблеток, изготовленных из фракции А, не была приращена к основанию, их поверхность была чистой и гладкой, разброс партии из 12 таблеток по R_ϕ был 1,43, по R_T 1,12. У таблеток, изготовленных из 80 % фракций А и 20 % Б, разброс по R_ϕ был 1,91, по R_T 1,5. У таблеток, изготовленных из состава 50 % А и 50 % Б, разброс по R_ϕ был 3,85, по R_T 1,61. У таблеток, изготовленных из 100 % фракций Б, разброс по R_ϕ был 25,7, по

R_T 35,4, все они были сильно приращены к основанию, величина их R_ϕ была примерно на 2 порядка больше, чем у таблеток, изготовленных из фракции А. Из вышеприведенного следует, что именно существование в порошке свободного селена одновременно с пылеобразной фракцией порошка приводит к приращению и сильному разбросу R_ϕ таблеток, вероятно из-за образования при спекании стеклообразной фазы с низкой температурой плавления. При остывании и удалении таблеток из печи происходит деформация и частичное разрушение поверхности кристалликов, что приводит к ухудшению фотоэлектрических характеристик. Известно, что деформация кристаллов соединений AB^{VI} на несколько процентов может привести к уменьшению их фотопроводимости на несколько порядков [5].

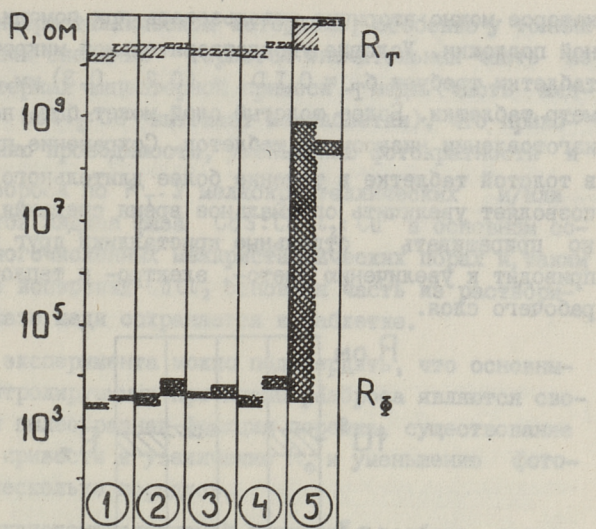
Из фиг. 3 приведено влияние атмосферной влаги в процессе изготовления таблеток. По мере увеличения времени экспозиции свежепрессованных таблеток во влажной атмосфере увеличивается их R_ϕ , при этом мелкокристаллические материалы более чувствительны к воздействию влаги. Содержащийся в порошке $CdCl_2$ охотно поглощает



Фиг. 2. Влияние фракционного состава порошка на разброс R_ϕ и R_T таблеток из селенида кадмия.

1 - 100 % фракции А; 2 - 80 % А, 20 % В; 3 - 50 % А, 50 % В; 4 - 100 % В.

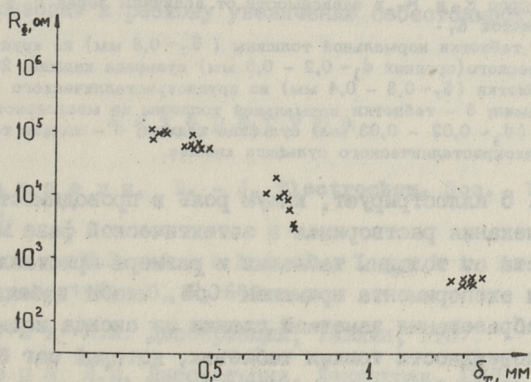
влагу, это приводит к набуханию и растрескиванию таблеток. При введении таблеток в горячую зону печи происходит быстрое испарение влаги, что дополнительно разрушает структуру. Хотя за счет жидкой фазы в печи происходит сближение кристалликов и частичное восстановление формы, полностью первоначальная плотность не восстанавливается. Ухудшение контакта между кристалликами приводит к ограничению фототока и увеличению потерь падающего на приемник излучения.



Фиг. 3. Действие атмосферной влаги на прессованные крупнокристаллические (левая часть диаграммы, средний диаметр зерен $d_3 \sim 0,3$ мм) и мелкокристаллические (правая часть диаграммы, $d_3 \sim 0,03$ мм) таблетки из селенида кадмия.

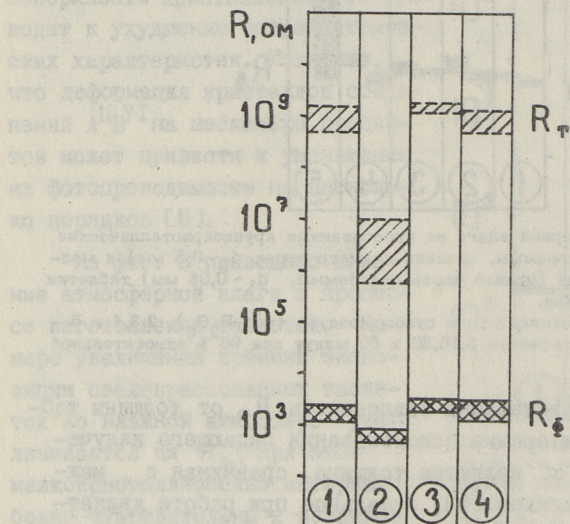
1 - выдержка в эксикаторе в сухом воздухе (над P_2O_5); 2,3,4 и 5 - выдержка соответственно 5,10,30 и 60 минут при 96% относительной влажности.

На фиг. 4 представлена зависимость R_ϕ от толщины таблетки δ_T . С точки зрения использования падающего излучения, оптимальной σ_T является толщина, сравнимая с межэлектродным расстоянием [6], остальное при работе является балластом, бесполезно поглощающим падающее излучение,



Фиг. 4. R_ϕ в зависимости от толщины таблетки δ_T .

которое можно вторично использовать при помощи отражательной подложки. Условие удовлетворительной микротвердости таблетки требует $\delta_T \approx 0,1 D_T + (0,2 - 0,3)$ мм, где D_T диаметр таблетки. Более толстый слой может быть полезным при изготовлении низкоомных таблеток. Сохранение при спекании в толстой таблетке в течение более длительного времени CdCl_2 позволяет увеличить оптимальное время спекания и более полно приращивать отдельные кристаллики друг к другу. Это приводит к увеличению свето-, электро- и теплопроводности рабочего слоя.



Фиг. 5. Разброс R_ϕ и R_T в зависимости от величины зерен d_3 и толщины таблеток δ_T .

1 - таблетки нормальной толщины ($\delta_T \sim 0,8$ мм) из крупнокристаллического (средний $d_3 \sim 0,2 - 0,3$ мм) сульфида кадмия; 2 - тонкие таблетки ($\delta_T \sim 0,3 - 0,4$ мм) из крупнокристаллического сульфида кадмия; 3 - таблетки нормальной толщины из мелкокристаллического ($d_3 \sim 0,02 - 0,03$ мм) сульфида кадмия; 4 - тонкие таблетки из мелкокристаллического сульфида кадмия.

Фиг. 5 иллюстрирует, какую роль в проводимости играет в печи спекания растворимая в эвтектической фазе медь, в зависимости от толщины таблетки и размера кристалликов. Здесь для эксперимента применен CdS , чтобы избежать возможного образования заметной пленки из оксида кадмия на рабочей поверхности тонких таблеток, который мог бы влиять на их проводимость.

При крупнокристаллическом материале, особенно у тонких таблеток, в печи спекания теряется значительная часть из вводимой в материал акцепторной примеси — меди (часть жидкой фазы $\text{CdS}:\text{CdCl}_2:\text{Cu}$ вытекает из таблетки), что приводит к увеличению проводимости, уменьшению фотократности и увеличению разброса по R_T . У мелкокристаллических и/или толстых таблеток жидкая фаза $\text{CdS}:\text{CdCl}_2:\text{Cu}$ в основном сохраняется в многочисленных межкристаллических порах и, таким образом, после испарения CdCl_2 основная часть из растворимой в жидкой фазе меди сохраняется в таблетке.

В основе эксперимента можно подтвердить, что основными ранее неконтролируемыми причинами разброса являются свободный селен и пылеобразная фракция порошка, существование которых может привести к увеличению R_ϕ и уменьшению фотократности на несколько порядков.

Второй трудноконтролируемой причиной разброса является атмосферная влага, существование которой во время изготовления таблеток в помещениях с неконтролируемой влажностью атмосферы может привести к увеличению R_ϕ от нескольких раз до одного порядка.

Вклад остальных причин разброса несколько десятков процентов по R_ϕ определяется суммой реальных допусков отдельных технологических операций (точность дозирования химического состава и колебания температуры, атмосферного давления, размерных величин таблеток, электродов и т.д.). Еще большее уменьшение разброса требует значительных затрат и приводит к резкому увеличению себестоимости таблеток.

Л и т е р а т у р а

1. S u n n e r s, В. — J. Electrochem. Soc., 1967, 114, 4, 390.
2. H u n g, М.Р., O a s h i, М., I g a k i, К. — Japan. J. Appl. Phys., 1969, 8, 6, 652.
3. К у к к П.Л. Диссертация, Таллин, 1967.
4. Т ю р н Л.И. Диссертация, Ленинград, 1978.

5. Бердняк В.В., Классен Н.В., Осипьян Д.А., Шевченко С.А., Шихсаидов М.Ш. Эффекты памяти и фотопроводимости в неоднородных полупроводниках. - Тематический сборник, I2, Киев, 1974.

6. Валдна В.Э.-Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1972, 323, с. I2I.

M. Altosaar, V. Valdna

Photoelectric Parameters Scattering of the CdSe
Photoconductive Cells

Summary

It is shown that high scattering of photoelectric parameters of the CdSe pressured photoconductive cells is due to the nonstoichiometric selenium and crystalline dust in the original powder. In the furnace a low melting selenium glass is formed, by which the CdSe cells are glued to the base. The difference in thermal expansion coefficient between the CdSe cells and the base causes thermal stresses and thereby deformations and cracks on the crystals. This leads to a high scattering and deterioration of photoelectric parameters. Such phenomenon is not observed for the CdS cells.

УДК 621.383.535.376

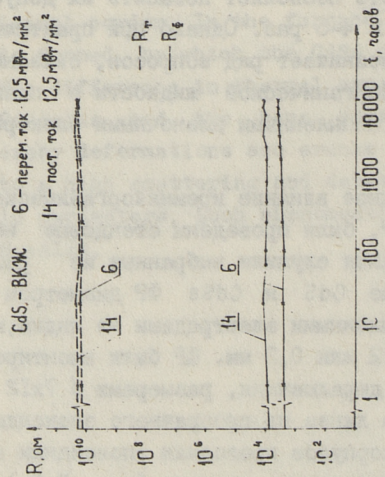
В.Э. Валдна

О РАБОТЕ ТАБЛЕТОЧНЫХ ФОТОРЕЗИСТОРОВ
В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ

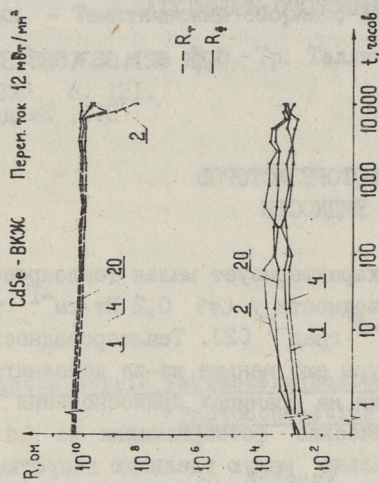
Соединения типа $A^{II}B^{VI}$ характеризует малая теплопроводность, коэффициент теплопроводности у CdS $0,2 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ [1], у $CdSe$ $0,043 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ [2]. Теплопроводность поликристаллической структуры еще меньше из-за дополнительного теплового сопротивления на границах прикосновения зерен. Поэтому поликристаллические фотоприемники из CdS и $CdSe$ имеют относительно малую удельную допустимую мощность рассеивания, около $2,5 \text{ мВт мм}^{-2}$.

В работе [3] показано, что погружение поликристаллических таблеточных фоторезисторов (ФР) из CdS и $CdSe$ в кремнийорганическую жидкость позволяет повысить их допустимую мощность рассеивания в 4–5 раз. Однако при практическом применении этого способа возникает ряд вопросов, связанных со взаимодействием кремнийорганической жидкости с поликристаллической структурой и напыленными пленочными электродами при длительной работе.

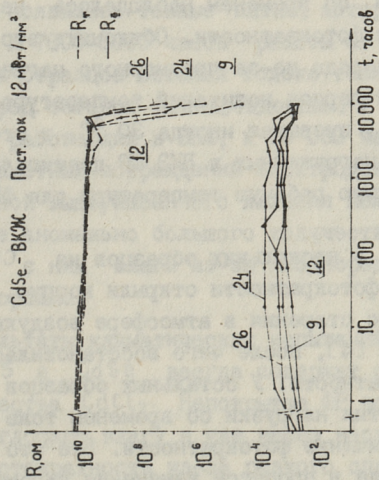
Чтобы выяснить возможное влияние кремнийорганической жидкости на таблеточные ФР, были проведены стендовые испытания. Объектами исследования служили выбранные из разных серийных партий таблеточные CdS и $CdSe$ ФР диаметром 4 или 5 мм с растровыми напыленными электродами из индия, межэлектродным расстоянием 0,2 или 0,3 мм. ФР были смонтированы в трубчатые корпуса из дюралюминия, размерами $\phi 7 \times 12 \text{ мм}$. В одном конце корпуса была линза из прозрачного эпоксидного компаунда. Герметизацию корпусов проводили эпоксидным компаундом в боксе в атмосфере сухого воздуха (над P_2O_5). 90 – 95 % из свободного пространства корпуса было заполнено вакуумной кремнийорганической жидкостью ВКЖ ГОСТ 10887–64.



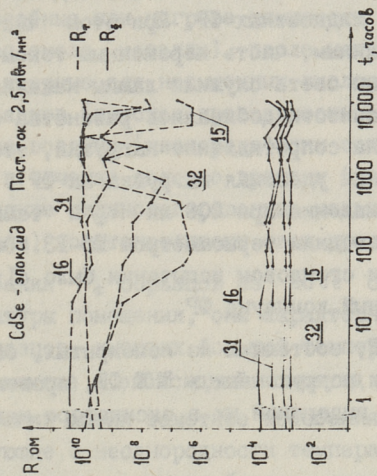
Фиг. 1. Стендовые испытания фоторезисторов из сульфида кадмия, корпус которых заполнен кремнийорганической жидкостью. Нагрузка — переменный или постоянный ток 12,5 мВт·мм⁻².



Фиг. 2. Стендовые испытания фоторезисторов из селенида кадмия, корпус которых заполнен кремнийорганической жидкостью. Нагрузка — переменный ток 12 мВт·мм⁻².



Фиг. 3. Стендовые испытания фоторезисторов из селенида кадмия, корпус которых заполнен кремний-органической жидкостью. Нагрузка - постоянный ток 12 мВт·мм⁻².



Фиг. 4. Стендовые испытания залитых в эпоксидный компаунд фоторезисторов из селенида кадмия. Нагруженные постоянным током 2,5 мВт·мм⁻².

Параллельно проводили и испытания с обычными, залитыми в эпоксидный компаунд ФР. Удельные нагрузки были $2,5 \text{ мВт на мм}^2$ рабочей площади для залитых в эпоксидный компаунд ФР и $12 \text{ мВт} \cdot \text{мм}^{-2}$ для жидкостных ФР. При этом часть ФР была нагружена постоянным, часть переменным током частотой 50 Гц. Источниками света служили лампы накаливания. (Регулированием освещенности добивались равенства светового сопротивления ФР на сопротивление нагрузки, этому соответствовала расчетная удельная нагрузка на ФР). Измерения светового сопротивления при 200 лк R_Φ и темнового сопротивления R_T проводили тераомметром Е6-13. Общее количество образцов при стендовом испытании было 41, из них 10 залитых в эпоксидный компаунд ФР.

Одной партией ФР, состоящих из непокрытых, залитых в эпоксидный компаунд и погруженных в ВКЖ ФР, провели и климатические испытания выдержкой их в эксикаторе над водой при 40°C .

Результаты стендовых испытаний приведены на фиг. 1-4. Все образцы из CdS в течение 10000 часов работы в ВКЖ полностью сохранили свои первоначальные параметры. У части образцов из CdSe, особенно у тех, которые были нагружены постоянным током, со временем наблюдалось некоторое уменьшение R_T , R_Φ и фотократности. Объяснить это явление можно десорбцией кислорода из-за чрезмерного нагрева образцов. За длительный период испытаний температура помещения сильно колебалась, превышая иногда 30°C , в это время температура корпусов нагруженных в ВКЖ ФР достигала 70°C , что превышает допустимую рабочую температуру для ФР из CdSe.

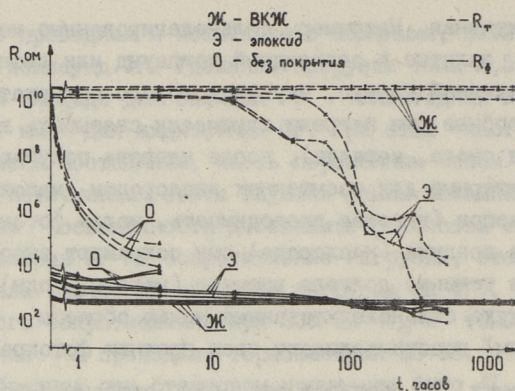
После испытаний у нескольких образцов из CdSe с заметным уменьшением фотократности открыли корпус, с ними был произведен процесс старения в атмосфере воздуха, по методике, описанной в [4], после чего восстановилась их первоначальная фотократность. У остальных образцов с уменьшенным R_T после снятия нагрузки со временем тоже наблюдалось медленное увеличение фотократности. Все это говорит в пользу роли кислорода в процессе изменения параметров ФР из CdSe при испытании. Хотя обычно говорят о меди как об акцепторной примеси, медь без кислорода в соединениях

CuI малоактивная. Например, сильнолегированные медью ФР из CdSe , залитые в эпоксидный компаунд или смонтированные в герметичный корпус, внутри которого содержатся материалы, способные при нагреве химически связывать кислород (эпоксидная смола, металлы), после нагрева получают свойства, характерные для насыщенных кислородом малолегированных образцов (высокая проводимость, малая фотократность). Без доступа воздуха (кислорода) они сохраняют высокую проводимость в течение долгого времени (месяцы, годы). В открытом воздухе сильнолегированные медью образцы быстро (дни, недели) восстанавливают свою прежнюю фотократность.

Колебания R_{ϕ} образцов из CdSe связаны с колебаниями температуры помещения, они характерны для сильнолегированных образцов, имеющих большой температурный коэффициент R_{ϕ} . ФР, залитые в эпоксидный компаунд уже в начальный период испытаний имели заметные колебания R_T (фиг. 4), свидетельствующие о неоднородности температурного поля и локальном перегреве внутри таблеток, несмотря на около 5 раз меньшую удельную нагрузку.

У двух образцов из CdSe в ВКЖ, нагруженным постоянным током, после 2000–3000 часов работы на положительном электроде появились темные пятна, которые со временем увеличились. К 7000–8000 часов работы от положительного электрода этих образцов остался только темный след. Отрицательный электрод остался неповрежденным. У остальных 29 образцов, тоже работающих в ВКЖ, к 10 000 часов работы не было никаких заметных повреждений электродов. Наиболее вероятной причиной вышеуказанного явления может быть содержание в таблетке аномально большого количества хлорида кадмия и связанной с ним влаги из-за неоднородности кристаллизованного порошка.

Результаты климатических испытаний приведены на фиг. 5. ФР из CdS и CdSe всегда содержат следы гигроскопического вещества CdCl_2 . Непокрытые ФР во влажной атмосфере охотно поглощают влагу и уже через несколько часов теряют свою фотократность из-за резкого спада R_T . Следует быстрая деградация индиевых электродов. Сама спеченная поликристаллическая структура таблеток малочувствительна к воздействию влаги. Более чувствительны к воздействию влаги спеченные слои, в межкристаллическом пространстве которых со-



Фиг. 5. Климатические испытания фоторезисторов из селенида кадмия.
 О - фоторезисторы без защитного покрытия;
 Э - фоторезисторы, залитые в эпоксидный компаунд;
 Ж - фоторезисторы, корпус которых заполнен кремнийорганической жидкостью.

хранились заметные накопления CdCl_2 . В таких слоях диффузия влаги приводит к набуханию и полному разрушению структуры.

