ISSN 0136-3549 0136-3581

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI

TOIMETISED

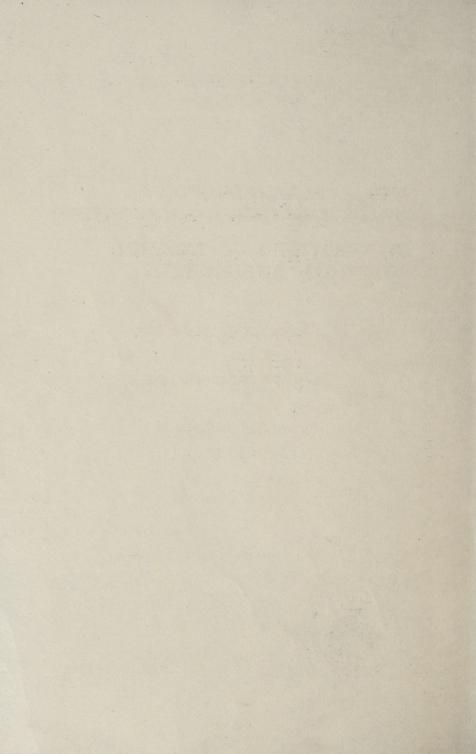
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

TRANSACTIONS OF TALLINN TECHNICAL UNIVERSITY

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫ X И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ



TALLINN 1988



659

ALUSTATUD 1937

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

TRANSACTIONS OF TALLINN TECHNICAL UNIVERSITY

УДК 621.3.048+546.621.51

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫ X И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Полупроводниковые материалы 1Х

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Труды ТПИ № 659

На русском языке

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ Полупроводниковые материалы 1X

Отв. редактор Э. Рейтер
Техн. редактор А. Андриевская
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 01.04.88
Подписано к печати 13.05.88
МВ-01386
Формат 80х90/16
Печ. л. 7,25+0,5 приложение
Уч.-изд. л. 6,2
Тираж 300
Зак. № 323
Цена 1 руб. 20 коп.
Таллинский политехнический институт,
200108, Таллин, Эхитаяте теэ, 5
Ротапринт ТПИ, 200006, Таллин, ул. Коскла, 2/9



TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED TPYHH TALIJUHCKOFO NOJUTEXHUYECKOFO UHCTUTYTA

УДК 539.216.2 Б.Л. Мейлер

МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ — АРСЕНИД ГАЛЛИЯ

Изучение межфазного взаимодействия в системе Ni-GdAs представляет двоякий интерес. Во-первых, чисто практический, так как никелевая металлизация к арсеницу галлия используется для создания омических контактов и барьеров Шоттки в силовых полупроводниковых приборах [I, 2]. Во-вторых, исследования взаимодействия в этой системе приводят к противоречивым результатам [2-7]. Различаются как сами образующиеся в контактном слое (КС) фазы, так и их стабильность, поведение при термообработках, ориентационные соотношения. Сравнение полученных результатов с предсказанными на основе анализа равновесных диаграмм состсяния Ni-GaAs [8] показывает, что они существенно различаются и, следовательно, процесс формирования КС происходит в условиях, весьма далеких от равновесных. Вместе с тем. процесса формирования, а также начальные условия, как вило, в работах не отражены. Особый интерес вызывает можность многих фаз изучаемой системы образовывать решетку совпадающих узлов (РСУ) с высокой плотностью узлов и малым несоответствием как друг с другом, так и с подложкой (табл. I).

Нами проведено систематическое электронно-микроскопическое изучение межфазного взаимодействия в системе Ni-GqAs как в процессе ее формирования, так и при термообработках.

Методика эксперимента

Слой никеля толщиной от 0,06 до 0,6 мкм химически осаждался на поверхность подложек GaAs ориентаций (001), (III) А и (III) В из целочного гидразин-сульфатного раствора

ಹ аблиц

		- 10 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 -		
ФA3Ы	吳	ОРИЕНТАЦИОННОЕ СООТНОШЕНИЕ	Σ_4/Σ_2	HECOOTBETCTBME, %
TO THE PERSON NAMED IN COLUMN TWO IS NOT THE PERSON NAMED IN COLUMN TW	0	CHAIR CONTRACTOR CONTR	igy igy igy	IS
Ni Ga - Ni	+	(001), (010) Nigall (001), (110) Ni	2/1	+14,4
	7	(001), (110) ±11,3° NiGa (001), (110) Ni	13/8	+ 4,1
	3	(001), (110) ±18,4° Ni Ga (001), (110) Ni	8/8	+3,3
	4	(001), (110) Niga II (001), (110) Ni	16/9 unu 25/16	+8,6 unu +2,4
	co	(001), (110) ±11,3° NiGa (001), (100) Ni	13/9	-1,8
	9	(001), (110) ±18,4° Ni Ga (001), (100) Ni	5/4	0,6-
Ni-GaAs	1	(001) (110) Ni II (001), (110) GaAs	4/6	-6,7
	00	(110),(111) Ni (111), (110) GaAs	2/1 0 2/2	+7,7
Niga - ga As	0	(001), (110) NiGa (001), (100) GaAs	. 2/6	+7,7
oto s resultante mude	10	(001) (110) Niga (001), (110) QaAs	4/1	+1,8
Ni Ga4-GaAs	11	Ni Ga4-GaAs 11 (111) (110) Ni Ga4 (111), (110) GaAs	6/4	-0,7
Ni Ga4-Ni Ga	12	NiGa4-NiGa 12 (001), ⟨110⟩ NiGa4 (001), ⟨110⟩ NiGa	1/9	-2,6

Примечания: І. Нумерация фаз в порядке написания. 2. Величина несоответствия положительна, если параметр РСУ со стороны первой фазы больше.