Залитые в эпоксидный компаунд ФР выдерживают климатические испытания несколько десятков часов, в зависимости от толщины эпоксидного покрытия. Далее R_T начинает быстро падать из-за диффузии влаги через эпоксидную оболочку и/или вдоль выводов, деградируют электроды. Накопление влаги и продуктов реакции на ФР приводит к увеличению давления и наконец до разрушения эпоксидной оболочки.

ФР, корпус которых был заполнен ВКЖ, выдерживали климатические испытания 2000 часов без изменения фотоэлектрических параметров или заметных повреждений электродов. Контрольные климатические испытания партии из 12 оптоэлектронных ключей, состоящих из таблеточного ФР, светодиода АЛ307Б и заполненной ВКЖ трубчатого алюминиевого корпуса, в течение 500 часов также не давали ни одного отказа.

Очевидно ВКЖ, из-за своих водоотталкивающих свойств, может препятствовать диффузии влаги через капилляры молекулярных размеров и обеспечивать таким образом защиту от влаги герметизированных компаундами приборов. Считают, что полную герметичность могут давать только те пары материалов, которые образуют прочную химическую связь. Соединения металлов с пластмассами из-за слабой адгезии считают негерме-

тичными [5]. Но распространенная в приборостроении герметичная пара ковар-стекло для малошумящих фотоприемников не годится из-за большого напряжения термо-ЭДС ковара к другим металлам. Поэтому применение кремнийорганических жидкостей может быть полезным при малогабаритных малошумящих оптоэлектронных приборах, одним элементом которых является чувствительный к влаге фотоприемник на базе соединений $A^{IV}B^{VI}$.

В результате длительных испытаний не выявлено никакого вредного влияния кремнийорганической жидкости на поликристаллическую структуру или на напыленные электроды таблеточных ФР. Наоборот, применение кремнийорганической жидкости позволяет заметно повысить стабильность и допустимую мощность рассеивания, улучшить оптическую связь ФР с твердотельными источниками излучения и позволяет конструировать малогабаритные малошумящие фотоэлектрические приборы для работы в полевых условиях.

Особое внимание следует обратить на подготовку материала и однородность таблеток, предназначенных для работы в кремнийорганической жидкости, а также к тщательному высушиванию ФР до герметизации, чтобы избежать попадания в корпус химически активных примесей, которые в жидкости легко дрейфуют.

Из испытаний следует, что для ФР, предназначенных для долговременной работы, желательно заметно уменьшить максимальные нагрузки по сравнению с величинами, приведенными в [3], с учетом возможных локальных неравномерностей проводимости приемника или падающего света. При этом при одинаковых размерах допустимые нагрузки для ФР из CdSe должны быть меньшими чем у CdS, из-за меньшей теплопроводности CdSe.

Л и т е р а т у р а

1. Holland, M.G. - Phys. Rev., 1964, 134, A 471.

2. Иоффе А.Ф., Иоффе А.В. ФТТ, 2, 781 (1960).

3. В а л д н а В.Я., В а р в а с Ю.А. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, 1972, № 323, с. II7.

4. В а л д н а В.Э., Т ю р н Л.И. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, 1972, № 323, с. I09.

5. Н а к и ш, Е.В. International Electronic Circuit Packaging Symposium. San Francisco, 1969, 7/3.1.

V. Valdna

Life Test Running of Photoconductive Cells
Dipped into Silicon Oil

Summary

It is shown that contaminates as moisture tracks and other chemically active additives in polycrystalline photoconductive cells dipped into silicon oil would collect on the positively charged electrode. No interaction between the silicone oil and polycrystalline structure is observed. The well dried and sealed polycrystalline photoconductive cells would run in silicone oil more than 10000 hours without any deterioration in photoconductive characteristics.

М.И. Крункс, Э.Я. Мелликов,
И.В. Карпенко

ОБРАЗОВАНИЕ ПЛЕНOK CdS и $CdZnS$ ПРИ
ХИМИЧЕСКОЙ ПУЛЬВЕРИЗАЦИИ РАСТВОРОВ

Аппаратура и методика эксперимента. Пленки CdS получались пульверизацией водорастворимых солей кадмия и серы на нагретую стеклянную подложку в атмосфере воздуха. Разработанная конструкция распылителя позволяла регулировать скорость распыления раствора от 3,5 до 18 мл/мин. Для обеспечения лучшего теплового контакта между нагревательным элементом и стеклянной подложкой использовалась ванна с расплавленным оловом.

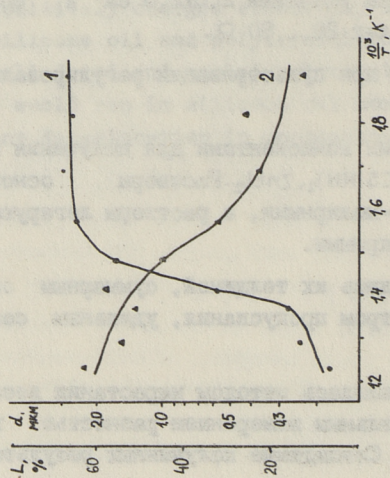
Основой для пленок служили стеклянные подложки с проводящим слоем SnO_2 , размеры подложек $2,5 \times 2,5 \text{ см}^2$ и сопротивление квадрата в пределах 20...80 Ω .

Температура подложки при пульверизации регулировалась с точностью $\pm 5^\circ \text{C}$.

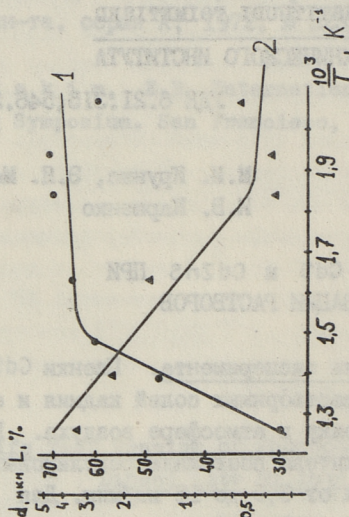
Исходными реакционными компонентами для получения пленок были растворы $CdCl_2$, $CS(NH)_2$, $ZnCl_2$. Растворы основных компонентов изготавливали 1-молярными, а растворы легирующих компонентов 0,1 и 0,2 молярными.

Пленки характеризовались их толщиной, суммарным оптическим пропусканием, спектром пропускания, удельным сопротивлением.

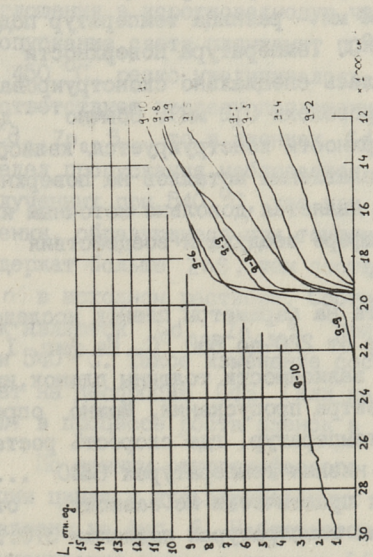
Толщина пленок определялась методом нарастания веса и контролировалась дополнительным измерением разностью хода максимумов интерференции. Совпадение полученных результатов было хорошее.



Фиг. 1. Толщина и интегральное оптическое пропускание пленок CdS в зависимости от температуры подложки.
1 - толщина пленки d
2 - интегральное оптическое пропускание пленки L

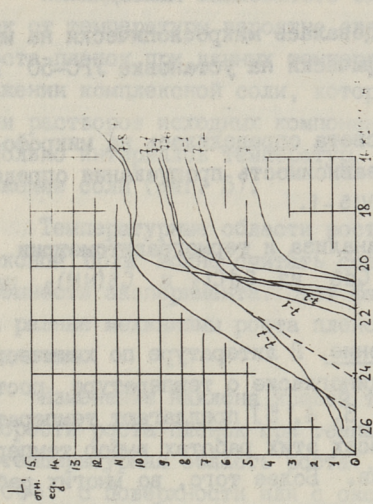


Фиг. 2. Толщина и интегральное оптическое пропускание пленок $CdZnS$ в зависимости от температуры подложки.
1 - толщина пленки d
2 - интегральное оптическое пропускание пленки L



Фиг. 3. Спектры пропускания пленок CdS , полученные при разных температурах подложки.

9-1 - 220 °C	9-4 - 319 °C	9-8 - 455 °C
9-2 - 250 °C	9-5 - 363 °C	9-9 - 505 °C
9-3 - 276 °C	9-6 - 402 °C	9-10 - 542 °C



Фиг. 4. Спектры пропускания пленок $\text{Cd}_{0.99}\text{Zn}_{0.02}\text{S}$, изготовленные при разных температурах подложки.

7-1 - 220 °C	7-4 - 366 °C	7-7 - 510 °C
7-2 - 248 °C	7-5 - 382 °C	7-8 - 535 °C
7-3 - 324 °C	7-6 - 436 °C	

Структура пленок исследовалась микроскопически на микроскопе МИМ-7 и рентгенографически на установке УРС-50 ИМ методом Дебая.

Суммарное пропускание света определялось на микрофотометре МФ-2. Спектральная зависимость пропускания определялась на спектрометре UV-VIS-1.

Методами термического анализа и термогравитометрии изучено образование пленок CdS из CdCl_2 и $\text{Cs}(\text{NH})_2$ на подложке.

Результаты и их обсуждение. В литературе по химической пульверизации отсутствует единогласие о температуре роста пленок. Разные авторы [1, 2, 3, 4, 5] предлагают температуры от 300 до 470 °C, но во всех этих работах выбор температуры научно не обосновывается. Более того, во многих работах температура роста пленок считается равной температуре плиты или ванны с расплавленным оловом. В действительности эти температуры резко отличаются. Разность этих температур определяется скоростью пульверизации, количеством воздуха и толщиной подложек. При условиях эксперимента - давление воздуха в системе 2,0 атм, скорость пульверизации 8 ... 9 мл/мин., толщина подложки 2 мм - разница температур подложки и ванны была около 90 °C. Температура поверхности стеклянной подложки определялась специально сконструированной ХА-термопарой (диаметр проволоки 0,2 мм). Обычно для определения температуры поверхности конструируется калиброванная кривая по точкам плавления металлов на поверхности подложки [2]. Этот метод является довольно неточным из-за окислации металлов в атмосфере воздуха и воздействия пульверизованными растворами.

Влияние температуры роста на параметры пленок исследовалось в интервале температур от 220 до 550 °C. На фиг. I - 4 представлены температурные зависимости толщины пленок, интегрального пропускания и спектра пропускания. Можно разделить две основные области температур, где скорость роста пленок резко отличается. При низких температурах (220 ... 370 °C) скорость роста пленок практически не зависит от температуры. При более высоких температурах подложки 370... 450 °C) скорость роста пленок резко уменьшается. Аналогично ведут себя и оптические свойства пленок.

Наблюдаемая зависимость скорости роста и свойств пленок от температуры вероятно связана с изменением механизма роста пленок при данных температурах. При термическом разложении комплексной соли, которая образуется при смешивании растворов исходных компонентов, также наблюдается несколько интервалов температур, при которых происходит разложение соли (фиг. 5).

Температурные области роста пленок и разложения комплексной соли можно считать совпадающими в пределах погрешности эксперимента. Этот факт дополнительно указывает на разные механизмы роста пленок при разных температурах подложки.

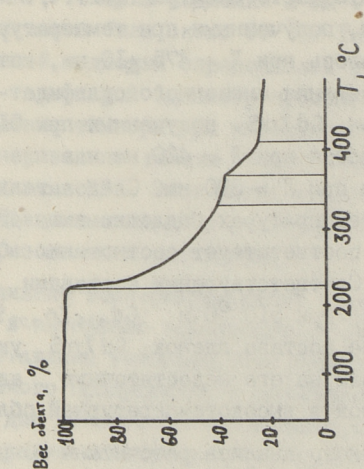
Изменение наклона кривой температурной зависимости скорости роста пленок при температурах выше 450°C (высокотемпературная область роста), связано или с десорбцией

CdS с поверхности или с оксидационными процессами. На оксидацию пленок указывают результаты рентгенофазового анализа — в дифракционных спектрах появляются линии, соответствующие CdSO_4 .

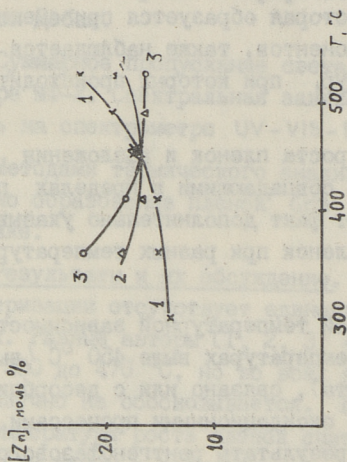
В спектрах поглощения пленок CdZnS при повышении температуры подложки выше 450°C наблюдается сдвиг предела поглощения в коротковолновую часть спектра (фиг. 4). Если пропускание света пленками, полученными при температурах до 450°C , резко увеличивалось при $\lambda = 475 \pm 10$ нм, которая соответствует пределу поглощения смешанного сульфида

$\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$, то в пленках CdZnS , полученных при 510°C , предел пропускания наблюдается при $\lambda = 420$ нм и в пленках, полученных при 540°C , уже при $\lambda = 390$ нм. Следовательно, пленки, образующиеся при температурах подложки выше 450°C , содержат больше ZnS , чем соответствует соотношению Cd и Zn в исходном растворе. Соответствующими составами пленок являются $\text{Cd}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}\text{S}$ при 510°C и $\text{Cd}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{S}$ при 540°C . Такое изменение состава пленок CdZnS указывает на десорбцию CdS (или на его недостаточную адсорбцию) в процессе роста пленок в высокотемпературной области.

По данным рентгенофазного анализа рассчитаны концентрации цинка в pulverизованных пленках. Результаты представлены на фиг. 6. Наблюдается интересная зависимость: концентрация цинка в пленках CdZnS , рассчитанная по пара-



Фиг. 5. Термогравитовая диаграмма разложения комплексной соли, образующегося между CdCl_2 и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.



Фиг. 6. Фазовый состав пленок CdInS в зависимости от температуры ванны с расплавленным оловом.
1 — по параметру α
2 — средний состав пленки
3 — по параметру β

метру решетки а, при низких температурах превышает концентрацию цинка, рассчитанную по параметру с. При повышении температуры концентрация цинка, рассчитанная по параметру с в пленках CdZnS , возрастает быстрее и при температурах около 370°C происходит переход к $\frac{[\text{Zn}]_a}{[\text{Zn}]_c} < 1$.

Это обстоятельство, что полученная температура перехода совпадает с температурой, при которой наблюдались резкие изменения в кинетике роста пленок, является дополнительным доказательством разных механизмов роста в I и II области температур.

Пленки CdS и CdZnS , полученные при низких температурах (до 300°C) аморфные. Повышение температуры подложки ведет к поликристаллическим сильно текстурированным пленкам (табл. I).

Пленки CdS и CdZnS , полученные при температуре выше 510°C , имеют сильно искаженную кристаллическую структуру.

Т а б л и ц а I

Результаты рентгенодифракционного анализа
пленок $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$

Температура поверхности пленки, $^\circ\text{C}$	Время пульверизации, мин.	Текстура	Доминирующие дифракционные линии
220	34	-	одна широкая линия 002
324	27	001, очень сильная	линии сильные, но широкие
366	31	001, сильная	линии сильные, но широкие
436	30	001, сильная	линии слабее, широкие
510	33	-	линии очень слабые и широкие

Л и т е р а т у р а

1. Banerjee, A., Prem Nath, Vankar, V.D., Chopra, K.L. - Phys. stat. solidi (a), 1978, 46, 723-728.

2. Gupta, B.K., Agnihotri, O.P. - Solid State Communication, 1977, 23, 295-300.

3. Jordan, F. Record of the 11th Photovoltaic Specialists Conference. Scottsdale, Arizona, 1975, 508-513.

4. Буканаева Ф.М., Емельянова А.И., Коробов А., Репин В.А. Электронная техника, 1971, сер. 6, вып. 3, с. 54-57.

5. Керм К.В., Тиллинг А.О., Варвас Ю.А. Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 479, с. IOI-IO7.

M. Krunka, E. Melnikov, I. Karpenko

Chemically Sprayed CdS and CdZnS Films Formation

Summary

The influence of substrate temperature on the speed of growth and on the optical properties of chemically sprayed CdS and CdZnS films has been studied.

Two different temperature ranges of the films growth kinetics have been established. It is shown that variations in the growth speed and optical properties are connected with different mechanisms of formation of chemically sprayed films.

Л.И. Тюрн

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ДЕФЕКТОВ В ЛЕГИРОВАННЫХ
БИНАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Высокотемпературное состояние дефектов описывается системой т.н. квазихимических реакций (КХР). Система уравнений, описывающая это равновесие, содержит линейные уравнения по балансу примесей и зарядов и нелинейные уравнения, связывающие между собой концентрации дефектов через константы равновесия. Подобные системы уравнений решаются обычно методом подбора, предложенным Крэгером и Гурвичем [1, 2]. В случае, когда в условии электронейтральности (УЭН) доминируют лишь два дефекта – один положительно заряженный, другой отрицательно заряженный – система решается упрощенным методом Броувера [3].

К сожалению, метод Броувера применим далеко не всегда, поскольку часто для интерпретации экспериментальных данных в УЭН необходимо включить концентрации более чем двух доминирующих дефектов, что сильно усложняет расчеты [4, 5], так как методы подбора обычно весьма трудоемки.

Основные типы моделей дефектов бинарного полупроводникового материала АВ приведены в таблице I.

Пояснение к таблице I:

I. Количество всех возможных точных УЭН вычислено по

$$n_{\text{УЭН}} = \left(\sum_{i=1}^m c_m^i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^l c_l^j \right), \quad (I)$$

где m и l количества положительно и отрицательно заряженных дефектов соответственно;

C_m^i, C_l^j - количество комбинаций из m (или l) элементов, взятых по i (или j) штук УЭН).

2. Обозначение легирующих примесей:

- С - в таблице Менделеева левее А на один шаг;
 D - правее В;
 E - левее А, но амфотерное;
 F - правее А;
 G - левее В.

3. Модели дефектов а - з содержат ординарные и двойные дефекты, и - р - тройные, а с - щ - антиструктурные, т.е. B_A [4].

Общие уравнения, связывающие материальные балансы примесей типа E и D для вышеописанных моделей дефектов выражаются

$$2ax^2 + bx + fxx = [E]_T \quad (2)$$

$$2ez^2 + dz + fxx = [D]_T, \quad (3)$$

- где a - сумма выражений, которыми выражается образование дефектов, содержащих по два атома примеси E через один из её дефектов - x ;
 e - то же для примеси D, через z ;
 b - сумма выражений, которыми выражаются образование дефектов, содержащих по одному атому E, через один из её дефектов - x ;
 d - то же для примеси D;
 f - сумма выражений, описывающих образование дефектов, содержащих одновременно обе примеси D и E;

$[E]_T$ и $[D]_T$ - концентрации примесей D и E, растворенных в АВ.

Подставляя (2) в (3) получается

$$\begin{aligned} & 2(4a^2e - af^2)x^4 + (8abe - 2afd - f^2b)x^3 + \\ & + (2eb^2 - 8ae[E]_T - bfd + f^2[E]_T - f^2[D]_T)x^2 + \\ & + (fd[E]_T - 4eb[E]_T)x + 2e[E]_T^2 = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Частные решения в случае более простых моделей дефектов следующие:

- для модели дефектов типа "д" материальный баланс примеси D выражается

$$d \cdot z + f x z = [D]_T \quad (5)$$

из которого совместно с (2) получается

$$2afx^3 + (2ad + bf)x^2 + (bd + f \cdot ([D]_T - [E]_T))x - [E]_T \cdot d = 0 \quad (6)$$

- для материалов, легированных одной примесью - модель дефектов "г" - уравнение материального баланса примеси E:

$$2ax^2 + bx = [E]_T, \quad (7)$$

а для моделей дефектов типа "а", "б", "в", "д", "е" материальные балансы примесей выражаются

$$bx = [E]_T \quad (8a)$$

$$dz = [D]_T. \quad (8б)$$

Например, для модели дефектов селенида кадмия, легированного медью и хлором [5], в случае выражения дефектов меди через $[Cu_i]$ и хлора через $[Cl_{Se}^+]$ константы a, b, d и f выражаются:

$$a = 2K_{AsD} \cdot \frac{[V_{Cd}^{''}]}{K_D} \quad (9)$$

$$b = 1 + \frac{[V_{Cd}^{''}]}{K_D} + \frac{K_i}{K_D \cdot K_{Cu} \cdot n} \cdot [V_{Cd}^{''}] + \frac{n}{K_{Cu}} + \frac{K_{AsG}}{K_D} [V_{Se}^{''}] [V_{Cd}^{''}] + \frac{K_{AsH}}{K_D} [V_{Se}^+ \cdot] [V_{Cd}^{''}] + K_{As5} \cdot [V_{Cd}^{''}] + K_{As8} [V_{Cd}^+]$$

(10)

$$d = 1 + \frac{n}{K_{Cl}} + K_{As6} [V_{Cd}^{''}] + K_{As7} [V_{Cd}^+]$$

(11)

$$f = K_{AsF} \quad (12)$$

Составление алгоритма решения зависит от типа приведенного материального баланса. Если для уравнений типа (8) трудностей нет, то при решении уравнений типа (4), (6) и (7) возникает ряд осложнений, несмотря на то, что решения этих уравнений имеются более или менее известные алгоритмы решения [6].