при температуре, близкой к кипению. Комплекс мер по подготовке подложек (отмывка, травление) обеспечивал чистоту и структурное совершенство поверхности и отсутствие на ней слоя нативного окисла толщиной выше I-I,5 нм, что было установлено анализом электронограмм на отражение (рис. I). Этот результат подтверждают и вольт-амперные характеристики полученных таким методом барьеров Шоттки [I].



Рис. 1.
Электронограмма на отражение от поверхности GdAs перед осаждением никеля.

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии готовились по разработанной нами методике [9] путем электрохимического удаления подложки и ионного травления КС.

Термсобработка проводилась в среде очищенного водорода при температурах 300-500 °C в течение 10-15 минут.

Результаты эксперимента

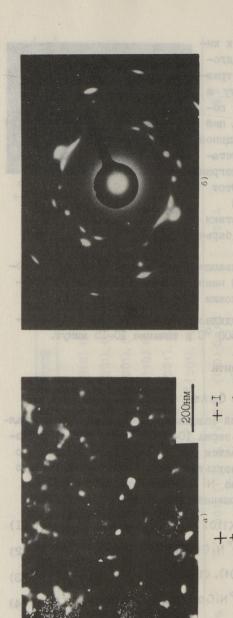
I. Поверхность (ООІ) GaAs.

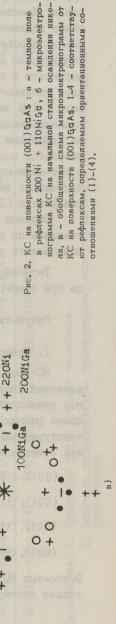
КС представляет собой сплошной, однородный поликристаллический слой с размером зерна IO-30 нм (рис. 2a). Межфазное взаимодействие начинается уже в процессе осаждения с самых ранних стадий, в результате чего КС содержит сильно текстурированную смесь фаз Ni и NiGo (рис. 2б) в следующих ориентационных соотношениях (рис. 2в):

$$(001)$$
, $(110) \pm (12-15)^{\circ}$ Ni Ga $\parallel (001)$, (100) Ni (2)

$$(001), \langle 110 \rangle \pm (12-15)^{\circ} \text{NiGa} \parallel (001), \langle 110 \rangle \text{Ni}$$
 (4)

В толстых КС, при удалении от границы раздела, сохраняется только соотношение [I].





После термообработки уже при температуре 300° C Ni полностью отсутствует, основной фазой в КС остается NiGq. Кроме нее присутствует NiGq. Фаза NiGq ориентирована в соответствии с (I), а решетка NiGq, ориентирована параллельно решетке NiGq (рис. 3a):

После такой термообработки КС является упорядоченным твердым раствором NiGq в NiGq в стадии предвыделения. На рис. Зб четко видны пластинкообразные антифазные домены размером около IO нм.

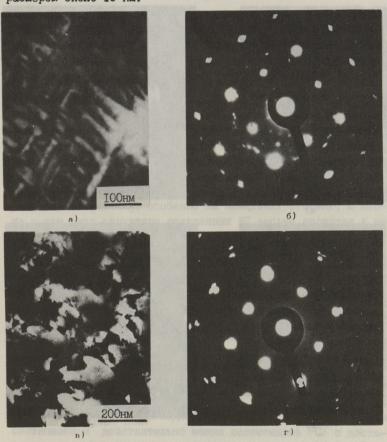


Рис. 3. КС на (001) GdAs после термообработки в водороде при: а,б - 300 °C, в,г - 500 °C.

При более высоких температурах распад приводит к образованию двухфазной смеси NiGg и NiGg $_4$ с теми же ориентационными соотношениями (5) (рис. 3, в, г).

2. Поверхность (III) Ga As.

На стадии осаждения межфазное взаимодействие, в осноном, не приводит к фазообразованию. КС, как на (III)A, так и на (III)B Gc As сформирован поликристаллическим никелем с сильной текстурой в соответствии с ориентационным соотношением

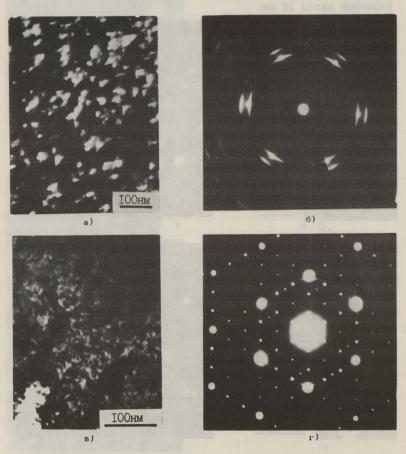


Рис. 4. КС на поверхности (Ш) GqAs. а,б — после осаждения, в,г — после термообработки при 300 $^{\circ}$ С.

причем кристаллики никеля повернуты друг относительно друга на 60° вокруг направления [III] GdAs (рис. 4a,б). На некоторых образцах обнаруживаются следы Ni Gd4.