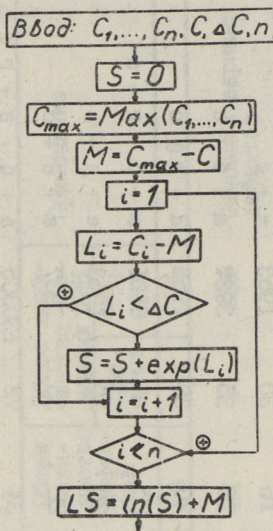
Основные трудности заключаются в следующем:

Т а б л и ц а I

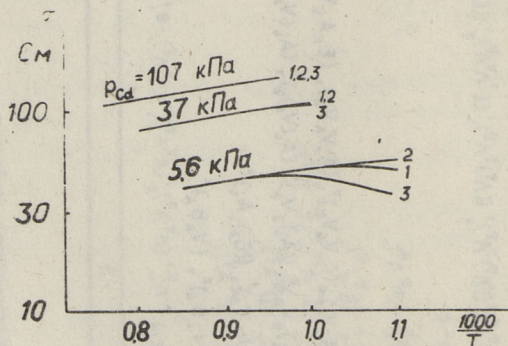
Количество УЭН в зависимости от варианта дефектов

Вариант	Характерные дефекты	Общее количество дефектов	Общее количество возможных УЭН		Примечание
			про- стых	точ- ных	
I	2	3	4	5	6
а	$V_A^x, V_A', V_A'', V_B^x, V_B', V_B'', (V_A V_B)^x, (V_A V_B)', (V_A V_B) \cdot e, h$	II	16	225	Основной вариант дефектов
б	$C_A^x, C_A', (C_A V_B)^x, (C_A V_B)'$	II	25	96I	а + б
в	$D_B^x, D_B', (D_B V_A)^x, (D_B V_A)'$	I5	25	96I	а + в
г	$E_i^x, E_i', (E_i V_A)^x, (E_i V_A)', (E_i E_A)^x$	2I	36	3969	а + б + г
д	$F_A^x, F_A', (F_A V_A)^x, (F_A V_A)'$	I5	25	96I	а + д
е	$G_B^x, G_B', (G_B V_B)^x, (G_B V_B)'$	I5	25	96I	а + е
ж	дефекты G, D, E	25	49	16129	а + б + в + г
з	$(V_A (V_B)_2)^x, (V_A (V_B)_2)', ((V_A)_2 V_B)^x, ((V_A)_2 V_B)', (E_i V_A V_B)^x, (E_i V_A V_B)', ((E_A)_2 V_B)^x, ((E_A)_2 V_B)', (E_i V_A V_B)^x, (E_i V_A V_B)', (D_B V_A V_B)^x, (D_B V_A V_B)', ((D_B)_2 V_A)^x, ((D_B)_2 V_A)'$	39	90	522753	а + б + в + г + з
и(а)	$A_i^x, A_i', A_i'', (A_i V_A)^x, (A_i V_A)'$	I6	30	I953	а + и

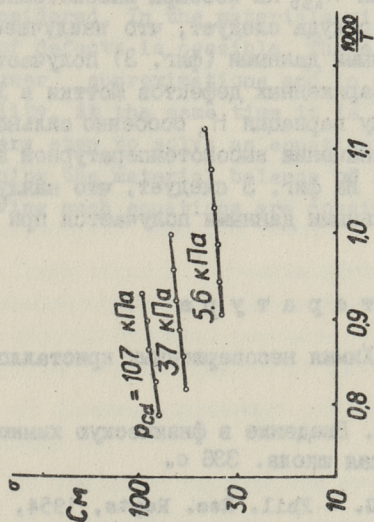
I	2	3	4	5	6
к(б)	$(C_A A_i)^x, (C_A A_i)^*$	18	35	3937	$a + б + и$
л(в)	—	20	30	1953	$a + в + и$
м(г)	—	25	42	800I	$a + б + e + и$
н(д)	—	20	30	1953	$a + д + и$
о(е)	$(A_i G_8)^x, (A_i G_8)^*$	22	35	3937	$a + e + и$
п(ж)	—	34	72	130305	$a + б + в + г + и$
р(з)	$(D_8 A_i V_A)^x, (E_A A_i V_A)^x, (A_i V_A V_8)^x, (A_i V_A V_8)^*, (E_A A_i V_A)^x,$ $(D_8 A_i V_A)^x, ((A_i)_2 V_A)^x, ((A_i)_2 V_A)^*, (A_i (V_A)_2)^x, (A_i (V_A)_2)^*,$ $(C_A A_i V_A)^x, (C_A A_i V_A)^*, ((C_A)_2 A_i)^x$	59	204	$5,3 \cdot 10^8$	$a + б + в + г + з$
с(а)	$B_A^x, B_A^*, B_A^*, (V_A B_A)^x, (V_A B_A)^*$	16	30	1953	$a + с$
т(б)	$(B_A A_i)^x, (B_A A_i)^*$	18	35	3937	$a + б + с$
у(в)	—	20	30	1953	$a + в + с$
ф(г)	—	25	42	800I	$a + б + г + с$
х(д)	—	20	30	1953	$a + д + с$
ц(е)	$(B_A^* G_8)^x, (B_A^* G_8)^*$	22	35	3937	$a + e + с$
ч(ж)	—	34	72	130305	$a + б + в + г + с$
ш(з)	$(B_A V_A V_8)^x, (B_A V_A V_8)^*, (E_A B_A V_A)^x, (D_8 B_A V_A)^*, ((B_A)_2 V_A)^x$	51	140	$1,7 \cdot 10^7$	$a + б + в + г + з + г$
щ(—)	$(A_i B_A V_A)^x, (A_i B_A V_A)^*$	73	286	$3,4 \cdot 10^{10}$	$a + б + в + г + з + и + к + л +$



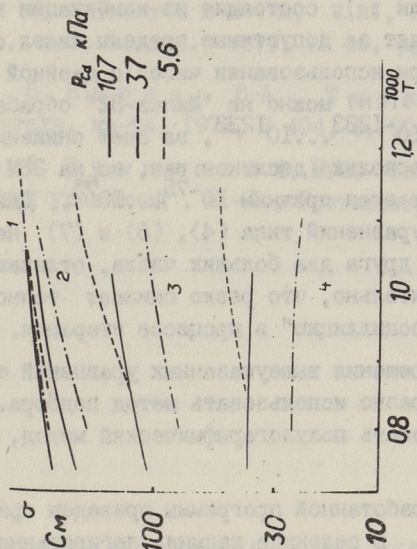
Фиг. 1. Блок-схема алгоритма суммирования чисел по их логарифмам. $C_1 \dots C_n$ - логарифмы чисел, подлежащих суммированию; S - сумма; $C_{\max}$ - наибольшее значение из логарифмов; M - коэффициент масштабирования; C - верхний предел логарифма (так, чтобы $\exp(C)$ был на порядок меньше максимально допустимого значения числа, оперируемого ЭВМ); i - номер цикла; L_i - масштабированный логарифм; ΔC - коэффициент точности (при $C - \Delta C = 10$ точность 0,005 %); n - количество чисел; LS - логарифм суммы.



Фиг. 2. Воздействие вариации H_{ASD} (для реакции $Cu_i + Cu_{cd} = (Cu; Cu_{cd})^x$ на расчётные значения изобар высокотемпературной электропроводности селенида кадмия, легированного медью ($[Cu] = 1,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и хлором $[Cl] = 1,9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Кривая 1 - $H_{ASD} = -0,3 \text{ эВ}$; 2 - $H_{ASD} = -0,54 \text{ эВ}$; 3 - $H_{ASD} = -0,7 \text{ эВ}$.



Фиг. 3. Изобразные зависимости высокотемпературной электропроводности легированного селенина кадмия ($[Cu] = 1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $[Cl] = 1,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).



Фиг. 4. Воздействие вариации H_s (для реакции $NO_2 \rightleftharpoons V_{Cd}^x + V_{Se}^x$ на расчётные значения изобраз высокотемпературной электропроводности негированного селенина кадмия (см. фиг. 2). Кривые 1 - $H_s = 5 \text{ эВ}$; 2 - $H_s = 4,6 \text{ эВ}$; 3 - $H_s = 4,3 \text{ эВ}$; 4 - $H_s = 4,0 \text{ эВ}$.

Множители для x (или z), состоящие из комбинации констант КХР, заведомо выходят за допустимые пределы чисел оперируемых ЭВМ. Правда, при использовании чисел с двойной точностью (DOUBLE PRECISION) можно на "Минск-32" обрабатывать числа в интервале $10^{-1233} \dots 10^{1233}$, за счет снижения скорости вычисления в несколько десятков раз, но на ЭВМ типа ЕС диапазон чисел остается прежним $10^{-75} \dots 10^{75}$. Далее - в алгоритмах решения уравнений типа (4), (6) и (7) необходимо вычитать друг от друга два больших числа, отличающихся друг от друга незначительно, что резко снижает точность вычисления и вызывает "осцилляцию" в процессе итерации.

Таким образом, для решения вышеуказанных уравнений типа (4), (6) и (7) целесообразно использовать метод подбора. Для суммирования же использовать полулогарифмический метод, см. фиг. 1.

О возможностях разработанной программы приведем пример - определение N_{ASD} и N_s . В селениде кадмия, легированного медью и хлором, $(Cu; Cu_{Cd})^x$ не входит в баланс электронейтральности, но при низких температурах ($T = 925$ К) и парциальных давлениях кадмия ($p_{Cd} = 5,6$ Па) доля этого дефекта составляет 5...6 % от общего баланса меди. На фиг. 2 приведено воздействие вариации N_{ASD} на изобары высокотемпературной электропроводности, откуда следует, что наилучшее согласие с экспериментальными данными (фиг. 3) получается при $N_{ASD} = -0,54$ эВ. Доля заряженных дефектов Шоттки в УЭН доходит до 40-60 %, поэтому вариация N_s особенно сильно воздействует на расчетные значения высокотемпературной электропроводности, см. фиг. 4. Из фиг. 3 следует, что наилучшее согласие с экспериментальными данными получается при $N_s = 4,3$ эВ.

Л и т е р а т у р а

1. К р ё г е р Ф. Химия несовершенных кристаллов, Мир, 1969. 654 с.

2. Г у р в и ч А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., Высшая школа. 336 с.

3. В г о у в е р, G. - Phil. Res. Repts, 1954, v. 9, pp. 336-376.

4. V y d y a n a t h, H.R., K r ö g e r, F.A. - J. Phys. Chem. Solids., 1975, v. 36, pp. 509-520.

5. В а р в а с Ю.А., Т ю р н Л.И.-Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 404, с. 99-109.

6. Ш у м я г с к и й Б.М. Таблицы для решения кубических уравнений . М.-Л., Гостехтеориздат, 1950. 136 с.

L. Törn

Equilibrium of Defects in Binary Doped Semiconductors

Summary

Defect models of binary semiconductors made of pure materials or of materials doped with one or two impurities are considered. In the materials with two impurities the total of defects is possible. These defects are described by Brouwer approximations and in exact terms of electric neutrality. At the same time it is necessary at each itinerary step to solve an equation of fourth degree concerning the material balance of impurities. Special methods of solving such equations are considered.

ЗАМОРАЖИВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СОСТОЯНИЯ
ДЕФЕКТОВ В СИЛЬНОЛЕГИРОВАННОМ СЕЛЕНИДЕ КАДМИЯ

До настоящего времени отсутствует корреляция между свойствами фотопроводника в условиях легирования и в условиях его работы. Выявление такой корреляции представляет несомненно большой интерес с точки зрения более глубокого изучения физико-химической природы дефектов [1].

Исходя из высокотемпературного состояния можно т.н. методом "замораживания" определить природу и концентрацию дефектов при комнатной температуре [2, 3].

При этом предполагают следующее: во время достаточно быстрого охлаждения продолжительностью в несколько секунд, что определяется перераспределением тепловой энергии внутри образца и отводом ее в среду охлаждения, "замораживается" высокотемпературное состояние дефектов, поскольку скорость диффузии большинства дефектов весьма низка [1]. Учитывая высокую подвижность электронов и дырок, происходит во время охлаждения их перераспределение в соответствии с условиями термической ионизации примесных и собственных дефектов, — одновременно предполагают, что общая концентрация однотипных дефектов остается постоянной.

Таким образом, низкотемпературное состояние дефектов в сильнолегированном селениде кадмия определяется следующими квазихимическими реакциями (КХР), исходя из модели дефектов [4] для легированного селенида кадмия:

а) балансы однотипных дефектов — реакции (1)...(9), см. табл. I;

б) уравнения термической ионизации (10)...(21);

в) далее должны быть выполнены: условие равновесия носителей (22) и условие электронейтральности (23), а концент-

Т а б л и ц а I

Квазихимические реакции равновесия дефектов
в "замороженном" легированном селениде кадмия

$$[V_{Se}^x] + [V_{Se}^{\cdot}] + [V_{Se}^{\cdot\cdot}] = [V_{Se}]_T \quad (I)$$

$$[V_{Cd}^x] + [V_{Cd}'] + [V_{Cd}^{\cdot\cdot}] = [V_{Cd}]_T \quad (2)$$

$$[(V_{Cd} V_{Se})^x] + [(V_{Cd} V_{Se})^{\cdot}] + [(V_{Cd} V_{Se})'] = [(V_{Cd} V_{Se})]_T \quad (3)$$

$$[Cu_{Cd}'] + [Cu_{Cd}^x] = [Cu_{Cd}]_T \quad (4)$$

$$[Cu_i^{\cdot}] + [Cu_i^x] = [Cu_i]_T \quad (5)$$

$$[(Cu_i V_{Cd})'] + [(Cu_i V_{Cd})^x] = [(Cu_i V_{Cd})]_T \quad (6)$$

$$[(Cu_{Cd} V_{Se})^{\cdot}] + [(Cu_{Cd} V_{Se})^x] = [(Cu_{Cd} V_{Se})]_T \quad (7)$$

$$[Cl_{Se}^{\cdot}] + [Cl_{Se}^x] = [Cl_{Se}]_T \quad (8)$$

$$[(Cl_{Se} V_{Cd})'] + [(Cl_{Se} V_{Cd})^x] = [(Cl_{Se} V_{Cd})]_T \quad (9)$$

$$V_{Se}^x = V_{Se}^{\cdot} + e' \quad (IO)$$

$$V_{Se}^{\cdot} = V_{Se}^{\cdot\cdot} + e' \quad (II)$$

$$V_{Cd}^x = V_{Cd}' + h^{\cdot} \quad (I2)$$

$$V_{Cd}^x = V_{Cd}^{\cdot\cdot} + h^{\cdot} \quad (I3)$$

$$(V_{Cd} V_{Se})^x = (V_{Cd} V_{Se})^{\cdot} + e' \quad (I4)$$

$$(V_{Cd} V_{Se})^x = (V_{Cd} V_{Se})' + h^{\cdot} \quad (I5)$$

$$Cu_i^x = Cu_i^{\cdot} + e' \quad (I6)$$

$$Cu_{Cd}^x = Cu_{Cd}' + h^{\cdot} \quad (I7)$$

$$(Cu_i V_{Cd})^x = (Cu_i V_{Cd})' + h^{\cdot} \quad (I8)$$

$$(Cu_{Cd} V_{Se})^x = (Cu_{Cd} V_{Se})^{\cdot} + e' \quad (I9)$$

$$Cl_{Se}^x = Cl_{Se}^{\cdot} + e' \quad (20)$$

$$(Cl_{Se} V_{Cd})^x = (Cl_{Se} V_{Cd})' + h^{\cdot} \quad (2I)$$

$$0 = e' + h^{\cdot} \quad (22)$$

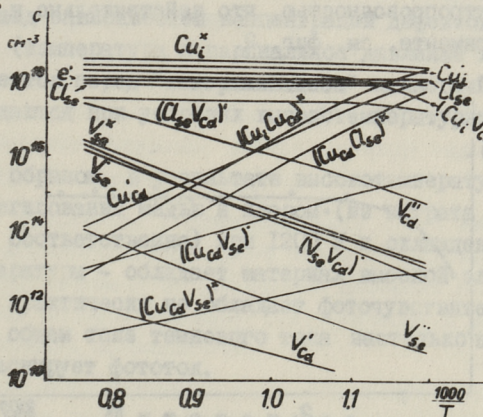
$$\begin{aligned} 2[V_{Se}^{\cdot\cdot}] + [V_{Se}^{\cdot}] + [(V_{Cd} V_{Se})^{\cdot}] + h^{\cdot} + [Cu_i^{\cdot}] + [Cl_{Se}^{\cdot}] + [(Cu_{Cd} V_{Se})^{\cdot}] = \\ = 2[V_{Cd}^{\cdot\cdot}] + [V_{Cd}'] + [(V_{Cd} V_{Se})'] + e' + [Cu_{Cd}'] + [(Cu_{Cd} V_{Cd})'] + [(Cl_{Se} V_{Cd})'] \end{aligned} \quad (23)$$

рации нейтральных дефектов $(Cu_i Cu_{Cd})^x$ и $(Cu_{Cd} Cl_{Se})^x$ не изменяются в ходе закалки [3].

Таким образом, равновесие 23 дефектов описывается 23 уравнениями (1)...(23).

Низкотемпературное состояние дефектов определяется следующим образом:

По данным высокотемпературного состояния дефектов вычисляют суммы однотипных дефектов, т.е. правые части уравнений (1)...(9), и далее решается система уравнений (1)...(23) методом итерации [5], варьируя значение "n" до удовлетворения условия электронейтральности (с точностью $\pm 0,01\%$). Необходимые исходные данные для реакций ионизации были определены по [3]. Результаты расчета "замораживания" высокотемпературного состояния дефектов приведены на фиг. 1.



Фиг. 1. Концентрация дефектов в "замороженном" селениде кадмия, легированного медью $[Cu] = 1,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и хлором $[Cl] = 1,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в зависимости от начальной температуры охлаждения.

Из фиг. 1 можно сделать некоторые выводы относительно изменения концентрации дефектов в ходе охлаждения.

В зависимости от начальной температуры закалки дефекты можно разделить на три группы:

а) концентрации дефектов мало зависят от температуры начала охлаждения: e' , Cu'_{Cd} , Cu_i^x , Cl'_{Se} , Cl_{Se}^x , $(Cu_{Cd} V_{Se})'$, $(Cu_i V_{Cd})'$, $(Cl_{Se} V_{Cd})'$;

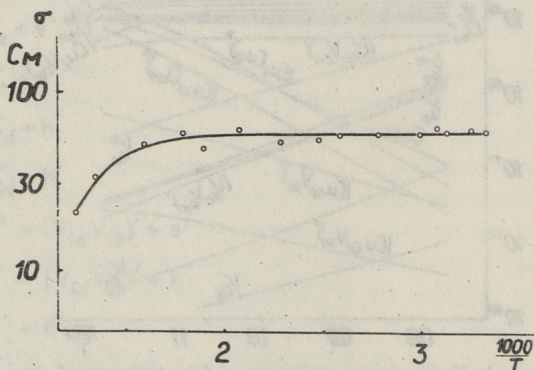
б) концентрации дефектов понижаются при повышении начальной температуры "замораживания": $V_{Se}^{\cdot}, V_{Se}^{\cdot\cdot}, V_{Cd}^{\cdot}, V_{Cd}^{\cdot\cdot}, (V_{Cd}^{\cdot} V_{Se}^{\cdot})^{\cdot},$

в) концентрации дефектов повышаются при повышении начальной температуры "замораживания": $Cu_{Cd}^{\cdot}, (Cu_{Cd} V_{Se})^{\cdot}, (Cu_{Cd} V_{Se})^{\cdot\cdot}.$

Сравнение концентраций дефектов при низких и высоких (см. например [4]) температурах показывает, что для большинства дефектов изменения их концентрации во время охлаждения несутсущественны. Исключением являются $(Cu_{Cd} V_{Cd})^{\cdot}, (Cu_{Se} V_{Cd})^{\cdot},$

$(V_{Cd} V_{Se})^{\cdot}, (V_{Cd} V_{Se})^{\cdot\cdot}, V_{Cd}^{\cdot\cdot}, Cu_{Cd}^{\cdot\cdot}, h^{\cdot}$ концентрации которых в результате охлаждения снижаются более чем на десять порядков.

Из вышеуказанного следует, что охлажденный "замороженный" сильнолегированный селенид кадмия должен обладать высокой электропроводностью, что действительно и наблюдается в эксперименте, см. фиг. 2.



Фиг. 2. Изменение электропроводности легированного селенида кадмия $[Cu] = 1,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3},$
 $1,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ во время охлаждения.

На фиг. 3 приведены результаты изменения электропроводности легированного селенида кадмия в зависимости от $P_{Cd}.$

По сравнению с воздействием начальной температуры охлаждения воздействие вариации начального парциального давления кадмия, при котором достигается начальное равновесие, на состояние при данной температуре выражено гораздо слабее, см. фиг. 3.

L. Törn

Conductivity at High and Low Temperature of CdSe:Cu:Cl
with High Impurity Concentration

Summary

Conductivity of highly doped CdSe at high and low temperature has been compared. Theoretical calculations of defect freezing show that at the ambient temperature the persistence in such materials of high electric conductivity is probable. The theoretical calculations are confirmed by experiments. The defect model at the ambient temperature is described depending both on the initial temperature of freezing and the partial pressure of cadmium.

К.В. Керм, А.О. Тиллинг, У.Э. Антсов

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК
СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ
ПУЛЬВЕРИЗАЦИЕЙ

Пленки сульфида кадмия находят широкое применение в качестве фотопроводников в электронной технике. По литературным данным фоточувствительные пленки CdS применяют в магнитооптических устройствах, которые представляют собой многослойную структуру [1, 2]. Структура состоит из немагнитного граната, на которую нанесена магнитная пленка и на неё — фотопроводник. В качестве фотопроводника использована фоточувствительная пленка сульфида кадмия, полученная методом вакуумного испарения.

Основное требование к фотопроводнику — это высокая оптическая чувствительность. Кроме этого фотопроводник должен быть прозрачным и не рассеивать лазерное излучение; он должен иметь высокое темновое сопротивление и высокую кратность изменения проводимости.

Результаты исследования пленок CdS , полученных химическим осаждением пульверизацией, показывают перспективность этого метода [3, 4].

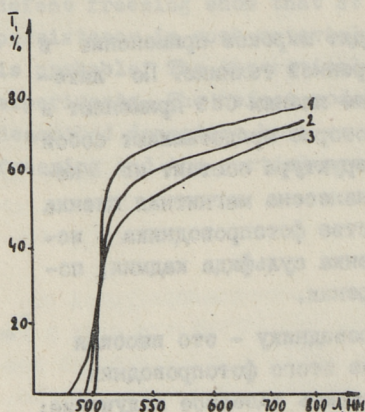
Методика эксперимента

Пленки сульфида кадмия осаждали пульверизацией водного раствора реакционных компонентов CdCl_2 и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в воздухе на нагретые подложки. Концентрацию раствора варируют от $1 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Активаторы в виде раствора CuCl_2 добавляли в раствор реакционных компонентов. Раствор пульверизировали со скоростью 10^{-2} мл/см²·мин при помощи сжатого воздуха на предварительно нагретую до 380–400 °С подложку. В качестве подложек использовали стеклянные

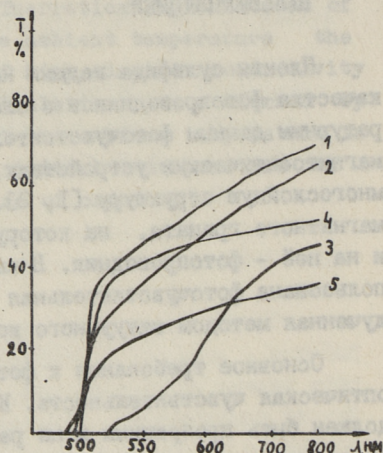
и кварцевые пластины, а также гранатовые подложки типа GGG (гадолинево-галлиевый гранат).

Для измерения оптического поглощения пленок пользовались спектрофотометром "Specord UV VIS". Оптическое поглощение пленок CdS на стекле измерялось по отношению к подложке, а на гранатовых подложках — по отношению к воздуху, то есть измерялось пропускание подложки с пленкой.

Для измерения фотоэлектрических параметров на пленки CdS наносились индиевые электроды методом вакуумного испарения. Методика измерения фотоэлектрических параметров приведена в [4].



Фиг. 1. Спектры оптического поглощения пленок CdS. Толщина пленок:
1 — 1 мкм; 2 — 1,5 мкм;
3 — 2 мкм.



Фиг. 2. Спектры оптического поглощения пленок CdS:Cu. Толщина пленок:
1 — 1 мкм; 2 — 1,5 мкм; 3 — 3 мкм; 4 — 1 мкм; 5 — 2 мкм.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Так как метод химической пульверизации позволяет получить относительно чистые и однородные пленки CdS толщиной в пределах 1 — 4 мкм в интервале температур 375–450 °C [5, 6], поэтому изготавливали пленки CdS толщиной до 3 мкм.

Пленки "чистого" сульфида кадмия обладают довольно хорошим пропусканием (60–70 %) в области спектра 520–800 нм (фиг. 1).

Спектры оптического поглощения фоточувствительных пленок CdS показывают, что максимум пропускания перемещен в сторону длинноволновой области спектра 600–800 нм. Фоточувствительные пленки на гранатовой подложке типа GGG обладают пропусканием 30–50 % в области спектра 550–800 нм (фиг. 2, пленки 4, 5).

Исследования влияния температуры подложки и концентрации активаторов показывают, что высокая фоточувствительность пленок CdS:Cu достигается при температуре подложки 375–400 °C и концентрации меди $5 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ гCu/г CdS. С увеличением концентрации меди увеличивается темновое сопротивление пленок; при концентрации меди $3 \cdot 10^{-3}$ гCu/г CdS пленки обладают удельным сопротивлением 10^9 Ом·см.

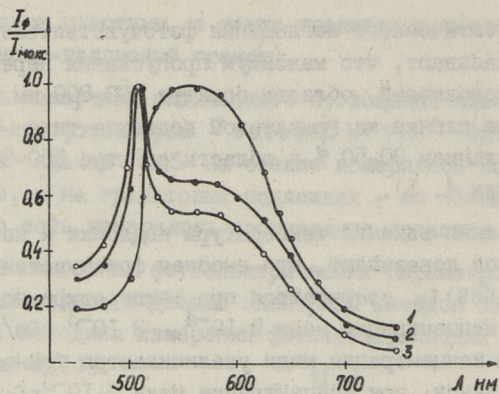
Во время работы многослойной структуры фотопроводник освещается лазерным лучом. Так как лазерный луч обладает большой интенсивностью, то измерение светового сопротивления проводилось при освещенности 4000 лк (табл. I).

Фоточувствительные пленки CdS:Cu, используемые в качестве усиливающей среды в многослойных структурах, имеют кратность $(R_T/R_C) 10^4$ [1]. Экспериментальные данные показывают, что полученные нами пленки CdS удовлетворяют это требование. Пленки CdS:Cu обладают кратностью порядка 10^5 – 10^7 (табл. I). Фоточувствительные пленки CdS:Cu на гранатовой подложке типа GGG не отличаются по своим свойствам от пленок, полученных на стекле и на кварце.

Постоянные времени спада фототока (90 %) составляют около 2–5 мс, а время нарастания фототока (90 %) 20–30 мс. Таким образом, по характеристикам кинетики фототока пленки CdS, полученные методом химической пульверизации, являются такими же, как пленки, полученные методом вакуумного испарения [2].

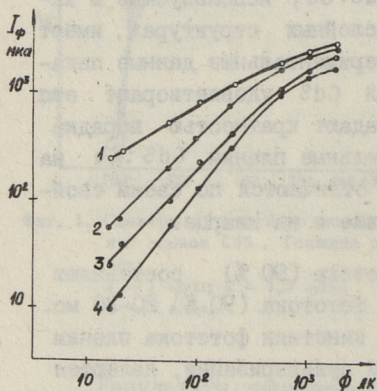
Спектральные характеристики фототока пленок CdS:Cu показывают, что при концентрации меди $2,5 \cdot 10^{-3}$ гCu/г CdS пленки обладают широким спектральным максимумом в области длин волн 520–620 нм (фиг. 3).

Люксамперные характеристики (ЛАХ) пленок CdS при освещенности 100–800 лк и концентрациях меди $5 \cdot 10^{-4}$ до



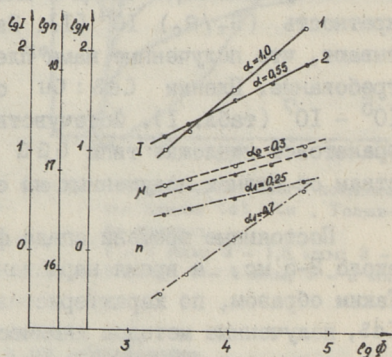
Фиг. 3. Спектральные характеристики фототока пленок CdS при концентрации меди:

- 1 - $2,5 \cdot 10^{-3}$ гCu/гCdS ; 2 - $5 \cdot 10^{-4}$ гCu/гCdS ;
3 - $2,5 \cdot 10^{-4}$ гCu/гCdS .



Фиг. 4. ЛАХ фототока пленок CdS при концентрации меди:

- 1 - $1 \cdot 10^{-4}$ гCu/гCdS ;
2 - $5 \cdot 10^{-4}$ гCu/гCdS ;
3 - $1 \cdot 10^{-3}$ гCu/гCdS ;
4 - $3 \cdot 10^{-3}$ гCu/гCdS .



Фиг. 5. Фототок, концентрация свободных электронов и подвижность в зависимости от освещенности в пленках CdS при концентрации меди:

- 1 - $5 \cdot 10^{-4}$ гCu/гCdS ;
2 - $2,5 \cdot 10^{-3}$ гCu/гCdS .

Темновое и световое сопротивление пленок $CdS:Cu$

№ образца	Подложка	Температура подложки, °C	Концентрация меди Γ_{Cu}/Γ_{CdS}	Темновое сопротивление $R_T, \Omega m$	Световое сопротивление $R_c, \Omega m$	Кратность R_T/R_c
1	стекло	380	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^5$
2	стекло	380	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^6$
3	стекло	400	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^7$
4	стекло	400	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^7$
5	кварц	400	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^7$
6	GGG	400	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^6$
7	GGG	400	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^6$

$3 \cdot 10^{-3}$ г Cu / г CdS линейные. При большей освещенности > 800 лк наступает насыщение фототока (фиг. 4).

Из измерений э.д.с. Холла рассчитывали подвижность свободных электронов и концентрацию носителей заряда. Подвижность электронов при освещенностях $5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$ лк составляет $3 \cdot 10$ см²/В·с, а концентрация электронов $1 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (фиг. 5).

Экспериментальные данные свойств пленок CdS, полученных методом химической пульверизации показывают, что пленки удовлетворяют требованиям, предъявляемым к фоточувствительным пленкам, применяемым в магнитооптических устройствах.

Технология изготовления пленок методом химической пульверизации является более простой, чем метод вакуумного испарения.

Л и т е р а т у р а

1. Krumme, J.P., Heitmann, H., Mateika, D., Witter, K. - J. of Appl. Phys., 1977, 48, 1, 366-368.

2. Krumme, J.P., Hill, B., Krüger, J., Witter, K. - J. of Appl. Phys., 1975, 46, 2733-2736.

3. Chamberlin, R.R., Skarman, J.S. - J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 86-89.

4. Керм К.В. Канд. диссертация. Таллин, 1972. 148 с.

5. Керм К.В. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1972, № 323, с. 39-43.

6. Керм К.В., Тиллинг А.О., Варвас Ю.А. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 479, с. 101-107.

K. Kerm, A. Tilling, U. Antsov

The Optical and Photoelectrical Properties of
Chemically Sprayed Cadmium Sulphide Films

Summary

The photoconductive CdS films were prepared by a chemical deposition process. Possibilities of obtaining photoconductive Cu-doped CdS films on garnet substrate have been investigated. Several optical and photoelectrical properties, such as optical transmission, photoconductivity as a function of wavelength and as that of illumination, dark and light resistivity and inertia of photocurrent photoconductive films have been measured.

Введение

В эксперименте использовались кристаллы ZnSe с толщиной l мм, выращенные из больших монокристаллов, выращенных методом Бриллюэна. Удельное сопротивление исходных кристаллов было $\rho = 10^7 - 10^8$ Ом-см и подвижность электронов $\mu_n = 0,04 - 0,05$ м²/В-с. Диаметровой электрической лампы примесью в кристаллах был алюминий с концентрацией 10^{16} см⁻³.

При выращивании новых кристаллов нагревались в паровую, в которую предварительно добавляли раствор $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Выращивание проводилось при 200°C в потоке H_2S с давлением 45 мм рт.ст. Концентрация примесей в кристаллах была определена фотоэлектрическим или до, или после измерения фотоэлектрических характеристик. Удельная концентрация примесей в процессе измерения не замечалась.

Измерения фотоэлектрических характеристик проводились на аппаратуре, описанной в [1].

Результаты

При облучении светом длина измерения проводимости на кристаллах, содержащих ионы $10^{17} - 10^{18}$ и $0 - 10^{16}$ см⁻³, при облучении светом длина кристаллов составляла 10^{16} см.

М.Т. Ныгес, Ю.А. Варвас, Т.Б. Нирк,
У.Л. Каллавус

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАВНОВЕСИЕ ДЕФЕКТОВ В ZnSe:In

Недавно Крегером [1, 2] изучена структура дефектов в ZnSe , легированном алюминием и галлием. При этом найдено, что растворимость Ga в ZnSe значительно, меньше чем растворимость алюминия. Целью настоящей работы было получение информации о поведении индия в ZnSe при высоких температурах.

Эксперимент

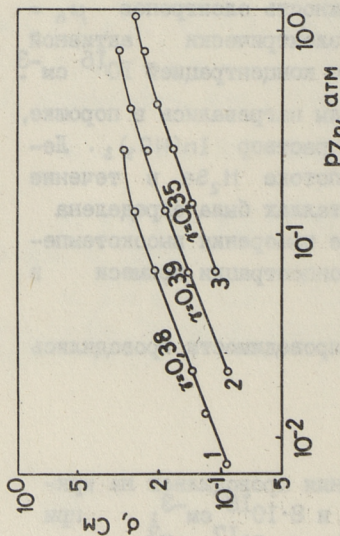
В эксперименте использовались кристаллы ZnSe с толщиной 1 мм, вырезанные из больших монокристаллов, выращенных методом Бриджмена. Удельное сопротивление исходных кристаллов было $\rho = 10^7 - 10^8$ Ом·м и подвижность электронов $\mu_n = 0,04 - 0,05$ м²/В·с. Доминирующей электрически активной примесью в кристаллах был алюминий с концентрацией 10^{16} см⁻³.

При легировании индием кристаллы нагревались в порошке, к которому предварительно добавляли раствор $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Легирование проводилось при 900 °С в потоке H_2Se в течение 48 часов. Концентрация индия в кристаллах была определена колориметрически как до, так и после измерения высокотемпературной проводимости. Уменьшения концентрации примеси в процессе измерения не замечалось.

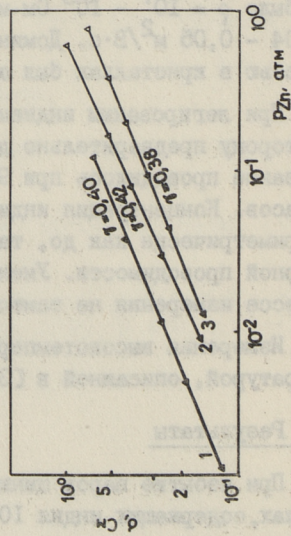
Измерения высокотемпературной проводимости проводились аппаратурой, описанной в [3].

Результаты

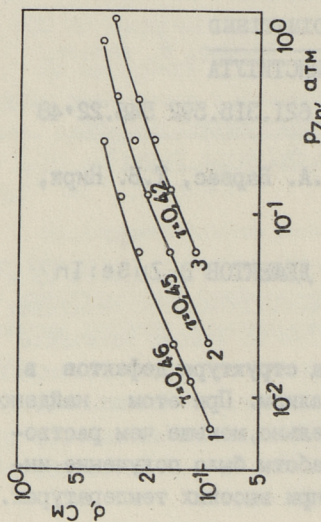
При избытке паров цинка измерения проводились на кристаллах, содержащих индия 10^{17} , 10^{18} и $8 \cdot 10^{18}$ см⁻³; при избытке паров селена кристаллы содержали 10^{17} см⁻³.



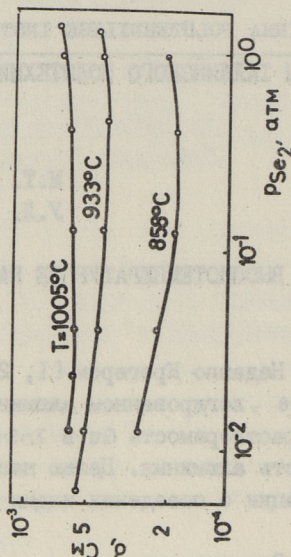
Фиг. 1. Изогермы проводимости ZnSe:In при избытке паров цинка. $\{\text{In}\} = 10^{17} \cdot \text{см}^{-3}$. 1 - $T = 748^\circ \text{C}$; 2 - $T = 854^\circ \text{C}$; 3 - $T = 1005^\circ \text{C}$.



Фиг. 3. Изогермы проводимости ZnSe:In при избытке паров цинка. $\{\text{In}\} = 8 \cdot 10^{18} \cdot \text{см}^{-3}$. 1 - $T = 866^\circ \text{C}$; 2 - $T = 1038^\circ \text{C}$; 3 - $T = 1122^\circ \text{C}$.



Фиг. 2. Изогермы проводимости ZnSe:In при избытке паров цинка. $\{\text{In}\} = 10^{18} \cdot \text{см}^{-3}$. 1 - $T = 754^\circ \text{C}$; 2 - $T = 864^\circ \text{C}$; 3 - $T = 1005^\circ \text{C}$.



Фиг. 4. Изогермы проводимости ZnSe:In при избытке паров селена. $\{\text{In}\} = 10^{17} \cdot \text{см}^{-3}$.

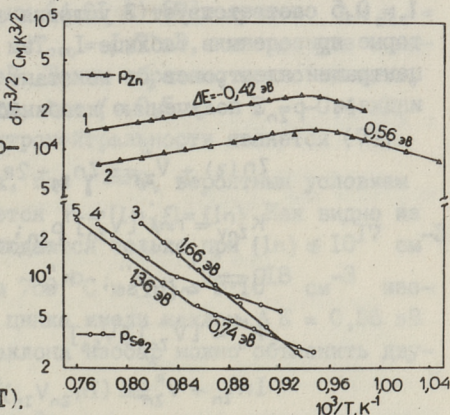
Изотермы проводимости описываются степенной зависимостью $\sigma \sim p_{Zn}^{\gamma} \sim p_{Se_2}^{-\gamma/2}$. В парах цинка (фиг. 1-3) γ находится в пределах 0,35-0,46, причем при меньших концентрациях индия (10^{18} см⁻³ и особенно 10^{17} см⁻³) и при максимальных давлениях паров цинка γ приближается к нулю. Абсолютная величина проводимости кристаллов ZnSe:In примерно на порядок выше, чем в нелегированных кристаллах [4] и зависит от концентрации индия по закону $\sigma \sim [In]^{\alpha}$, где $\alpha = 0,1 - 0,5$.

При избытке паров селена проводимость слабо зависит от p_{Se_2} и наблюдается изменение знака γ (см. фиг. 4).