Термообработка уже при 300 $^{\rm O}$ С приводит к исчезновению Ni, КС состоит из упорядоченного твердого раствора GqAs в NiGq (рис. 4,в,г). Соблюдается ориентационное соотношение:

Увеличение температуры термообработки выше 450 °С приводит к распаду твердого раствора и формированию двухфазной системы с тем же ориентационным соотношением (7). Более подробно поведение КС Ni-(III) Ga As при термообработке рассмотрено нами в [2, 7].

Обсуждение регультатов

Сравнение полученных нами результатов с имеющимися в литературе выявляет существенное отличие в фазообразовании в химически осажденных КС и, в первую очередь, отсутствие никелевых фаз, содержащих мышьяк. По-видимому, это связано с условиями осаждения, особенно на начальных стадиях, а также с тем, что структура осажденных КС весьма пористая и напоминает фрактальную [10].

Фазообразование, очевидно, происходит на самых ранних стадиях формирования КС и определяется, наряду с термодинамическими параметрами, состоянием поверхности подложки, подвижностью на ней (или в образующейся на ней стеклообразной мембране [II]) ацатомов, а также минимумом свободной граничной энергии образующихся зародышей. Минимальной энергией будут сбладать зародыши, образующие с подложной и с другими фазами РСУ с малым несоответствием и высокой плотностью узлов [I2]. Как показывает расчет по [I2] и непосредственное моделирование, один из примеров которого приведен на рис. 5, наблюдающимся фазам и ориентационным соотношениям действительно можно сопоставить РСУ с достаточно высокой плотностью узлов и малым несоответствием

(сравни (I) - (7) и табл. I). Наряду с этим, видимо, значительную роль играют и такие кинетические факторы, как минимальность необходимой перестройки имеющихся решеток, конку-

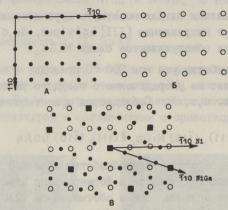


Рис. 5. Модели плоских сеток поверхности (001) NiGg (a), Ni(б), и их наложение, образующее решетку совпадающих уэлов с Σ_1/Σ_2 = 8/5 и углом $\Theta_{\rm K}$ = 18,4° (ориентационное соотношение 3 табл. 1) (в).

ренция между величиной нессответствия и плотностью совпадающих узлов, возможность компенсации возникающих механических напряжений и т.д. В случае приблизительного равенства вкладов всех факторов образующиеся фазы и ориентационные соотнюшения будут сосуществовать. Более подробно механизм фазообразования при межфазном взаимодействии будет рассмотрен отдельно.

Автор выражает искреннее признание И.Б. Мазо и М.И. Шульге за предоставленные образцы и помощь в работе, а также Н.К. Максимовой и Л.М. Красильниковой за полезное обсуждение.

Литература

- I. Ашкинази Г.А. и др. // Изв. АН ЭССР. Сер. Физ. Мат. — 1984. — Т. 33, № I. — С. 67—76.
- 2. Ашкинази Г.А., и др. // Технология пролупроводниковых приборов: Сборник. - Таллин, Валгус, 1982. -С. 195-199.
- 3. 0 g a w a M.//Thin solid films. 1980. Vol. 70.. P. 181-189.

- 4. Chen L.J., Hsieh Y.F. // Electron microscopy of materials. Ed. by W. Krakow E.A., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1984. Vol. 31. P. 165-170.
- 5. Lahav A., Eizenberg M., Komem Y. // J. Appl. Phys. - 1986. - Vol. 60, N 3. - P. 991-1001.
- 6. Божков В.Г. и др. // Электронная техника, сер. 2. Полупроводниковые приборы. 1978. № 7, /125/. С. 41—50.
 - 7. Мейлер Б.Л. // Поверхность, 1985. № 4. С. 62-67.
 - 8. Тестова Н.А. и др.// Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1986. — Т. 22, № II. — С. I78I—I785.
 - 9. Мейлер Б.Л. Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1987. № 652. С. 44-48.
 - IO. Messier R., Yehoda J.E. // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 58, N 10. P. 3739-3746.
 - 11. Walser R.W., Bene R.W. // Appl. Phys. Letters. 1976. Vol. 28. P. 624.
 - I2. Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А. Структурные превращения в тонких пленках. — М.: Металлургия, 1982.

<u>Interfacial Reactions and Orientation Relationships</u> in the Nickel - Gallium Arsenide System

Abstract

Transmission electron microscopy techniques have been used to study the interfacial reaction of chemically deposited thin nickel film with the (001) and (111) GaAs substrates, and the formation and structure of resulted contact layers.

At the deposition temperature the highly textured layer of NiGa and Ni microcrystals is formed on (001) GaAs substrate. On the (111) GaAs the deposited layer consists of textured Ni microcrystals only.

Under heat treatment at about 300 °C the contact layers are transformed to superstructured solid solution of NiGa₄ in NiGa and GaAs in NiGa₄ on (OO1) and (111) GaAs substrates respectively. At temperatures higher than 450 °C the solid solutions are decomposed to separate faces.

The observed preferred orientation relationships are discussed from the viewpoint of the coincident site lattice theory.

B. Meiler

Faasidevahelised reaktsioonid ja orientatsioonilised vahekorrad susteemis Ni - GaAs

Kokkuvõte

Kaesolevas toos uuriti elektronmikroskoopiliste meetoditega kontaktkihi tekkimist ja struktuuri õhukese niklikihi keemilisel sadestamisel GaAs (OO1) ja (111) pindadele. Pärast keemilist sadestamist ning termotöötlust uuriti faasidevahelisi reaktsioone.