Изобары проводимости кристаллов ZnSe:In приведены на фиг. 5. Так как при высокой температуре преобладает рассеивание носителей заряда на фононах, то подвижность носителей не зависит от давления паров компонентов и можно считать, что $\mu \sim T^{-3/2}$ и $\sigma \cdot T^{3/2} \sim n$ (или p). Поэтому на фиг. 5 приведена зависимость $\sigma \cdot T^{3/2} = f(10^3/T)$.

При постоянном давлении паров цинка изобары для ZnSe:In ($8 \cdot 10^{18}$ см⁻³) имеют два наклона, соответствующие энергиям активации $\Delta E = -0,42$ эВ (при $T > 760$ °C) и $\Delta E = 0,56$ эВ (при $T < 760$ °C). При более низких концентрациях индия во всем интервале температур (650-1100 °C) $\Delta E = -0,40$ эВ.

При постоянном давлении паров селена наклоны изобар для ZnSe:In (10^{17} см⁻³) соответствуют энергиям активации $\Delta E = 1,35 \pm 0,05$ эВ (при $T > 930$ °C), $\Delta E = 0,75 \pm 0,05$ эВ (при $T < 930$ °C) при больших значениях p_{Se_2} и $\Delta E = 1,66$ эВ при $p_{Se_2} = 3,95 \cdot 10^{-3}$ атм.



Фиг. 5. Изобары проводимости ZnSe:In при избытке паров цинка ($[In] = 8 \cdot 10^{18}$ см⁻³) и при избытке паров селена ($[In] = 10^{17}$ см⁻³). 1 - $p_{Zn} = 0,21$ атм; 2 - $p_{Zn} = 2,24 \cdot 10^{-2}$ атм; 3 - $p_{Se_2} = 3,95 \cdot 10^{-3}$ атм; 4 - $p_{Se_2} = 1,16$ атм; 5 - $p_{Se_2} = 0,18$ атм.

Обсуждение результатов

Приближенные условия электронейтральности, связанные с In , дают теоретические значения γ 0, 1/2 и 1. Экспериментальное значение γ в парах цинка 0,35–0,46 ближе к значению 1/2. В данном эксперименте не измеряли отдельно подвижности и концентрации свободных носителей и поэтому весьма вероятно, что отличие экспериментального значения γ от теоретического связано с некоторой зависимостью μ от концентрации носителей (от p_{Zn}). Такая зависимость обнаружена в ZnTe:Al [5] и в CdS [6]. Значению $\gamma = 0,5$ соответствует 3 условия электронейтральности, которые приведены в таблице I. Там же даны зависимости концентрации электронов от констант равновесия, концентрации индия и p_{Zn} , полученные комбинацией следующих уравнений:

$$\text{Zn}(g) + V_{\text{Zn}}'' \rightleftharpoons \text{Zn}_{\text{Zn}} + 2e; \quad K_{\text{ZnV}} \quad (1)$$

$$K_{\text{ZnV}} = n^2 / [V_{\text{Zn}}''] p_{\text{Zn}}; \quad (2)$$

$$0 \rightleftharpoons V_{\text{Zn}}'' + V_{\text{Se}}''; \quad K_s'' \quad (3)$$

$$K_s'' = [V_{\text{Zn}}''] [V_{\text{Se}}''] \quad (4)$$

$$\text{In}_{\text{Zn}}' + V_{\text{Zn}}'' \rightleftharpoons (\text{In}_{\text{Zn}} V_{\text{Zn}})'; \quad K_{\text{acc}} \quad (5)$$

$$K_{\text{acc}} = [(\text{In}_{\text{Zn}} V_{\text{Zn}})'] / [\text{In}_{\text{Zn}}'] [V_{\text{Zn}}''] \quad (6)$$

Т а б л и ц а I

Приближенные условия электронейтральности
и соответствующие зависимости n от p_{Zn}

Условие электронейтральности	n	№ условия
$2[V_{\text{Zn}}''] = [\text{In}_{\text{Zn}}'] = \{\text{In}\};$	$\left(\frac{K_{\text{ZnV}}\{\text{In}\}}{2}\right)^{1/2} p_{\text{Zn}}^{1/2}$	(7)
$[\text{In}_{\text{Zn}}'] = [(\text{In}_{\text{Zn}})'] = \frac{1}{2}\{\text{In}\};$	$\left(\frac{K_{\text{ZnV}}}{K_{\text{acc}}}\right)^{1/2} p_{\text{Zn}}^{1/2}$	(8)
$2[V_{\text{Se}}''] = [(\text{In}_{\text{Zn}} V_{\text{Zn}})'] = \{\text{In}\};$	$\left(\frac{2K_{\text{ZnV}} K_s''}{\{\text{In}\}}\right)^{1/2} p_{\text{Zn}}^{1/2}$	(9)

Если учитывать экспериментальную зависимость электропроводности от $\{In\}$: $\sigma \sim \{In\}^\alpha$, где $\alpha = 0,1-0,5$, то остаются вероятными условия (7) и (8). При условии (7) можно по энергии активации $\Delta E = -0,4$ эВ определить энтальпию реакции (I) $\Delta H_{ZnV} : \Delta H_{ZnV} = 2 \Delta E = -0,8$ эВ, которая совсем близка к значению $\Delta H_{ZnV} = -1,0$ эВ, полученному Крегером в $ZnSe: Al$ [II].

Если в области, где $\gamma = 0,5$, все-таки действительно условие (8), то $\Delta E = (\Delta H_{ZnV} - \Delta H_{acc})/2$. Рассчитывая ΔH_{acc} в кулоновском приближении и принимая для $ZnSe$ $\epsilon = 8,66$ [7] и расстояние $Zn-Zn$ $r = 40,1$ нм ($4,01 \text{ \AA}$) [7] получаем $\Delta H_{acc} = -0,9$ эВ и $\Delta H_{ZnV} = 2 \Delta E + \Delta H_{acc} = -1,7$ эВ, которое уже намного отличается от $-1,0$ эВ. Таким образом, можно считать, что в парах цинка в области, где $\gamma \approx 0,5$ и $\Delta E = -0,4$ эВ, приближенным условием электронейтральности является (7).

В области паров цинка, где $\gamma \rightarrow 0$, вероятным условием электронейтральности является $n = [In_{Zn}] = \{In\}$. Как видно из фиг. 1-3, это условие наблюдается только при $\{In\} \leq 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

При температурах ниже 760°C и $\{In\} = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ изобары проводимости в парах цинка имели наклон $\Delta E = 0,56$ эВ (см. фиг. 5). Изменение наклона изобар можно объяснить двумя способами.

1. При температуре 760°C заменяется условие (7) на условие (8). В таком случае по энергии активации $\Delta E = 0,56$ эВ можно найти ΔH_{acc} :

$$\Delta H_{acc} = \Delta H_{ZnV} - 2 \Delta E = -1,92 \text{ эВ}.$$

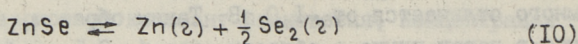
Полученное значение ΔH_{acc} более двух раз превышает кулоновское значение и поэтому появление условия (8) невероятно.

2. При температуре 760°C достигается предел растворимости индия в $ZnSe$ и при дальнейшем охлаждении образца уменьшается концентрация растворенного индия и тем самым концентрация электронов. Это объяснение подтверждает и факт, что при меньших концентрациях индия изменения наклона изобар не наблюдается.

В парах селена (см. фиг. 4) при увеличении p_{Se_2} происходит переход от n -проводимости к p -проводимости - об этом свидетельствует изменение знака γ . Ранее такой переход

был обнаружен в кристаллах $\text{ZnTe}:\text{Al}$ в атмосфере паров цинка [5]. Так как переход происходит в довольно широком интервале давлений, то χ во всей этой области изменяется плавно и имеет значения меньше теоретического. Исходя из фиг. 4 можно заключить, что изобара при $p_{\text{Se}_2} = 4 \cdot 10^{-3}$ атм (см. фиг. 5) соответствует зависимости концентрации электронов от температуры, а изобары при 0,19 атм и 1,16 атм соответствуют зависимости концентрации дырок от температуры.

Если предполагать, что в парах селена сохраняется еще условие электронейтральности (7), то по энергиям активации $\Delta E = 1,66$ эВ и $\Delta E = 1,3$ эВ можно получить ΔH_{ZnV} . Учитывая реакцию



с константом равновесия

$$K_{\text{ZnSe}} = p_{\text{Zn}} p_{\text{Se}_2}^{1/2} \quad (\text{II})$$

получаем при условии (7):

$$n = \left(\frac{K_{\text{ZnV}} \{ \text{In} \} K_{\text{ZnSe}}}{2} \right)^{1/2} p_{\text{Se}_2}^{-1/4} \quad (\text{I2})$$

и

$$p = \frac{K_i}{n} = \frac{2^{1/2} K_i}{(K_{\text{ZnV}} \{ \text{In} \} K_{\text{ZnSe}})^{1/2}} p_{\text{Se}_2}^{1/4} \quad (\text{I3})$$

В случае n -проводимости ($p_{\text{Se}_2} = 4 \cdot 10^{-3}$ атм) получаем, пользуясь значением $\Delta H_{\text{ZnSe}} = 3,9$ эВ [8]:

$$\Delta H_{\text{ZnV}} = 2\Delta E - \Delta H_{\text{ZnSe}} = -0,58 \text{ эВ.}$$

В случае p -проводимости ($p_{\text{Se}_2} = 0,19$ атм и 1,16 атм)

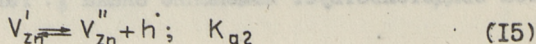
$$\Delta H_{\text{ZnV}} = 2(E_i - \Delta E) - \Delta H_{\text{ZnSe}} = -0,41 \text{ эВ.}$$

В расчете использовано эффективное значение $E_i^* = 2,8 + 0,3 = 3,1$ эВ.

Полученные значения ΔH_{ZnV} несколько меньше, чем в парах цинка. Это указывает на то, что в парах селена наступает новое условие электронейтральности. Таким условием может быть

$$[V'_{\text{Zn}}] = [\text{In}'_{\text{Zn}}] = \{ \text{In} \}, \quad (\text{I4})$$

так как при увеличении p_{Se_2} быстро растет $[V'_{\text{Zn}}]$. Если это так, что по энергиям активации в парах селена можно вычислить энергию вторичной ионизации $V_{\text{Zn}}(E_{a2})$ по реакции:



$$K_{a2} = p[V''_{Zn}] / [V'_{Zn}]. \quad (16)$$

В случае n -проводимости при условии (14)

$$n = \frac{K_{ZnV} K_{a2} K_{ZnSe} \{In\}}{K_i} p_{Se_2}^{-1/2} \quad (17)$$

и в случае p -проводимости

$$p = \frac{K_i^2}{K_{ZnV} K_{a2} K_{ZnSe} \{In\}} p_{Se_2}^{1/2}. \quad (18)$$

Из (17) получается:

$$E_{a2}^* = \Delta E + E_i^* - \Delta H_{ZnV} - \Delta H_{ZnSe} = 1,66 + 3,1 + 0,8 - 3,9 \text{ эВ} = 1,66 \text{ эВ}$$

и из (18):

$$E_{a2}^* = 2E_i^* - \Delta E - \Delta H_{ZnV} - \Delta H_{ZnSe} = 2 \cdot 3,1 - 1,35 + 0,8 - 3,9 \text{ эВ} = 1,75 \text{ эВ}.$$

Средняя энергия $E_{a2}^* = 1,70 \pm 0,05$ эВ. Отметим, что полученное значение энергии ионизации является эффективным значением, её низкотемпературное значение E_{a2} меньше:

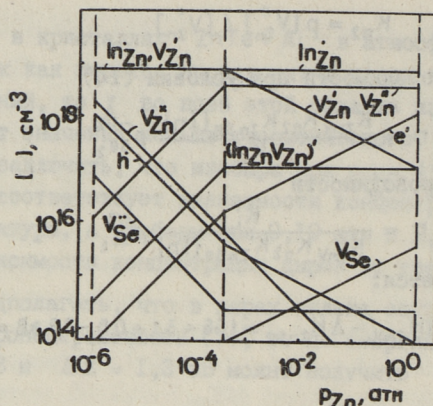
$$E_{a2} = E_{a2}^* - 0,15 \text{ эВ} = 1,55 \pm 0,05 \text{ эВ}.$$

Это значение E_{a2} очень хорошо согласуется со значением 1,6 эВ, полученным Крегером в $ZnSe:Al [II]$. Таким образом, можно считать вероятным, что в парах селена действительно условие (14).

При более низких температурах ($T < 930^\circ \text{C}$) в парах селена наблюдается изменение наклона изобар ($\Delta E = 0,74$ эВ). Пока трудно связывать это значение ΔE с конкретной реакцией или процессом.

Для иллюстрации рассчитаны зависимости концентрации дефектов от p_{Zn} в приближении Брауера (фиг. 6). Как видно, селенид цинка даже при высоких концентрациях донора ведет себя компенсированным полупроводником. Этим объясняются и трудности при получении высокопроводящих кристаллов $ZnSe$. Интересным является также факт, что при высокой температуре при избытке паров селена в $ZnSe$ сохраняется p -проводимость даже при заметном легировании донором.

Использованные в расчетах значения констант равновесия приведены в табл. 2.



Фиг. 6. Концентрация дефектов в зависимости от парциального давления паров цинка в ZnSe:In . $[\text{In}] = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $T = 1250 \text{ К}$. --- границы области гомогенности ZnSe . $1 \sim [V'_\text{Zn}] = [\text{In}'_\text{Zn}]$; $11 \sim 2[V''_\text{Zn}] = [\text{In}''_\text{Zn}]$.

Т а б л и ц а 2
Эффективные параметры констант равновесия

Константа	K^{0*}	ΔH^* или E^* , эВ	Источник
K_{ZnV}	$1,40 \cdot 10^{14} \text{ атм}^{-1} \text{ см}^{-3}$	-0,8	данная работа
K''_S	$4,84 \cdot 10^{44} \text{ см}^{-6}$	2,9	[1]
K_{acc}	$5,45 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$	-0,45	[1]
K_i	$2,37 \cdot 10^{44} \text{ см}^{-6}$	$2,8 \pm 0,3$	[9]
K_{a1}	$5,33 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$	$0,60 \pm 0,15$	[10]
K_{a2}	$9,06 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$	$1,55 \pm 0,15$	данная работа
K_{b1}	$2,16 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$	$0,2 \pm 0,15$	[11]
K_{b2}	$3,33 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$	$0,75 \pm 0,15$	

Выводы

1. В кристаллах ZnSe:In при избытке паров цинка условием электронейтральности является $2[V''_\text{Zn}] = [\text{In}'_\text{Zn}]$.

2. В парах селена наиболее вероятным условием нейтральности является $[V'_\text{Zn}] = [\text{In}'_\text{Zn}]$.

3. Растворимость индия в ZnSe при температуре 760 °C приблизительно $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

4. Определены следующие энтальпия и энергия:

$$\Delta H_{\text{ZnV}} = -0,8 \text{ эВ}$$

$$E_{\text{a2}} = 1,55 \text{ эВ.}$$

Л и т е р а т у р а

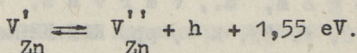
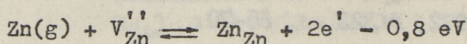
1. Ray, A.K., Kröger, F.A. - J. Electrochem. Soc., 1978, v. 125, N 8, pp. 1348-1355.
2. Ray, A.K., Kröger, F.A. - J. Electrochem. Soc., 1978, v. 125, N 8, pp. 1355-1361.
3. Нирк Т.Б., Ныгес М.Т. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1972, № 323, с. 65-70.
4. Nirk, T., Nöges, M., Varvas, J. - Phys. Stat. Sol. (a), 1972, v. 33, N 1, pp. K27-K29.
5. Callister, W., Larsen, T.L., Varotto, C.F., Stevenson, D.A. - J. Phys. Chem. Sol., 1972, v. 33, pp. 1933.
6. Handros, L.I., Pekar, G.S., Sheinkman, M.K., Strum, E.L. - Phys. Stat. Sol. (a), 1974, v. 24, pp. K167-K171.
7. Segal, B., Marple, D.T.F. - In "Physics and Chemistry of II-VI Compounds". Ed. by M.Aven, J.S.Prenner, Amsterdam, North-Holl. Publ. Co., 1967.
8. Goldfinger, P., Jeunehomme, M. - Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, p. 2851.
9. Ray, B. II-VI Compounds. Oxford, Pergamon Press, 1969.
10. Yu, P.W., Park, Y.S. - Appl. Phys. Lett., 1975, v. 27, p. 74.
11. Aven, M., Segal, B. - Phys. Rev., 1963, v. 130, p. 81.

M. Nôges, J. Varvas, T. Nirk, U. Kallavus

High Temperature Defect Equilibrium in
ZnSe : In

Summary

High temperature conductivity of ZnSe:In crystals as a function of temperature, component vapour pressure and indium concentration has been measured. Approximated electroneutrality conditions in zinc and selenium vapours have been determined. Defect concentrations as a function of zinc vapour pressure in Brower approximation have been calculated and the enthalpies of the following reactions have been determined:



СТРУКТУРА ДЕФЕКТОВ В CdSe:Ag

В последнее время довольно много внимания уделено изучению поведения меди в CdSe [1 - 6]. Наряду с медью наибольший практический интерес как активатор в CdSe представляет серебро. В данной работе исследована высокотемпературная проводимость селенида кадмия, легированного серебром, предложена модель дефектов в CdSe:Ag и рассмотрена растворимость серебра в CdSe .

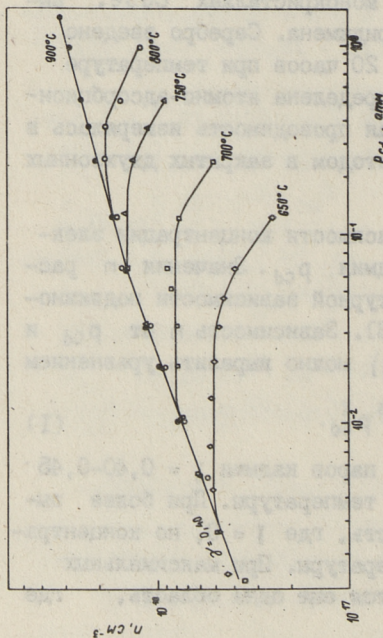
Эксперимент и результаты

Исследования проведены на монокристаллах CdSe , выращенных из расплава методом Бриджмена. Серебро введено диффузией из порошка в течение 20 часов при температуре 900°C . Концентрация серебра определена атомно-адсорбционным методом. Высокотемпературная проводимость измерялась в парах кадмия четырехзондовым методом в закрытых двухзонных ампулах, описанных в [7].

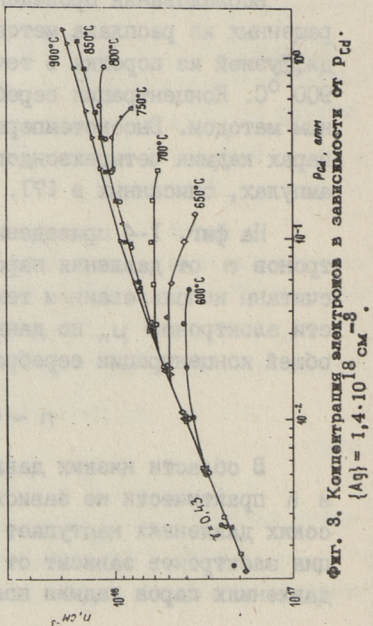
На фиг. 1-4 приведены зависимости концентрации электронов n от давления паров кадмия p_{Cd} . Значения n рассчитаны использованием температурной зависимости подвижности электронов μ_n по данным [8]. Зависимость n от p_{Cd} и общей концентрации серебра $\{Ag\}$ можно выразить уравнением

$$n \sim \{Ag\}^{\beta} p_{\text{Cd}}^{\gamma}. \quad (I)$$

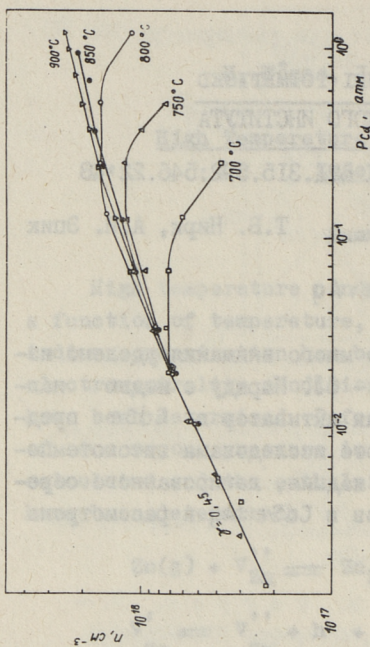
В области низких давлений паров кадмия $\gamma = 0,40-0,45$ и n практически не зависит от температуры. При более высоких давлениях наступает область, где $\gamma = 0$, но концентрация электронов зависит от температуры. При максимальных давлениях паров кадмия появляется еще одна область, где



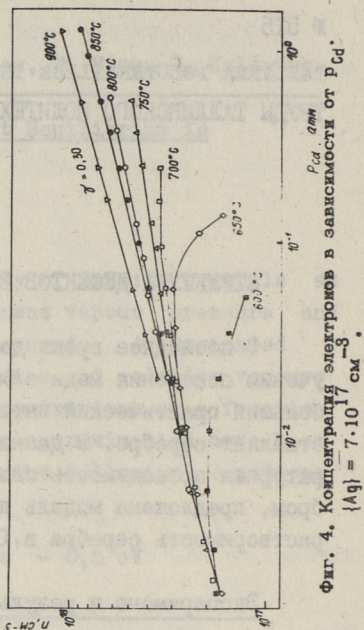
Фиг. 1. Концентрация электронов в зависимости от P_{Cd} .
 $\{Ag\} = 7.10^{-18} \text{ см}^{-3}$.



Фиг. 3. Концентрация электронов в зависимости от P_{Cd} .
 $\{Ag\} = 1.4.10^{-18} \text{ см}^{-3}$.



Фиг. 2. Концентрация электронов в зависимости от P_{Cd} .
 $\{Ag\} = 2.5.10^{-18} \text{ см}^{-3}$.



Фиг. 4. Концентрация электронов в зависимости от P_{Cd} .
 $\{Ag\} = 7.10^{-17} \text{ см}^{-3}$.

$\gamma < 0$, причем эта область наступает тем раньше, чем больше $\{Ag\}$ и чем ниже температура.

Во всех областях давления n зависит от $\{Ag\}$ и β имеет значения от 0,1 до 1. Однако четкой зависимости между n и $\{Ag\}$ не удалось получить из-за ошибок при определении абсолютной величины удельной проводимости; обусловленных неопределенностями геометрии расположения зондов.

На фиг. 5 приведены измеренные зависимости проводимости от температуры, а на фиг. 6 зависимости концентрации электронов от температуры для области, где $\gamma = 0$, полученные из изотерм.

Обсуждение результатов

При сравнении полученных данных с аналогичными измерениями в $CdSe:Cu$ [3-5] выясняется, что зависимости высокотемпературной проводимости от p_{Cd} и T кристаллов $CdSe:Cu$ и $CdSe:Ag$ имеют много общего, но имеются также расхождения. Аналогичными являются изобарные зависимости, и на изотермических зависимостях в обоих случаях имеются области со значением $\gamma \approx 0,5$ и $\gamma = 0$, однако, в $CdSe:Ag$ область с $\gamma = 0$ появляется при меньших значениях p_{Cd} и имеется еще область, где $\gamma < 0$.

Не рассматривая сначала область, где $\gamma < 0$, можно для объяснения экспериментальных данных использовать модель дефектов для $CdSe:Cu$ [4,5].

Аналогично меди можно считать, что в области, где $\gamma \approx 0,5$, действительны условия электронейтральности и баланса серебра:

$$[Ag_i] = [Ag;V_{Cd}]' = \frac{1}{2}\{Ag\}. \quad (2)$$

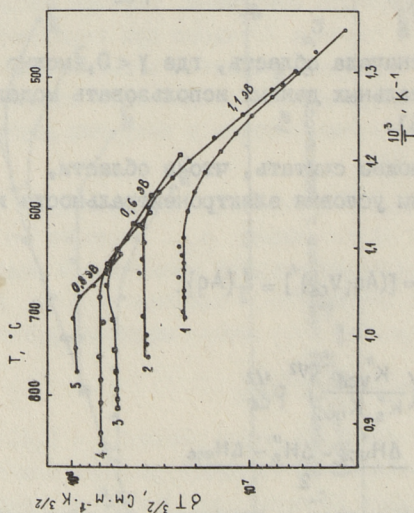
При этих условиях

$$n = \left(\frac{K''_{V_{Cd}}}{K''_s K_{acc}} \right)^{1/2} p_{Cd}^{1/2} \quad (3)$$

и

$$\Delta E = \frac{\Delta H''_{V_{Cd}} - \Delta H''_s - \Delta H_{acc}}{2}. \quad (4)$$

Константы равновесия относятся к следующим квазихимическим реакциям:



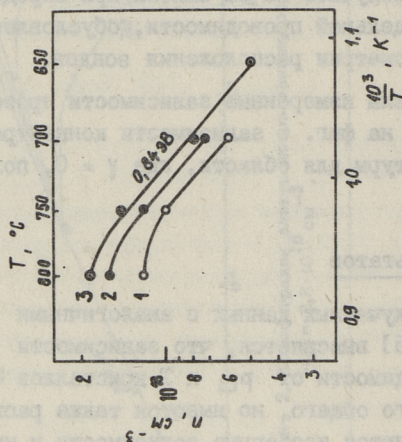
Фиг. 5. $\sigma \cdot T^{3/2}$ в зависимости от температуры.

$\{Aq\} = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

1 - $Pd = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$; 2 - $8,2 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$;

3 - $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$; 4 - $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$;

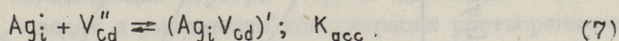
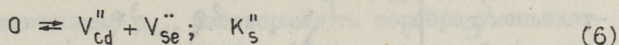
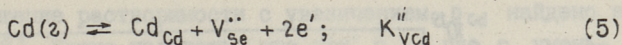
5 - $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ атм}$.



Фиг. 6. Концентрация электронов в зависимости от температуры, полученная из изотерм фиг. 1 - 3.

1 - $\{Aq\} = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 2 - $\{Aq\} =$

$2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 3 - $\{Aq\} = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.



Так как энергия активации $n \Delta E \approx 0$, как и в $\text{CdSe}:\text{Cu}$, то можно считать, что энергия ассоциации V_{Cd}'' и $\text{Ag}_i^{\bullet}$ равна энергии ассоциации V_{Cd}'' и $\text{Cu}_i^{\bullet}$ ($-I, I$ эВ). Следовательно, энергия ассоциации дефектов не зависит от типа, а только от заряда дефектов.

В области, где $\gamma = 0$, условием электронейтральности является, очевидно,

$$n = [\text{Ag}_i^{\bullet}], \quad (8)$$

но условием баланса серебра может быть

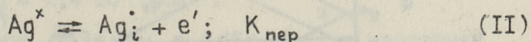
$$[\text{Ag}_i^{\bullet}] = \{\text{Ag}\} \quad (9)$$

или

$$[\text{Ag}^{\times}] = \{\text{Ag}\}, \quad (10)$$

$\text{Ag}^{\times}$ отмечает химически растворенное, но электрически неактивное серебро. При условии (9) должно $\Delta E = 0$, а при условии (10) $\Delta E = \Delta H_{\text{пер}}/2$.

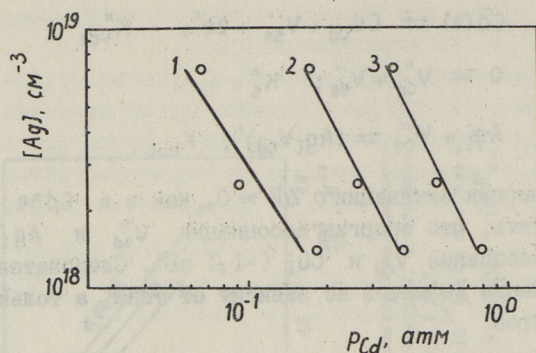
Так как при условии (2) $\Delta E = 0$ и область температур, где при постоянном p_{Cd} $\gamma = 0$ довольно узка, то была построена зависимость $n = f(\frac{1}{T})$ по изотермам для области, где $\gamma = 0$ (фиг. 6). Из фиг. 6 выясняется, что при $T < 800^\circ\text{C}$ $\Delta E \approx 0,8$ эВ, а при $T \geq 800^\circ\text{C}$ ΔE приближается к нулю. Таким образом, в области с $\gamma = 0$ при более низких температурах условием баланса является условие (10), а при повышении температуры оно переходит в условие (9). По значению $\Delta E = 0,8$ эВ в области условия (10) получаем энергию реакции перехода серебра из электрически неактивной формы в электрически активную форму:



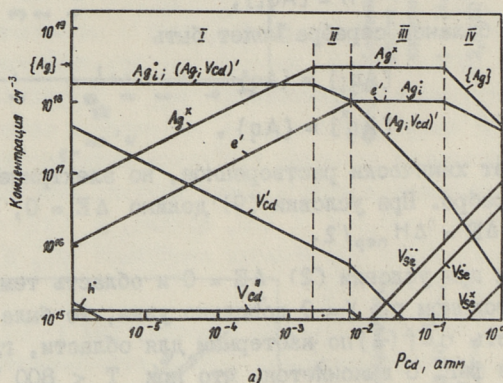
$$\Delta H_{\text{пер.}} = 2 \Delta E = 1,6 \text{ эВ.}$$

Это значение несколько меньше полученного для аналогичной реакции в $\text{CdSe}:\text{Cu}$ (2,08 эВ) [5].

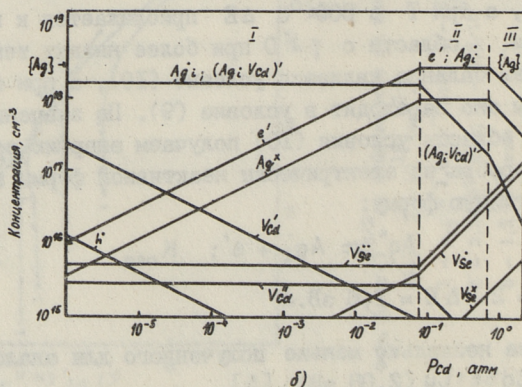
В области давлений паров кадмия, где $\gamma < 0$ можно результаты объяснить уменьшением растворимости серебра в CdSe .



Фиг. 7. Растворимость серебра в CdSe в зависимости от P_{Cd} от P_{Cd} : 1 - 700 °C; 2 - 750 °C; 3 - 800 °C.



a)



б)

Фиг. 8. Вычисленные концентрации дефектов в CdSe:Ag в зависимости от давления паров кадмия при 700 °C (а) и 800 °C (б). $\{Ag\} = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Такое уменьшение растворимости с увеличением p_{Cd} найдено в $CdSe:Cu$ [6]. Можно полагать, что при p_{Cd} , где n уменьшается с увеличением p_{Cd} , растворимость серебра уменьшается до общей концентрации серебра $\{Ag\}$ и дальнейшее увеличение p_{Cd} ведет к уменьшению концентрации растворенного серебра и тем самым концентрации Ag_i и электронов. В таком случае можно из фиг. 1-4 получить значения p_{Cd} , при которых при данной температуре концентрация введенного серебра равна насыщенной концентрации серебра. Полученные таким путем зависимости растворимости серебра от p_{Cd} приведены на фиг. 7.

На фиг. 8 приведены вычисленные в приближении Брауэра зависимости концентраций дефектов от давления паров кадмия при 700 и 800 °C. Параметры констант равновесия K''_{Vcd} , K''_s , K_{acc} , K_i , K_{a1} , K_{a2} , K_{b1} и K_{b2} взяты из [4]. Для $\Delta H_{пер}$ использовано найденное выше значение 1,6 эВ, а $K_{пер}^0$ найден из выражения

$$p_{Cd,зр.} = \frac{K''_s K_{acc} K_{пер} \{Ag\}}{K''_{Vcd}}, \quad (12)$$

где $p_{Cd,зр.}$ - давление паров кадмия на границе областей II и III (фиг. 8а), т.е. на границе областей с $\chi = 0,5$ и $\gamma = 0$.

При 700 °C и $\{Ag\} = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ получен $K_{пер} = 3,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, откуда $K_{пер}^0 = 7,4 \cdot 10^{28} \text{ см}^{-3}$.

Выводы

1. Экспериментальные данные по высокотемпературной проводимости $CdSe:Ag$ объясняются моделью дефектов, предложенной для $CdSe:Cu$.

2. Энтальпия перехода серебра из электрически неактивной формы в активную $\Delta H_{пер} = 1,6 \text{ эВ}$ и пред-экспоненциальный множитель $K_{пер}^0 = 7,4 \cdot 10^{28} \text{ см}^{-3}$.

3. В отличие от $CdSe:Cu$ в $CdSe:Ag$ на изотермах появляется область давлений, где $\gamma < 0$. Такая зависимость объясняется уменьшением растворимости серебра в $CdSe$ с увеличением p_{Cd} .

Л и т е р а т у р а

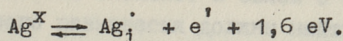
1. Callister, W.D., Varotto, C.F., Stevenson, D.A. - J. Solid State Chem. 1972, v. 5, p. 369.
2. Callister, W.D., Varotto, C.F., Stevenson, D.A. - Phys. Stat. Sol. (a), 1972, v. 12, p. 267.
3. Нирк Т.Б., Ныгес М.Т., Варвас Ю.А. Проблемы физики соединений $A^{II}B^{VI}$. - Материалы III Всесоюзного совещания. Вильнюс, 1972, т. I, с. 327.
4. Varvas, J., Nirk, T. - Phys. Stat. Sol. (a), 1976, v. 33, p. 75.
5. Эпик А.И., Варвас Ю.А. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 404, с. 31.
6. Хариф Я.Л., Вишняков А.В. - Изв. АН СССР, Неорг. мат. 1976, т. 17, с. 1361.
7. Нирк Т.Б., Ныгес М.Т. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1972, № 323, с. 71.
8. Smith, F.T.J. - Solid State Commun., 1970, v. 8, p. 263.

T. Nirk, A. Ćpik

The Defect Structure of CdSe : Ag

Summary

Measurements of high temperature conductivity on single crystals of CdSe doped with various amounts of Ag were performed in a temperature range 650...900 °C when the crystals were in equilibrium with atmospheres of defined cadmium pressures. Approximated electroneutrality conditions and silver balance have been determined. The defect concentrations as a function of cadmium partial vapour pressure in Brower approximation have been calculated and the enthalpy of the following reaction has been determined:



УДК 546.56.22+546.47.22+546.48.22

К.П. Лотт, А.В. Вишняков,
М.М. Раукас, Ю.А. ВарвасСТРУКТУРА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ $Zn-Ag-S$ И
РАСТВОРИМОСТЬ СЕРЕБРА В СУЛЬФИДЕ ЦИНКА

Растворимость примеси в твердом бинарном соединении при фиксированной температуре задается составом фазы, содержащей примесный элемент. В связи с этим особенности диаграммы фазового равновесия должны найти отражение в характере изотермы растворимости и, следовательно, вид этой зависимости должен содержать информацию о механизме внедрения примеси в кристаллы соединения.

Из соединений Ag_2S с этой точки зрения изучена растворимость серебра в сульфиде кадмия [1, 2, 3], меди в селениде цинка [4, 5], меди в селениде кадмия [6] и растворимость меди в сульфиде цинка [7]. В порошкообразном сульфиде цинка определена растворимость сульфида серебра [8].

В данной работе была исследована (при температуре 900 °C) зависимость растворимости серебра в сульфиде цинка от давления цинка и серы в диапазоне, охватывающем практически всю область существования примесного полупроводника.

Методика опытов

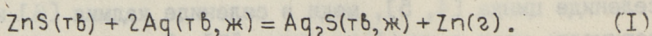
Для изучения растворимости серебра в сульфиде цинка использовали пластинки толщиной 1 мм из монокристаллов сульфида цинка, выращенных методом Бриджмена. На обе стороны пластинки методом вакуумного испарения был нанесен слой серебра. Диффузионное насыщение сульфида цинка серебром проводили в двухзонных вакуумированных кварцевых ампулах при фиксированной температуре кристалла и при заданном пар-

циальном давлении одного из компонентов (цинка или серы). После выдержки в заданных условиях в течение трех суток образцы быстро охлаждали, удаляли избыточное серебро с поверхности образцов. Содержание серебра в монокристаллах определяли на атомноабсорбционном спектрометре CP-1900 фирмы Pye Unicam по методике, изложенной в [9].

Результаты и их обсуждение

Результаты опытов приведены на фиг. 1, где представлена зависимость растворимости серебра в сульфиде цинка от давления компонентов. Так как давлением компонентов задавался состав фазы, сопряженной с кристаллом сульфида цинка, и определялась форма существования в ней примесных частиц, то для интерпретации экспериментально наблюдаемой изотермы необходимо было установить, какие именно фазы могли существовать в равновесии с сульфидом цинка в рассмотренном диапазоне давлений компонентов.

Схема изотермического сечения диаграммы фазового равновесия системы $Zn-Ag-S$ при $900^\circ C$, приведенная на фиг. 2, построена нами на основании обобщения литературных данных о равновесии в частных бинарных системах [10, 11, 12] и в квазибинарном разрезе $ZnS-Ag_2S$ [13]. Использована также информация [14] о равновесии в реакции



Можно заключить, что в равновесии с сульфидом цинка могут находиться расплавы на основе серы, фазы на основе сульфида серебра и металлические сплавы.

Температурная зависимость давления пара цинка в моновариантной области 3 выражается уравнением

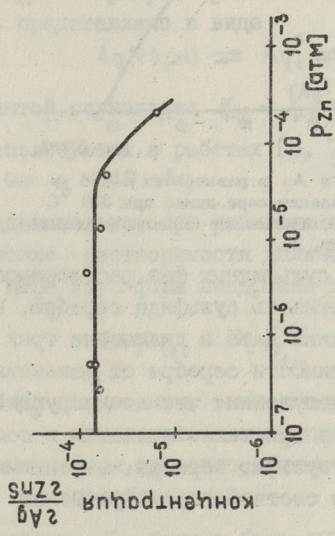
$$\lg p_{Zn} [атм] = -15640 T^{-1} + 9,183$$

или

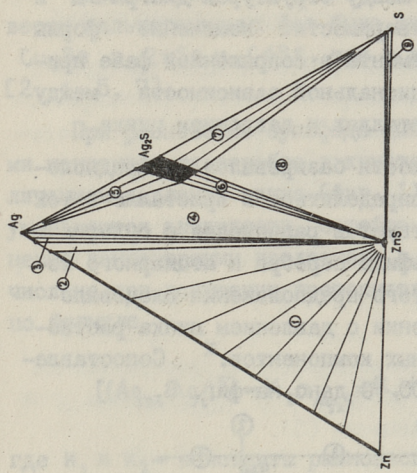
$$\lg p_{Zn} [Па] = -15640 T^{-1} + 14,189.$$

Уравнение справедливо до $800^\circ C$. При более высоких температурах точность его снижается в связи с тем, что активность сульфида серебра не равна единице.

Интервал варьирования давления цинка перекрывает области равновесия сульфида цинка с металлическими сплавами и жидким сульфидом серебра (см. фиг. 1). С очевидностью



Фиг. 1. Изотерма растворимости серебра в сульфиде цинка в зависимости от давления пара цинка (при 900 °C).

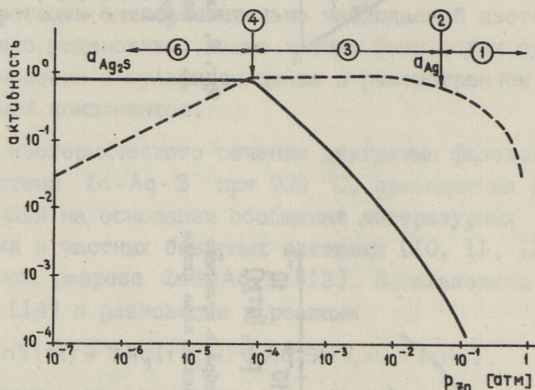


Фиг. 2. Схема изотермического сечения диаграммы фазового равновесия системы Zn-Ag-S при 800 °C.

- 1 - ZnS + (Ag - Zn) liq + (Ag - Zn)_s
- 2 - ZnS + (Ag - Zn) liq + (Ag - Zn)_s
- 3 - ZnS + (Ag - Zn)_s
- 4 - ZnS + (Ag - Zn)_s + расплав на основе Ag₂S
- 5 - (Ag - Zn)_s + расплав на основе Ag₂S
- 6 - ZnS + (Ag₂S) liq
- 7 - (Ag₂S) liq + S liq
- 8 - ZnS + (Ag₂S) liq + S liq
- 9 - ZnS + S liq

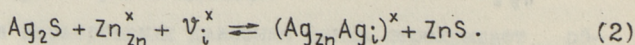
следует вывод о взаимосвязи между структурой диаграммы и изотермическим профилем растворимости: изменение формы существования примесного элемента в сопряженной фазе приводит к изменению вида функциональной зависимости между концентрацией серебра в кристаллах и давлением цинка.