Naidati, et interaktsioon algab pinnal (001) juba sadestamise temperatuuril ja kutsub esile tekstureeritud kihi Ni + NiGa tekkimise. Kontaktkiht pinnal (111) koosneb ainult tugevalt tekstureeritud niklist.

Termotootlusel ule 300 °C tekib esialgu korrastatud tahke lahus NiGa₄ NiGa-s GaAs pinnal (001) ja GaAs NiGa₄-s GaAs pinnal (111).

Temperatuuridel üle 400-450 °C tahke lanus laguneb samasuguse koostisega kahefaasiliseks süsteemiks.

Untivate võresõlmede teooria baasil maarati ja selgitati avastatud orientatsioonilisi vahekordi. TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
TPYJH TAJJUHGKOFO NOJUTEXHUYECKOFO UKCTUTYTA

УДК 621.382.002/088.8/

Б.Л. Мейлер

МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Обычно в практике металлографического исследования полупроводников для изучения распределения дефектов по глубине используется послойное полирующее травление с последующим селективным травлением для выявления дефектов.

При необходимости изучить распределение на больших глубинах, например, в структурах для силовых полупроводниковых приборов (СПП) у которых толщина слоев составляет 100 -200 мкм, такой метод весьма трудоемок и не дает короших результатов, так как получить полированную поверхность на плоскости (III) A Go As чаще всего не удается. В [I] нами был предложен и опробован метод электрохимического травления, который позволял легко производить как полирующее, так и селективное травление. Интенсивное использование этого метода в течение нескольких лет при исследовании арсенидгаллиевых структур для СПП показало его преимущества и выявило ряд новых достоинств и особенностей, существенно расширяющих возможности его применения. Ниже достаточно подробно излагаются принципы, реализации и возможности применения метода электрохимического травления для металлографического анализа арсенидгаллиевых структур.

Метод основан на электрохимическом растворении полупроводникового образца, включенного в цепь в качестве анода,
при пропускании через электролитическую ячейку тока. Электролитом служит водный раствор щелочи: мы использовали преимущественно водный раствор КОН с концентрацией 5-10 %. Травление в большинстве случаев проводилось на установке электролитического травления металлографических шлифов "Elipovist"
фирмы "Carl Zeiss, Jeno". Эта установка (рис. I) состоит
из ячейки, анодом которой служит образец 5, а катод I вы-

полнен из нержавеющей стали и снабжен окном 2 для наблюдения за процессом травления в микроскоп. Образец прижимается анодным контактом 6 к уплотняющей диафрагме 4. Между анодом и катодом при помощи насоса с регулируемой скоростью прокачивается электролит 3. Площадь анода ограничена диафрагмой и составляет 0,28 см². Напряжение на ячейке можно плавно регулировать в пределах от 0 до 60 В и пропускать через нее ток до I А.

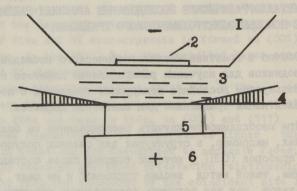


Рис. 1. Схема электролитической ячейки. 1 - катод, 2 - окно, 3 - электролит, 4 - уплотнительная диафрагма, 5 - образец, 6 - анодный прижим.

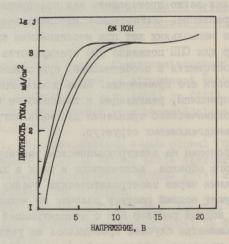


Рис. 2. Типичные вольт-амперные характеристики электролитической ячейки.

Для вскрытия больших площадей (до I-2 см²) границ раздела использовалась другая ячейка, в которой электролит перемешивался магнитной мешалкой, а образец наклеивался воском на металлическую пластинку, которая защищалась воском так, что в контакте с электролитом оставалось только незащищенное окно на образце. Катодом служила пластинка нержавеющей стали.

На рис. 2 приведены типичные вольт—амперные характеристики (ВАХ) ячейки для разных образцов GaAs Оказалось, что ВАХ мело зависят от типа и концентрации легирующей примеси (Zn,Sn,Te, IO¹⁷—IO²⁰ см⁻³) за исключением начального участка, определяемого ЭДС системы GaAs—катод (нержавеющая сталь) и, возможно, контактными явлениями. В области тока насыщения скорость травления не зависит от приложенного напряжения и определяется типом проводимости и, в основном, уровнем легирования. При этом получается зеркально полированная поверхность независимо от ориентации травящейся поверхности: (001), (IIO), (III)A, (III)B.

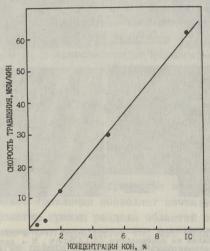


Рис. 3. Зависимость скорости травления поверхности
(Ш) В арсенида галлия, легированного цинком до 10 см от концентрации электролита. Травление в области тока насыщения.

На рис. З приведена зависимость скорости травления поверхности (III)В GaAs, легированного Zn до $I \cdot I0^{20}$ см $^{-3}$ от концентрации КОН в электролите (при травлении в области то-

ка насыщения). Эта скорость практически не зависит от глубины травления и сохраняется постоянной при травлении на глубину сотен микрометров.

В области подъема ВАХ скорость травления ограничена кинетикой процессов на поверхности, поэтому она структурно чувствительна. В этой области ВАХ выявляются ростовые дислокации, дефекты упаковки, полосы примесной неоднородности, линии скольжения, включения второй фазы, следы обработки и т.д. На рис. 4 приведены некоторые примеры выявленных дефектов. Следует отметить, что в тех случаях, когда дефекты выявляются, четкость картин не хуже, а обычно лучше, чем при использовании стандартного травителя АВ [2].

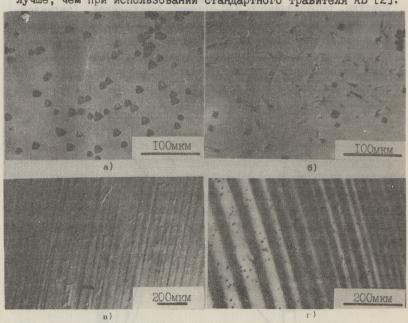


Рис. 4. Дефекты, выявленные электрохимическим травлением:

а — дислокации на поверхности (Ш) А GqAs, б — дислокации на
поверхности (001) GqAs, легированного теллуром, в — полосы
примесной неоднородности и дислокации на поверхности (001) GqAs,
легированного цинком и вырашенного в направлении [Ш], г —
полосы примесной неоднородности на поверхности (Ш) А GqAs,
легированного оловом.

Лучше всего дефекты выявляются на поверхности (III) А (рис. 4a). На поверхности (00I) удалось выявить дислокации и полосы примесной неоднородности (рис. 4б,в). На (III) В хорошо выявляются дефекты обработки поверхности, но не выявляются ростовые дислокации. На некоторых образцах, особенно п-типа, картина травления маскируется налетами и ямками травления, видимо, не связанными с кристаллографическими дефектами, и для таких образцов необходима определенная осторожность в интерпретации картин травления.

Как показал опыт применения методики, послойный металлографический анализ можно проводить для образцов с уровнем легирования не ниже $5\cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. На менее легированных образцах, особенно п-типа, возможно образование налетов и неконтролируемого травления, затрудняющего получение полированной поверхности. Однако селективное травление возможно вплоть до концентраций 10^{14} см $^{-3}$.

Травление рекомендуется проводить при комнатной температуре в 5-10 % водном растворе КОН при напряжении 2-4 В для селективного травления и 12-14 В для полирующего. На участке перехода селективного травления в полирующее (при напряжении 5-10 В, в зависимости от образца) возможно образование плотных налетов, препятствующих травлению.

Как было установлено, скорость травления резко уменьшается при снижении уровня легирования и падает почти до нуля при концентрации донорной примеси ниже $1-5 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ и акцепторной примеси ниже $0.5-1\cdot10^{15}$ см $^{-3}$. Таким при травлении структуры с резким изменением уровня или типа легирования травление останавливается практически на границе, воспроизводя все ее геометрические изменения. электрохимическое травление позволяет почти без искажений вскрыть морфологию границ раздела областей с разным уровнем легирования и р-п переходов. То, что искажения, вносимые в морфологию поверхности слаболегированного слоя стравливании сильнолегированного слоя минимальны, полтверждается непосредственным контролем через металлографический микроскоп за слоем в процессе травления. На рис. 5 приведены в качестве примера морфология р-п перехода, полученного диффузией цинка в подложку п-типа в неудачных технологических условиях, не обеспечивающих плоского диффузионного





Рис. 5. Морфология границ раздела, вскрытых электрохимическим травлением:

а - р-п переход, диффузия Zn в п- G□AS, б - граница раздела п -п , жилкофазная эпитаксия.

фронта, и металлургической границы эпитаксиального п слоя, выращенного жидкофазной эпитаксией на \sqcap^+ подложке. Травление следует проводить со стороны сильнолегированного слоя. Этот метод оказался очень полезным при изучении начальных стадий жидкофазной эпитаксии $\mathsf{G} \cup \mathsf{A} \mathsf{S}$ и совершенства границ раздела и $\mathsf{p} - \sqcap$ переходов эпитаксиальных структур для СШ [3, 4].

Весьма удобным для экспрессного определения типа проводимости и толщины слоев структур Gaas оказался метод электрохимического окрашивания. При малом напряжении на образце происходит не только селективное травление дефектных областей, но и анодное окисление областей р-типа.

Образец в виде скола исследуемой структуры длиной 5—10 мм зажимается заточенным пинцетом, соединенным с анодной клеммой источника тока, за края сколотых поверхностей и опускается в электролит так, чтобы концы пинцета электролита не касались. В качестве катода используется пластинка нержавеющей стали, электролит 5—10 % раствор КОН в воде. Через ячейку пропускается ток плотностью 100—200 мА/см² при напряжении 2—4 В. Никаких особых требований к чистоте и качеству скола не предъявляется, лишь бы он был пригоден для измерения под микроскопом. Время окрашивания 10—60 секунд определяется визуально, при необходимости процесс можно повторять. При указанных режимах на областях дырочного ти-

па проводимости вырастает пленка анодного окисла от почти черного и темнокоричневого для $p^+/10^{19}$ – 10^{20} см $^{-3}$ (до желтого для p^0 / 10^{13} – 10^{16} см $^{-3}$) цвета. Области п-типа с относительно низким уровнем легирования ($n < 10^{18}$ см $^{-3}$) не окрашиваются и не изменяются. Области n^+ типа ($n > 10^{18}$ см $^{-3}$) покрываются матовым черным налетом, иногда островковым. Кроме того, за счет селективного травления по структурным дефектам на границе эпитаксиальных слоев образуется канавка. Из-за кинетических ограничений травление идет только по дефектным местам, причем скорость его мала и легко регулируется напряжением на ячейке, поэтому травление лицевой и тыльной стороны образца практически не происходит и их защита не требуется.