Анализ кривой растворимости базировался на предположении, что примесь может распределяться в кристалле в тех формах, в которых она существует в равновесии с сульфидом цинка, а именно, в виде сульфида серебра и атомарного серебра. При справедливости этого предположения следовало ожидать симбатности в изменении с давлением цинка растворимости и активности указанных компонентов.^х Сопоставление этих зависимостей для 900 °С дано на фиг. 3.



Фиг. 3. Активности Ag_2S и Ag в равновесии с ZnS в зависимости от давления пара цинка при 900 °С (цифры в кружках обозначают области фазовых равновесий по фиг. 2).

В области равновесия сульфидных фаз растворимость максимальна и она, как и активность сульфида серебра, не изменяется при изменении давления даже в диапазоне трех порядков. Независимость растворимости серебра от давления цинка может быть объяснена при допущении, что доминирующей формой существования примеси в кристалле является в соответствующем диапазоне давлений сульфид серебра, квазихимическая реакция внедрения которого соответствует уравнению



^хМетодика расчета активностей аналогична описанной в [6]. Для вычисления активности серебра в области равновесия с металлическими сплавами использовались данные [12].

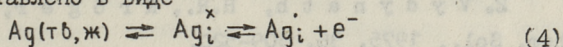
Аналогичное заключение о механизме внедрения при равновесии халькогенидных фаз было сделано как для Cu_2S в ZnS , Cu_2Se в ZnSe и CdSe , так и для Ag_2S в CdS в работах [2, 4, 5, 7].

При равновесии сульфида цинка с металлическими сплавами концентрация серебра в кристаллах резко снижается с увеличением давления цинка (фиг. 1). Одновременно при этом уменьшаются активности серебра и сульфида серебра. Изменение концентрации последнего в кристаллах может быть вычислено при допущении постоянства коэффициента активности по формуле

$$[(\text{Ag}_{\text{Zn}} \text{Ag}_i)^*] = K_2 a_{\text{Ag}_2\text{S}} = K_1 \cdot K_2 \frac{a_{\text{Ag}}^2}{p_{\text{Zn}}} = K_4 \frac{a_{\text{Ag}}^2}{p_{\text{Zn}}}, \quad (3)$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия реакций (1) и (2).

Поскольку активность серебра изменяется с увеличением давления цинка гораздо слабее, чем активность сульфида серебра (см. фиг. 3), можно полагать, что при высоких давлениях цинка основной вклад в величину растворимости вносит атомарное серебро. Уравнение внедрения ее в кристалл может быть представлено в виде



с константой равновесия $K_5 = \frac{[\text{Ag}_i^*]}{a_{\text{Ag}}}$. Аналогичные предположения используются в работах [6, 7, 2] для систем $\text{ZnS}-\text{Cu}$, $\text{CdSe}-\text{Cu}$ и $\text{CdS}-\text{Ag}$.

Следовательно, при равновесии с металлическими сплавами уравнение растворимости должно учитывать конкуренцию по крайней мере двух форм внедрения примеси:

$$[\text{Ag}]_{\text{tot}} = K_4 \frac{a_{\text{Ag}}^2}{p_{\text{Zn}}} + K_5 a_{\text{Ag}}, \quad (5)$$

где K_4 и K_5 — константы, вычисляемые из данных о растворимости в условиях, когда соответственно каждая из форм существования меди в кристалле становится преобладающей.

Константа K_4 должна быть существенно меньше, чем в системе $\text{ZnS}-\text{Cu}$, поскольку значения K_1 в этих системах отличаются: K_1 (в системе $\text{ZnS}-\text{Ag}$) $\ll K_1$ (в системе $\text{ZnS}-\text{Cu}$).

В то же время, если учесть результаты работы [15], то K_5 (в системе $ZnS \cdot Ag$) $\approx K_5$ (в системе $ZnS \cdot Cu$).

Вид уравнения (5) показывает, что вкладом однократно заряженного междоузельного серебра в величину растворимости можно без существенной ошибки пренебречь. Следовательно, концентрация нейтрального междоузельного серебра намного превышает концентрацию электронов. Это заключение хорошо согласуется с экспериментальными данными Крэгера [2], согласно которых концентрация электронов в системе $CdS \cdot Ag$ при высоких p_{Cd} по крайней мере на два порядка меньше концентрации серебра.

Анализ опытных данных показывает, что изотермическая зависимость растворимости серебра в ZnS согласуется по характеру с ожидаемой из уравнения (5).

Л и т е р а т у р а

1. Woodbury, H.H. J. Appl. Phys., 1964, 36, 2287-2293.
2. Vydynath, H.R., Kröger, F.A. J. Phys. Chem. Sol., 1975, 36, 509-520.
3. Gleize, A., Cabane-Brouty, F. J. of Solid State Chem., 1975, 14, 1-7.
4. Х а р и ф Я.Л., Вишняков А.Ф. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1975, т. II, № 7, с. 1202-1205.
5. Х а р и ф Я.Л., Вишняков А.В. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1975, т. II, № 7, с. 1206-1210.
6. Х а р и ф Я.Л., Вишняков А.В. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1976, т. 12, № 8, с. 1361-1363.
7. Л о т т К.П., Вишняков А.В., Раукас М.М. Ж. неорганической химии, 1981, т. 26, № 7, 1894-1899. Четвертая всесоюзная конференция по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. Тезисы докладов. М., 1979.

8. Вишняков А.В., Иофис Б.Г. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1974, т. 10, № 7, 1184-1186.

9. Rubeska, J., Sulsek, Z., Moldan, B. Anal. Chim. Acta, 1967, v. 37, 27-32.

10. Абрикосов Н.Х. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М., Наука, 1975.

11. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Металлургиздат, 1962.

12. Hultgren, R.A.O. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. Ohio, 1973.

13. Справочник металлурга по цветным металлам, т. II, Металлургиздат, М., 1947, с. 50.

14. Mills, K.C. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. London, Butterworths, 1974.

15. Aven, M., Woodbury, H.H. Appl. Phys. Letters, 1962, v. 1, N 3, 53-54.

K. Lott, A. Vishnyakov, M. Raukas, J. Varvas

Structure of the Phase Diagram Zn - Ag - S
and Solubility of Argent in ZnS

Summary

The solubility of argent in ZnS was determined as a function of Zn vapor pressure at 900 °C.

The results are interpreted by taking into account the phase diagram and data of the activities of the components existing in equilibrium with ZnS crystals.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНЫХ МАСС
ДЫРОК В ГЕРМАНИИ

1. Понятие эффективной массы оказалось плодотворным при изучении полупроводников (см. например, [1]). Приближение эффективной массы позволяет просто и удобно описать состояния электронов и дырок вблизи краев энергетических зон не только в идеальном кристалле, но и в возмущенном поле кристалла. Понятие эффективной массы строго применимо только при изотропной параболической зоне. Однако оно оказывается полезным в некоторых случаях и для неквадратичного анизотропного закона дисперсии.

Особенно сложная ситуация наблюдается в дырочном германии, поскольку его валентная зона состоит из зон тяжелых и легких дырок, а также спин-орбитально отщепленной зоны. По расчетам [2, 3] зона тяжелых дырок квадратична, зона легких дырок неквадратична при малых значениях волнового вектора $\vec{k}$ и асимптотично приближается к квадратичной при возрастании k , а отщепленная зона квадратична при малых k и почти квадратична при больших k . При этом зоны тяжелых и легких дырок анизотропны. Часто усреднением по углам вводятся скалярные эффективные массы тяжелых (m_h) и легких (m_l) дырок. (Отщепленная зона при вычислении эффективной массы не учитывается) Согласно данным циклотронного резонанса на чистых образцах германия при гелиевых температурах [4] эффективные массы в зонах тяжелых и легких дырок вблизи точки вырождения в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ равны соответственно 0,284 m , 0,376 m , 0,352 m и 0,0438 m , 0,0426 m , 0,0430 m (m — масса свободного электрона). Приводимые в литературе значения скалярных эффективных масс имеют большой разброс: для m_h от 0,28 m до 0,39 m для m_l от 0,04 m до 0,044 m [5–12].

При сильном легировании при учете взаимодействия носителей заряда с примесями понятие эффективной массы теряет обычный смысл [1]. Можно, однако, вводить эффективную массу проводимости (m_c), эффективную массу плотности состояния (m_d) и т.д., т.е. величины, через которые выражаются различные измеряемые эффекты. В сильно легированном германии р-типа m_c определена оптическими методами несколькими исследователями. Получены разные значения, но, в общем, они превышают данные циклотронного резонанса. При концентрации акцепторов (N), равной $1,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ по спектрам отражения и поглощения инфракрасного излучения [8], по минимуму коэффициента отражения [9] и по частоте плазменного резонанса [10] эффективная масса проводимости равна $0,50 m$, $0,24 m$ и $0,41 m$, соответственно. Вычисленная по коэффициенту термоэдс эффективная масса [11] больше $0,5 m$ при $N = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и продолжает расти при повышении концентрации. В работе [12] проанализированы данные инфракрасных спектров отражения и контактных измерений с учетом сложной структуры валентной зоны германия при концентрации дырок от 10^{16} до 10^{20} см^{-3} . Анализ проведен непоследовательно: при $N = 10^{16} \dots 10^{18} \text{ см}^{-3}$ m_h и m_l считались равными соответствующим циклотронным массам и только при $N = 10^{19} \dots 10^{20} \text{ см}^{-3}$ m_l (и тем самым m_c) считалась изменяющейся. При $N = 1,7 \cdot 10^{19}$ и $1,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ m_l равна $(0,61 \pm 0,30) m$ и $(0,70 \pm 0,17) m$, а m_c $0,5 m$ и $0,55 m$, соответственно (m_h считалась равной $0,33 m$).

На основе сказанного можно заключить: приводимые в литературе численные значения эффективных масс дырок разные, иногда даже противоречивые, а концентрационные зависимости в широком интервале концентрации акцепторов вообще отсутствуют. Однако при теоретических расчетах и интерпретации экспериментальных данных надо знать эти величины и зависимости. Например, в микроэлектронике широко применяются разнообразные эпитаксиальные структуры. В этих структурах разные области могут иметь сильно различающиеся степени легирования, а в переходных слоях происходит плавное изменение концентрации носителей заряда. Таким образом, при расчете режима работы электронных приборов на основе этих структур, при вычислении их оптических и электрических параметров надо знать точные значения и концентрационные за-

зависимости эффективных масс. Поэтому в данной работе на основе сравнения теоретических и экспериментальных зависимостей проводимости от концентрации акцепторов делается попытка оценить величину эффективной массы тяжелых дырок и найти концентрационную зависимость эффективной массы легких дырок и эффективной массы проводимости в широком интервале концентрации акцепторов. Вычисление проведено на основе общепринятой модели: электропроводимость обусловлена легкими и тяжелыми дырками, учтены три механизма рассеяния частиц — на ионизированных примесях, на акустических и оптических колебаниях кристаллической решетки.

2. Решение кинетического уравнения Больцмана для свободных носителей заряда в полупроводнике дает следующее выражение для электропроводимости материала [13]:

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{N_v e^2}{m^*} \int_0^\infty \tau(kT\chi) \frac{\exp(\chi + \chi_f)}{[\exp(\chi + \chi_f) + 1]^2} \chi^{\frac{3}{2}} d\chi, \quad (1)$$

где m^* — эффективная масса ($m^* = m_l$ для легких дырок и $m^* = m_h$ для тяжелых),

e — заряд электрона,

k — постоянная Больцмана,

T — абсолютная температура,

ε — энергия носителей заряда,

$$\chi = \frac{\varepsilon}{kT},$$

$\tau(\varepsilon)$ — время релаксации,

N_v — эффективная концентрация носителей заряда в валентной зоне, определяемая по формуле

$$N_v = 4\pi \left(\frac{2m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (2)$$

h — постоянная Планка.

Величина χ_f в выражении (1) задает положение уровня Ферми от дна зоны проводимости в единицах kT . В случае дырочного полупроводника

$$\chi_f = \chi_g + \chi'_f \equiv \frac{\varepsilon_g + \varepsilon_f}{kT}, \quad (3)$$

где ε_g — ширина запрещенной зоны,

ε_f — энергия Ферми, отсчитанная от дна зоны проводимости.

По формуле (I) вычисляется проводимость, обусловленная как легкими (σ_l), так и тяжелыми (σ_h) дырками. Тогда для проводимости материала можно записать:

$$\sigma = \sigma_l + \sigma_h. \quad (4)$$

При определении времени релаксации носителей заряда в данной работе учитывались три механизма рассеяния частиц: на ионизированных примесях (соответствующее время релаксации τ_i), на акустических (τ_a) и оптических (τ_o) колебаниях кристаллической решетки. Результирующее время релаксации определялось по [I4]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_o}. \quad (5)$$

Время релаксации τ_i вычислялось по формуле [I4, I5]

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{\pi e^4 N}{\epsilon_0^2 (2m^*)^{\frac{1}{2}} (kTx)^{\frac{3}{2}}} \left[\ln(b+1) - \frac{b}{b+1} \right], \quad (6)$$

где

$$b = \frac{\epsilon_0 h}{e^2} \left(\frac{2kT}{m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{x}{F_{-\frac{1}{2}}(-x_f)}, \quad (7)$$

$$F_{-\frac{1}{2}}(-x_f) = \int_0^\infty \frac{x^{-\frac{1}{2}} dx}{\exp(x+x_f)+1}, \quad (8)$$

ϵ_0 - электрическая проницаемость беспримесного германия,

N - концентрация акцепторов (при комнатной температуре все акцепторы практически ионизированы [I5], а концентрация донорных примесей берется равной 0).

Времена релаксации τ_a и τ_o вычислялись по формулам [I4, I6]:

$$\tau_a = 6,9 \cdot 10^{-9} T^{-\frac{3}{2}} x^{-\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

$$\frac{1}{\tau_o} = \frac{1,9}{\tau_a} \cdot \frac{\xi}{\exp \xi - 1} \begin{cases} \left(1 + \frac{\xi}{x}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(1 - \frac{\xi}{x}\right)^{\frac{1}{2}} \exp \xi & \text{при } x > \xi, \\ \left(1 + \frac{\xi}{x}\right)^{\frac{1}{2}} & \text{при } x \leq \xi, \end{cases} \quad (10)$$

где $\xi = \frac{430}{T}$.

Для определения энергии Ферми мы воспользовались уравнением электронейтральности дырочного полупроводника, которое при малых концентрациях акцепторов имеет вид [17]

$$N_V F_{\frac{1}{2}}(-x_f) - N_C F_{\frac{1}{2}}(x'_f) = \frac{N}{1 + 2 \exp(x_A - x_f)}, \quad (II)$$

где N_C — эффективная концентрация электронов в зоне проводимости, определяемая формулой (2),

$$x_A = \frac{\varepsilon_A}{kT},$$

ε_A — энергия акцепторного уровня, отсчитанная от потолка валентной зоны.

При больших концентрациях, когда акцепторная зона сливается в одну зону с валентной зоной [15], соответствующее уравнение имеет вид

$$N_V F_{\frac{1}{2}}(-x_f) = N. \quad (I2)$$

Переход от уравнения (II) к уравнению (I2) происходит при таком значении концентрации акцепторов, при котором оба уравнения дадут для энергии Ферми одинаковые значения.

В случае определения уровня Ферми по уравнениям (II) и (I2) эффективная концентрация дырок в валентной зоне N_V вычисляется по формуле (2), где вместо эффективной массы m^* применяется т.н. эффективная масса плотности состояний m_d [1]:

$$m_d^{\frac{3}{2}} = m_l^{\frac{3}{2}} + m_h^{\frac{3}{2}}. \quad (I3)$$

Обычно в литературе рассматриваются частные случаи вырожденного и невырожденного полупроводников, что позволяет упрощать представленные здесь выражения. В нашем случае такой подход неприменим, поскольку рассматривается произвольная степень вырождения — концентрация носителей заряда изменяется в пределах от 10^{14} до 10^{20} см $^{-3}$.

3. На основе приведенных формул (I)...(I3) была составлена программа вычисления электропроводимости дырочного германия на электронно-вычислительной машине "Минск-32". Вычисления проводились в широком интервале концентрации акцепторов: от 10^{14} до 10^{20} см $^{-3}$. При этом были использованы

следующие значения постоянных параметров:

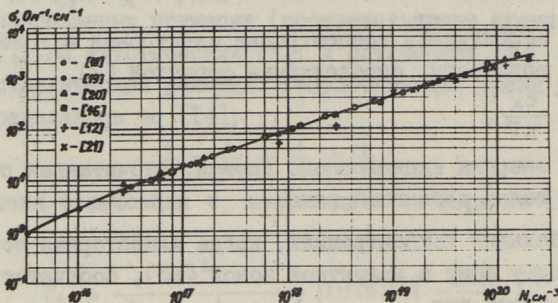
$$T = 300 \text{ K},$$

$$\varepsilon_g = 0,66 \text{ эВ}$$

$$\varepsilon_0 = 16,0$$

$$\varepsilon_A = 0,0108 \text{ эВ (для галлия),}$$

$$m_e = 0,55 m - \text{эффективная масса электронов в зоне проводимости.}$$

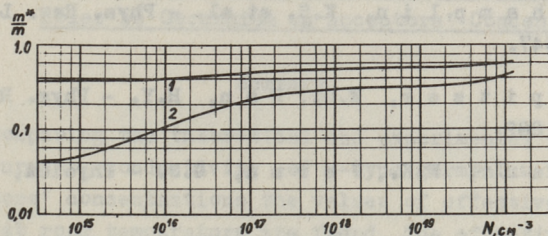


Фиг. 1. Электропроводимость германия в зависимости от концентрации акцепторов по литературным данным.

На фиг. I приведены экспериментальные значения электропроводимости дырочного германия по данным нескольких исследователей. Сплошной кривой показана усредненная зависимость электропроводимости от концентрации акцепторов, на основе которой проводились вычисления масс дырок.

Электропроводимость материала вычислялась при многих произвольно наперед заданных значениях эффективной массы как легких, так и тяжелых дырок. Полученные результаты сравнивались с экспериментальными данными электропроводимости дырочного германия. На основе этого сравнения определялись значения эффективных масс легких и тяжелых дырок, при которых вычисляемая электропроводимость точно совпадала с ее экспериментальным значением. Оказалось, что для $m_h > 0,37m$ ни при каких значениях эффективной массы легких дырок невозможно было получить экспериментальные значения электропроводимости германия при малых концентрациях акцепторов, а при $m_h \leq 0,34m$ соответствующее значение m_l намного превышало циклотронную массу легких дырок. Так как по литературным данным эффективная масса тяжелых дырок не должна зависеть от концентрации акцепторов, то

для нее выбрано постоянное значение $0,36m$ во всей области изменения концентраций акцепторов. Это значение определялось таким образом, что при малых концентрациях вычисляемая эффективная масса легких дырок точно совпадала бы с их циклотронной массой ($0,043m$). Зато эффективная масса легких дырок меняется с изменением концентрации акцепторов в германии.



Фиг. 2. Эффективная масса легких дырок (кривая 2) и эффективная масса плотности состояний (кривая 1) в зависимости от концентрации акцепторов в германии.

На фиг. 2 в логарифмическом масштабе представлены результаты вычислений. Эффективная масса легких дырок, и тем самым эффективная масса плотности состояний, определяемая по формуле (13), растут по определенному закону при увеличении концентрации акцепторов в германии. В сильно легированном германии эффективная масса легких дырок сравнима с эффективной массой тяжелых дырок (фиг. 2). Полученные результаты согласуются с большинством экспериментальных данных. Их можно использовать при расчете параметров структур с изменяющейся концентрацией носителей заряда, поскольку такие расчеты обычно проводятся применяя модель, использованную в настоящей работе.

Л и т е р а т у р а

1. Ц и д и л ь к о в с к и й И.М. Электроны и дырки в полупроводниках. Наука, М., 1972.
2. К а н е, Е.О. - J. Phys. Chem. Sol., 1956, 1, 82.
3. P o l l a k, F.H., C a r d o n a, M. - Phys. Rev., 1966, 142, 530, J. Phys. Chem. Sol., 1966, 27, 423.
4. D e x t e r, R.N., Z e i g e r, H.J., L a x, B. - Phys. Rev., 1956, 104, 637.