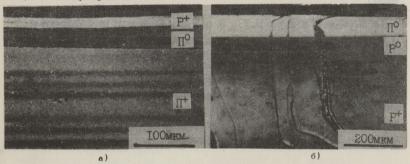


Рис. 6. Электрохимическое окрашивание сколов: $a - \pi_+ - \pi_0^- - p_0^-$ структура, жидкофазная эпитаксия, $6 - p_0^- - p_0^-$ структура, жидкофазная эпитаксия.

На рис. 6 приведены примеры сколов, различных структур, окрашенных электрохимическим способом. Одновременно с выявлением слоев разного типа и уровня легирования, метод выявляет на сколе и полосы примесной неоднородности (рис.6).

Сравнение метода электрохимического окрашивания с методом химического декорирования $AgN0_3$ [5] показало, что толщина слоев, измеренных обоими методами, совпает с точностью до ошибки измерений (I-2 мкм), причем границы $n-n^0$ выявляются лучше химическим декорированием, а $p-p^0$ – электрохимическим.

Таким образом, описанные электрохимические методы дают очень простой и удобный способ металлографического анализа полупроводниковых структур, особенно сильнолегированных, арсенида галлия.

Литература

- Здектрохимическое травление и его применение для исследования гомоэпитаксиальных структур большой площади / Силовые полупроводниковые приборы / В.В. Голосов, Л.Я. Золотаревский, А.М. Корниенко, Б.Л. Мейер, И.А. Оренштейн, М.А. Тагасаар. Таллин: Валгус, 1981. С. 102-109.
- 2. Abrahams M.S., Buiocchi C.J. // J. Appl. Phys. - 1965. - Vol. 36. - P. 2855.
- 3. Апкинази Г.А., Золотаревская О.Е., Мазо Л.Д., Мейлер Б.Л., Падьюс А.Л. // Изв. АН ЭССР. Сер. Физика. Математика. — 1988.—№ 2 (в пе чати).
- 4. Мейлер Б.Л., Золотаревский Л.Я., Оренштейн И.А., Паат А.А. // Изв. АН ЭССР. Сер. Физика. Математика. — 1988. — № 3 (в печати).
- 5. Распределение примесей в арсенидгаллиевых структурах большой площади, выращенных методом жидкофазной эпитаксии / Л.Я. Золотаревский и др. // У Всесоюзное совещание секции "Полупроводниковые гетероструктуры": Материалы докладов. Таллин, 1979. С. 66—73.

B. Meiler

Metallographic Study of GaAs by Electrochemical Etching

Abstract

An electrochemical method for metallographic etching of GaAs has been developed.

The method provides a possibility of selective or polishing etching and reveals the morphology of the interfaces between layers of different type and (or) impurity concentration.

Under certain conditions it is possible to delineate the layers of the structure cross-sections with different types of conductivity.

As an example the application of the method on GaAs power device structures is described.

GaAs metallograafiline uurimine elektrokeemilise soovitamise abil

Kokkuvõte

Artiklis on kirjeldatud GaAs elektrokeemilise sõõ vitamise meetodit KOH lahuses, mis võimaldab poleerivalt või selektiivselt sõõvitada ja samuti esile tuua erinevate legeerimistüüpide või -astmetega alade eralduspiire. On toodud ülalnimetatud meetodi kirjeldus juhtivustüübi ja kile paksuse määramiseks murdepindade värvimise abil.

Meetodi kasutamist demonstreeriti GaAs jõupooljuhtseadiste struktuuridel. TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
TPYJLI TAJJUHCKOFO NOJUTEXHUYECKOFO UHCTUTYTA

УДК 621 315.592

Ю.И. Крусток, Т.Э. Пийбе

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ УШИРЕНИЕ ПОЛОС КРАЕВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИЛА КАДМИЯ

Краевое излучение (КИ) сульфида кадмия в области низких температур (~ 4 К) состоит из двух серий эквидистантных полос, разделенных энергией LO-фонона. Установлено, что коротковолновая серия соответствует захвату свободного электрона на акцепторный уровень, а длинноволновая серия обусловлена донорно-акцепторным механизмом излучательной рекомбинации. При температурах $T \geqslant 80$ К в спектрах можно наблюдать только коротковолновую серию [I-4].

Известно, что при введении в CdS примесей донорного типа, например Ct, форма КИ резко изменяется: исчезает карактерная для нелегированного сульфида кадмия колебательная структура КИ и отдельные полосы сливаются, образуя широкую бесструктурную полосу [2, 3]. В работе [3] такое поведение объясняется увеличением вероятности донорно-акцепторных переходов, т.е. проявлением при относительно высоких температурах и длинноволновой серии КИ. Однако при этом не должно наблюдаться изменений на коротковолновом краю КИ с ростом концентрации доноров, что противоречит нашим экспериментальным данным.

В настоящей работе показано, что наблюдаемые изменения в форме КИ вызваны концентрационным уширением отдельных полос коротковолновой серии КИ.

Образцы приготовили из порошкообразного сульфида кадмия, предварительно легированного серебром. Легирование клором проводили из фазы $CdCl_2$ с последующей термообработкой при T=II20 К под собственным давлением паров компонентов и "мгновенным" охлаждением. КИ возбуждали линией 365 нм ртутной лампы ДРШ-250 и измеряли при 77 К с помощью монохроматора SPM-2 и $\Phi \partial V-79$

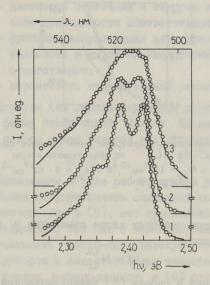


Рис. 1. Нормированные спектры краевого излучения CdS:Ag:Cl при T=77 K, $N_{Ag}=3\cdot 10^{17} {\rm cm}^{-3}$, в зависимости от концентрации хлора: $1-N_{Cl}=3\cdot 10^{16} {\rm cm}^{-3}$; $2-N_{Cl}=3\cdot 10^{17} {\rm cm}^{-3}$; $3-N_{Cl}=10^{19} {\rm cm}^{-3}$. Сплошные кривые соответствуют формуле (1).

Некоторые из измеренных спектров приведены на рис. I. Спектры аппроксимировались функцией [4]:

$$I(h\nu) = \alpha \sum_{\kappa=0}^{4} \frac{\bar{N}^{\kappa}}{\kappa!} \exp\left[-\frac{4\ln 2(h\nu - h\nu_0 + \kappa\hbar\omega_{L0})^2}{W^2}\right], \quad (I)$$

где ∞ - постоянная,

Һ∿ - положение максимума бесфононной полосы,

W - полуширина полос,

 N - среднее число фононов, испускаемых при электронном излучательном переходе.

 $\hbar\omega_{\text{LO}} = 0,038$ эВ [I] — энергия LO -фонона в CdS.

Как видно из рис. I, функция (I) достаточно хорошо описывает форму КИ сульфида кадмия как при низких, так и при высоких концентрациях хлора. При этом с ростом концентрации хлора полуширина полос W сильно увеличивается, см. рис. 2.

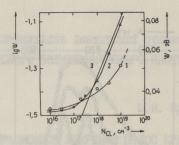


Рис. 2. Зависимость полуширины полос краевого излучения CdS:Ag:Cl от концентрации хлора: $1-N_{Ag}=10^{17}_{\rm CM}^{-3},\ 2-N_{Ag}=3\cdot10^{17}_{\rm CM}^{-3},\ 3-W\sim N_{GL}^{-1/4}.$

При больших концентрациях хлора изменение ₩ подчиняется степенному закону

 $W \sim N_{Cl}^{1/4}$. (2)

Проведенный в работе [5] квазихимический анализ люминесцентных данных CdS:Ag:Cl показал, что центром, ответственным за КИ, является собственный акцепторный дефект V'_{Cd} или S'_{c} с термической глубиной уровня $E_{q} \simeq 0, 14$ аВ. В легированных образцах CdS этот уровень "размазывается" в результате флуктуации концентрации примесей. Если при этом величина среднего флуктуационного потенциала не превышает глубину акцепторного уровня, то вероятность небольших флуктуаций потенциала дается распределением Гаусса и следовательно, плотность состояний ρ_{q} вблизи E_{q} также имеет гауссову форму [6]:

$$\rho_{a}(\varepsilon_{h}) = \frac{N_{a}}{\sqrt{2\pi} \sqrt[3]{2}} \exp\left[\frac{(\varepsilon_{h} - E_{a})^{2}}{2\gamma^{2}}\right], \quad (3)$$

где N_{q} - концентрация акцепторных центров КИ,

 ϵ_h - энергия дырок на акцепторных уровнях,

 средняя квадратичная флуктуация потенциальной энергии дырки.

Как показано в работе [7], форму бесфононной полосы КИ в таком случае можно вычислить по формуле

$$I_0(hv) \sim \iint \rho_c(\epsilon_e) f_c(\epsilon_e) \rho_a(\epsilon_h) f_a(\epsilon_h) \omega(\epsilon_e, \epsilon_h) d\epsilon_e d\epsilon_h$$
, (4)

где ρ_{C} , ϵ_{e} — плотность состояний и энергия электронов в зоне проводимости соответственно;

f_c,f_d - функции распределения электронов в зоне проводимости и дырок на акцепторных уровнях соответственно;

□ вероятность излучательной рекомбинации.

Анализ формулы (4) псказал, что при достаточно больших значениях у форму бесфононной полосы КИ определяет функция $\rho_{\rm cl}$, т.е. полоса имеет гауссов вид, причем полуширина ее

$$W = \sqrt{2} \chi. \tag{5}$$

Параметр χ вычислялся в ряде работ, причем распределение примесей в объеме полупроводника считалось хаотическим [6]. Однако как отмечено уже в [8], это предположение может оказаться неоправданным, так как в компенсированных материалах следует учитывать дебай-хюккелевскую корреляцию в расположении доноров и акцепторов при температуре роста кристалла. С учетом вышесказанного в [9] показано, что при наличии такой корреляции, χ вычисляется по формуле

$$\chi = 2\sqrt{\pi} \frac{e^2}{\epsilon r_0} (Nr_0^3)^{1/2},$$
 (6)

где N — общая концентрация примесей, r_0 — радиус экранирования Дебая:

$$r_0 = \left[\frac{\varepsilon \kappa T_0}{4\pi N e^2}\right]^{1/2},\tag{7}$$

где T_0 - температура, близкая к температуре роста кристалла.