5. Bagguley, D.M., Stradling, R.A., Whitting, J.S. - Proc. Royal Soc., 1961, A 262, 340.
Bagguley, D.M., Stradling, R.A. - Proc. Phys. Soc., 1961, 78, 1078.

6. Conwell, E.M. - Phys. Rev. Lett., 1965, 15, 553.

7. Champlin, K.S. et al. - Phys. Rev. Lett., 1965, 14, 547.

8. Spitzer, W.G., Fan, H.Y. - Phys. Rev., 1957, 106, 882.

9. Gaur, N.K., Verma, G.S. - Physica, 1965, 31, 1489.

10. Gaur, N.K. - Physica, 1970, 48, 112.

11. Голикова О.А. ФТТ, 1964, 6, 2202.

12. Евдокимов В.М., Кухарский А.А., Субашиев В.К. ФТТ, 1971, 13, 2890.

13. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. Физматгиз, М.-Л., 1962.

14. Brown, D.M., Gray, R. - Phys. Rev., 1962, 127, 1593.

15. Фистуль В.И. Сильно легированные полупроводники. Наука, М., 1967.

16. Голикова О.А., Мойжес Б.Я., Орлов А.Г. ФТТ, 1962, 4, 3482.

17. Киреев П.С. Физика полупроводников. М., Высшая школа, 1969.

18. Sze, S.M., Irvin, J.C. - Sol.-St. Electron., 1968, 11, 599.

19. Appel, J., Gray, R. - Phys. Rev. 1962, 127, 1603.

20. Hadamovsky, H.-F. Halbleiterwerkstoffe. Leipzig, 1968.

21. Bernard, W., Roth, H., Straub, W.D. - Phys. Rev., 1963, 132, 33.

A. Paat, Ü. Uder

The Dependence of the Effective Masses of
Holes in Germanium on Acceptors' Concentration

Summary

Comparing the theoretical and experimental values of the current conductivity of p-type germanium for various acceptors' concentrations the values of effective masses of holes at room temperature are found. The effective mass of the heavy hole is constant 0,36m while the light one significantly rises as the impurity concentration is increased.

А.А. Гаврилов, Д.В. Данилов,
Г.А. Качурин, А.Л. Мере

К ВЫБОРУ КОНСТРУКЦИИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ Р-П ПЕРЕХОДОВ НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА ИНДИЯ

Одним из важных параметров, определяющих фоточувствительность р-п переходов, является отношение фототока в переходе к фототоку, максимально возможному при данных условиях освещения и квантовом выходе внутреннего фотоэффекта $\chi = 1$. Это отношение будем называть коэффициентом использования квантов⁺ η . Его величина зависит от толщины освещаемой и базовой областей, их электрофизических характеристик и длины волны λ регистрируемого излучения. В работе приведены расчетные зависимости коэффициента η от глубины залегания переходов и концентраций основных носителей тока в двух указанных областях для структур на основе InSb , которые могут оказаться полезными при создании фотоприемников. Приведены также аналогичные зависимости коэффициентов η_1 и η_2 , определяющих соответственно вклад в фототок легированной области структуры и области объемного заряда (ООЗ) совместно с базовой областью, причем $\eta = \eta_1 + \eta_2$.

Расчеты проводились для температуры структуры 77 К и двух длин волн — 3 и 5 мкм. При этом предполагался малый уровень инжекции неосновных носителей, отсутствие просветляющих слоев на поверхности фотоприемников и электрических полей в р и п областях. Переходы предполагались резкими с концентрацией основных носителей в легированном слое, значительно превышающей концентрацию основных носителей в базе.

⁺ Коэффициент использования квантов η связан с коэффициентом собирания носителей Q [1] соотношением $\eta = (1 - R) \chi Q$, где R — коэффициент отражения падающего излучения.

Предполагалось также, что электрическое поле полностью разделяет генерированные в ООЗ носители.

Вычисления величины η_1 проводились в соответствии с работой [2]. Для расчета же η_2 было получено следующее выражение:

$$\eta_2 = (1 - R_1)(1 - R_2)e^{-\alpha_1 d} \left[1 - \frac{e^{-\alpha_2 w}}{1 + \alpha_2 L_2} \right], \quad (I)$$

где R_1, R_2 — коэффициенты отражения от освещаемой области и границы р-п перехода,

α_1, α_2 — коэффициенты поглощения света в передней и базовой областях,

d — глубина залегания р-п перехода,

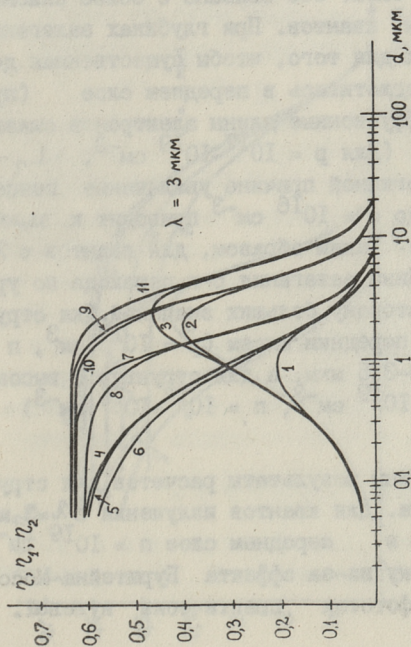
L_2 — диффузионная длина неосновных носителей в базе,

w — толщина ООЗ.

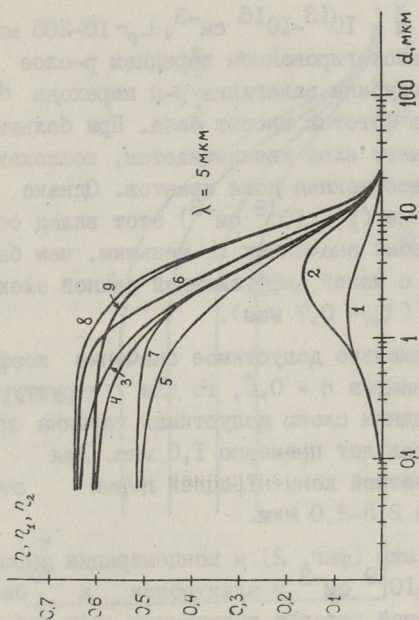
При выводе этого выражения было учтено, что толщина базовой области много больше диффузионной длины неосновных носителей и допущено, что скорость рекомбинации неосновных носителей на тыльном контакте стремится к бесконечности.

Необходимые для вычисления искомых зависимостей значения подвижности и времени жизни неосновных носителей в InSb были приняты в соответствии с результатами работ [3-7]. Данные по зависимости подвижности от концентрации примеси были усреднены. Коэффициенты диффузии рассчитывались по соотношению Эйнштейна. По значениям коэффициентов диффузии и времени жизни вычислялись диффузионные длины неосновных носителей. Скорость поверхностной рекомбинации принималась равной 10^4 см/с [8]. Оценка коэффициента отражения R_1 показала, что для области собственного поглощения $R_1 \sim 0,36$, что согласуется с экспериментальными данными [6]. Величины коэффициентов поглощения были выбраны в соответствии с данными работ [8-11]. Квантовый выход γ был принят равным 1.

Результаты расчетов для структур с базой электронного типа представлены на фиг. 1 и 2. Для квантов с длиной волны 3 мкм (фиг. 1) изменение концентрации электронов в базе в пределах $10^{13} - 10^{16}$ см $^{-3}$ мало влияет на величину η_2 . Это связано с большой диффузионной длиной дырок в $n\text{-InSb}$ по сравнению с величиной, обратной коэффициенту поглощения



Фиг. 1. Коэффициенты γ_1 (р: $1 \cdot 10^{19}$, $2 \cdot 10^{17}$, $3 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$) γ_2 (п: $4 \cdot 10^{13}$, $5 \cdot 10^{15}$, $6 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$) и η (р-п: $7 \cdot 10^{19}$ - 10^{13} , $8 \cdot 10^{19}$ - 10^{16} , $9 \cdot 10^{17}$ - 10^{13} , $10 \cdot 10^{17}$ - 10^{15} , $11 \cdot 10^{16}$ - 10^{14} см $^{-3}$) в зависимости от глубины залегания перехода для структур типа р-п.



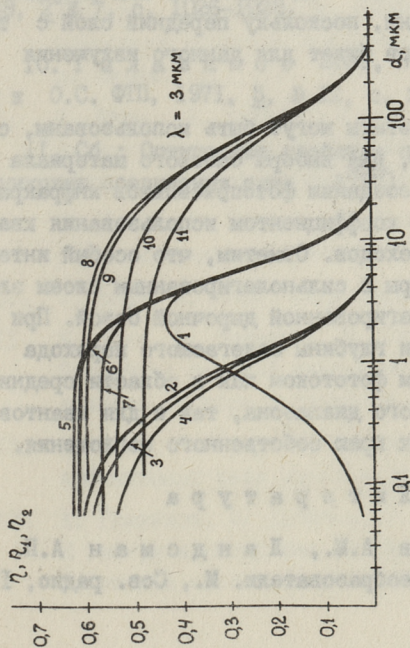
Фиг. 2. Коэффициенты γ_1 (р: $1 \cdot 10^{19}$, $2 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$), γ_2 (п: $3 \cdot 10^{13}$, $4 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$) и η (р-п: $6 \cdot 10^{19}$ - 10^{13} , $7 \cdot 10^{19}$ - 10^{16} , $8 \cdot 10^{17}$ - 10^{13} , $9 \cdot 10^{17}$ - 10^{15} см $^{-3}$) в зависимости от глубины залегания перехода для структур типа р-п.

квантов с $\lambda = 3$ мкм (для $p = 10^{13}-10^{16}$ см $^{-3}$, $L_p \sim 18-205$ мкм, а $\alpha^{-1} \sim 1,3$ мкм). При слаболегированном переднем р-слое ($p = 10^{16}-10^{17}$ см $^{-3}$) до глубины залегания р-п перехода $d \sim 1$ мкм основной вклад в фототок вносит база. При больших значениях d вклад переднего слоя увеличивается, поскольку в нем поглощается уже существенная доля квантов. Однако при его сильном легировании ($p = 10^{19}$ см $^{-3}$) этот вклад остается практически при любых значениях d меньшим, чем базового слоя, что связано с малой диффузионной длиной электронов при $p = 10^{19}$ см $^{-3}$ ($L_n \sim 0,7$ мкм).

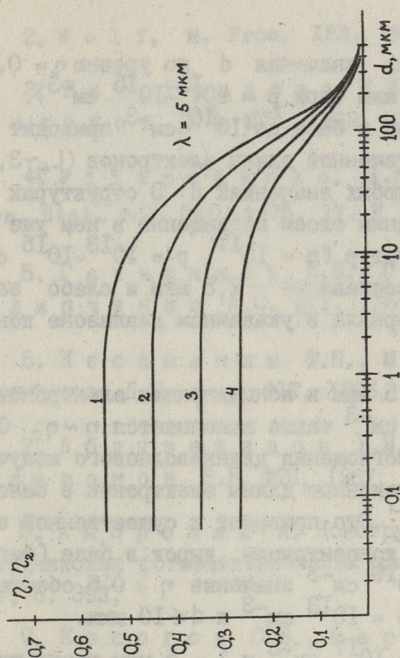
Если принять за минимально допустимое значение коэффициента использования квантов $\eta = 0,5$, то для структур с сильнолегированным передним слоем допустимая глубина залегания р-п перехода составляет примерно 1,0 мкм. Для структур с относительно низкой концентрацией дырок это значение увеличивается до 2,5-3,0 мкм.

Для квантов с $\lambda = 5$ мкм (фиг. 2) и концентрации дырок в переднем слое $p = 10^{17}-10^{19}$ см $^{-3}$ и электронов в базе $p = 10^{13}-10^{16}$ см $^{-3}$ основной вклад в величину η при любых значениях d обеспечивает база. Это связано с более слабым поглощением длинноволновых квантов. При глубинах залегания р-п перехода, достаточных для того, чтобы существенная доля падающего излучения поглотилась в переднем слое (при $d > \alpha^{-1}, \alpha^{-1} \sim 5,0$ мкм), диффузионные длины электронов оказываются меньше величины d (для $p = 10^{17}-10^{19}$ см $^{-3}$, $L_n \sim 0,7-2,4$ мкм). По аналогичной причине увеличение концентрации электронов в базе до $p = 10^{16}$ см $^{-3}$ приводит к заметному снижению значения η . Таким образом, для квантов с $\lambda = 5$ мкм максимальные глубины залегания р-п перехода по уровню $\eta = 0,5$ сдвигаются в сторону больших значений. Для структур со слаболегированным передним слоем ($p = 10^{17}$ см $^{-3}$, $p = 10^{13}-10^{15}$ см $^{-3}$) $d \sim 3,0-3,5$ мкм, а для структур с высокой концентрацией дырок ($p = 10^{19}$ см $^{-3}$, $p = 10^{13}-10^{16}$ см $^{-3}$) $d \sim 0,7-2,0$ мкм.

На фиг. 3 и 4 приведены результаты расчетов для структур с базой дырочного типа. Для квантов излучения с $\lambda = 3$ мкм и концентрации электронов в переднем слое $p = 10^{19}$ см $^{-3}$ (фиг. 3) $\eta \sim \eta_2$, поскольку из-за эффекта Бурштейна-Мосса вклад передней области в фототок практически нулевой.



Фиг. 3. Коэффициенты η_1 ($n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$), η_2 ($n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$), η_3 ($n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$), η_4 ($n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$) в зависимости от глубины залегания перехода для структур типа П-Р.
 $p: 2 \cdot 10^{13}, 3 \cdot 10^{14}, 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $p: 8 \cdot 10^{13}, 9 \cdot 10^{14}, 10 \cdot 10^{15}, 11 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и η (n -р: $5 \cdot 10^{17} - 10^{18}$, $8 \cdot 10^{17} - 10^{18}$, $7 \cdot 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в зависимости от глубины залегания перехода для структур типа П-Р.



Фиг. 4. Коэффициенты $\eta_1 \sim \eta_4$ ($n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $p: 1 \cdot 10^{13}, 2 \cdot 10^{14}, 3 \cdot 10^{15}, 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) в зависимости от глубины залегания перехода для структур типа П-Р.

В этом случае допустимые значения d по уровню $\eta = 0,5$ лежат в пределах $d \sim 7-20$ мкм (при $p = 10^{13}-10^{15} \text{ см}^{-3}$). Повышение концентрации дырок в базе до 10^{16} см^{-3} приводит при этом из-за низкой диффузионной длины электронов ($L_n \sim 3,6$ мкм) к значению $\eta < 0,5$ при любых значениях d . В структурах со слаболегированным передним слоем поглощение в нем уже существенно. Для таких структур ($n = 10^{17}$, $p = 10^{13}-10^{15} \text{ см}^{-3}$) допустимые значения d составляют $\sim 2,5$ мкм и слабо зависят от выбора базового материала в указанном диапазоне концентраций дырок.

Для квантов с $\lambda = 5$ мкм и концентрации электронов в переднем слое $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ также выполняется $\eta \sim \eta_2$. Однако за счет более слабого поглощения длинноволнового излучения в базовой области диффузионные длины электронов в базе уже сравнимы с величиной α_2^{-1} . Это приводит к существенной зависимости величины η от концентрации дырок в базе (фиг. 4). В частности, при $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ значение $\eta \geq 0,5$ обеспечивает только структура с $p = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $d \leq 10$ мкм.

Для структур с $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $\lambda = 5$ мкм результирующие кривые будут сходны, поскольку передний слой с такой концентрацией электронов будет для данного излучения еще "прозрачен" [9].

Приведенные результаты могут быть использованы, с учетом принятых допущений, для выбора базового материала и режимов легирования при создании фотоприемников инфракрасного диапазона с высоким коэффициентом использования квантов на основе InSb p-p переходов. Отметим, что особый интерес здесь вызывают структуры с сильнолегированным слоем электронного типа и слаболегированной дырочной базой. При относительной некритичности глубины залегаемого перехода они будут обладать большим фототоком как в области средних длин волн регистрируемого диапазона, так и для квантов с длиной волны, близкой к краю собственного поглощения.

Л и т е р а т у р а

И. Васильев А.М., Ландсман А.П. Полупроводниковые фотопреобразователи. М., Сов. радио, 1971, с. 246.

2. W o l f, M. Proc. IRE, 1960, 48, N 7, 1246-1263.

3. Виноградова К.И., Галаванов В.В.
Наследов Д.Н. ФТТ, 1962, 4, № 6, с. 1673-1674.

4. F i l i p s e n k o, A.S., B o l s h a k o v, L.P.
Phys. Stat. Sol. (B), 1976, 77, N 1, 53-58.

5. Галаванов В.В., Наследов Д.Н.,
Филиппченко А.С. ФТТ, 1964, 6, № 9, с. 2683-2688.

6. Кесаманлы Ф.П., Мальцев Ю.В., Наследов Д.Н. и др. ФТТ, 1966, 8, № 4, с. 1176-1181.

7. Абдувахидов Х.М., Волков А.С.,
Галаванов В.В. ФТП, 1967, I, № 6, с. 945-947.

8. Амброзьяк А. Конструкция и технология полупроводниковых фотоэлектрических приборов. М., Сов. радио, 1970, с. 392.

9. Косогов О.В., Марамзина М.А. ФТП, 1968, 2 № 7, с. 1026-1028.

10. Галаванов В.В., Новак И.И., Шевчук О.С. ФТП, 1971, 5, № 12, с. 2365-2369.

II. Сб.: Оптические свойства полупроводников (полупроводниковые соединения типа $A^{35}B^5$). М., Мир, 1970, с. 488.

A. Gavrilov, Y. Danilov, G. Katchurin, A. Mere

The Choice of the Construction of the
Photosensitive p-n Junctions on InSb

Summary

In this paper the results of calculation for the relation rate between the photocurrent and the maximum photocurrent in the certain conditions of lighting on the InSb p-n junction have been given. The changing parametres are the depth of the p-n junction and the concentration of the main current carriers in the lighting and base regions. The calculation has been done for two wavelengths ($\lambda = 3\mu\text{m}$ and $\lambda = 5\mu\text{m}$). The results have been given graphically.

С о д е р ж а н и е

I.	Я. Хийе, Э. Мелликов, Т. Варема, Н. Ильина Монозернистые слои на основе фотопроводящего сульфида кадмия.....	3
2.	Н. Ильина, Я. Хийе. Некоторые вопросы создания регулярных монозернистых слоев.....	13
3.	М. Алтосаар, В. Валдна. О причинах разброса параметров таблеточных фоторезисторов из се- ленида кадмия.....	19
4.	В. Валдна. О работе таблеточных фоторезисто- ров в кремнийорганической жидкости.....	27
5.	М. Крункс, Э. Мелликов, И. Карпенко. Образова- ние пленок CdS и $CdZnS$ при химической пуль- веризации растворов.....	35
6.	Л. Тюрн. Определение равновесия дефектов в ле- гированных бинарных полупроводниковых соедине- ниях.....	43
7.	Л. Тюрн. Замораживание высокотемпературного состояния дефектов в сильнолегированном селени- де кадмия.....	53
8.	К. Керм, А. Тиллинг, У. Антсов. Оптические и фотоэлектрические свойства пленок сульфида кадмия, химически осажденных пульверизацией..	59
9.	М. Ныгес, Ю. Варвас, Т. Нирк, У. Каллавус. Вы- сокотемпературное равновесие дефектов в $ZnSe:Jn$	67
10.	Т. Нирк, А. Эпик. Структура дефектов в $CdSe:Ag$	77
11.	К. Лотт, А. Вишняков, М. Раукас, Ю. Варвас. Структура фазовой диаграммы $Ag-Zn-S$ и раство- римость серебра в сульфиде цинка.....	87
12.	А. Паат, Ю. Удер. Концентрационная зависимость эффективных масс дырок в германии.....	95
13.	А. Гаврилов, Ю. Данилов, Г. Качурин, А. Мере. К выбору конструкции фоточувствительных $p-n$ переходов на основе антимонида индия.....	105

Ep. 6.7

Vorm nr. 11

Tallinna Polütehnik.

Instituut

Toimetised

515 1981

Eelmiste laenutuste arv:

A close-up photograph of a piece of aged, cream-colored paper. The paper features a grid of horizontal and vertical lines, creating a series of rectangular cells. A prominent diagonal fold or tear runs from the upper right towards the bottom left, dividing the grid. The paper has a slightly textured appearance and some minor discoloration consistent with age.

Цена 90 коп.