Таким образом, из (5)-(7) получим

$$W = \frac{2e^2}{\varepsilon} \left[\frac{\pi \varepsilon \kappa T_0}{e^2} \right]^{1/4} N^{1/4}.$$
 (8)

Полученная формула справедлива в приближении сплошной среды, т.е. при условии, что характерная потенциальная яма содержит большое число примесных атомов. Однако в нашем случае число примесей в характерной потенциальной яме порядка единицы ($Nr_0^3 \lesssim 1$) и,следовательно, флуктуации нельзя рассматривать в приближении сплошной среды. Это означает, что изменение положения акцепторного уровня здесь про-

исходит под влиянием одного-двух соседних дефектов донорной природы. В первом приближении это можно учитывать, заменяя в формуле (8) при $N_{Cl} > N_{Ag}$ общую концентрацию примесей N на концентрацию донорных дефектов N_D , вызывающих локальное изменение потенциала вблизи центров КИ. Из (2) и (8) следует, что $N_D \sim N_{Cl}$. Такому условию в кристалле может отвечать доминирующий дефект хлора, однако нужно помнить, что N_D является локальной концентрацией, которая может и не совпадать со средней концентрацией дефекта в объеме. Об этом свидетельствует и наблюдаемая на рис. 2 некоторая связь полуширины бесфононной полосы с примесью серебра. Видно, что при концентрации серебра 10^{17} см $^{-3}$ зависимость W от N_{Cl} не достигает степенной, что указывает на участие примеси серебра в формировании локального потенциала донорных дефектов вблизи центров КИ сульфида кадмия.

Таким образом, наблюдаемые изменения в форме КИ сульфида кадмия при увеличении концентрации доноров можно приписать уширению отдельных полос за счет флуктуации примесного потенциала окружающих центры КИ донорных дефектов. Интересно отметить, что такая модель объясняет и наблюдаемую в работе [3] разность кинетики затухания КИ "чистого" и легированного хлором сульфида кадмия. Было определено, что КИ легированного хлором сульфида кадмия затухает быстрее чем КИ нелегированных материалов. Если придерживаться приведенной выше модели, то наличие окружающих центры КИ донорных дефектов создает на месте расположения этих центров положительный потенциал, что приводит к росту эффективного сечения рекомбинации и, соответственно, скорости затухания люминесценции.

Литература

- I. Физика и химия соединений А^{II} В^{УI} / Под ред. С.А. Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.
- 2. Van Doorn C.Z. Nature of donor-acceptor pairs in cadmium sulphide // J. Phys. Chem. Solids. 1968. Vol 29. P. 599-608.
- 3. Герасименко Н.Н., Двуреченский А.В., Сафронов Л.Н. О краевом излучении CdS / ФТП. 1970. Т. 4, вып. 3. С. 478—483.

- 4. Goede O., Gutsche E. Edge emission in CdS as internal radiative transition in donor acceptor associates // Phys. Stat. Sol. 1966. Vol. 17.-P. 911-923.
- 5. Крусток D.И. Центры рекомбинации в сульфидах цинка и кадмия // Автореф. дис. на соиск. уч. степени кандидата физ.-мат.наук. - Тарту, 1987. - 16 с.
- 6. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Хвости плотности состояний в сильно легированных полупроводниках // ФПП. 1970. — Т. 4. — С. 305—316.
- 7. Леванюк А.П., Осипов В.В. Краевая люминесценция прямозонных полупроводников // УФН.-1981. — Т. 133. — С. 427—477.
- 8. Келдыш Л.В., Прошко Г.П. Инфракрасное поглощение в сильно легированном германии // ФТТ. -1963. Т. 5. С. 3378-3389.
- 9. Об энергетическом спектре сильно легированного арсенида галния // В.С. Багаев, Ю.Н. Берозашвили, Б.М. Вул, Э.И. Заварицкая, Л.В. Келдыш, А.П. Шотов / ФТТ.-1964. --Т. 6. - С. 1399-1405.

J. Krustok, T. Piibe

Concentration Broadening of Edge Emission Bands in Cadmium Sulphide

Abstract

The dependence of the shape of edge emission luminescent bands in CdS: Ag: Cl on the concentration of chlorine impurity has been studied. It was found that the halfwidth of the bands increased with chlorine concentration with power 1/4. The broadening of the edge emission bands is connected with the increase of average fluctuation of impurity potential near the edge emission centres of CdS. It is shown that mainly the donor defects are responsible for this potential.

Kaadmiumsulfiidi äärekiirguse ribade kontsentratsiooniline laienemine

Kokkuvõte

Toos on toodud kaadmiumsulfiidi äärekiirguse ribade kuju muutumise uurimistulemused sõltuvalt kloori kontsentratsioonist. Tehti kindlaks, et kloori suure kontsentratsiooni korral allub antud ribade poollaiuse kontsentratsiooniline sõltuvus astmefunktsioonile astmenäitajaga 1/4. Äärekiirguse ribade kuju muutused on põhjustatud äärekiirguse tsentreid ümbritsevate doonordefektide lisandipotentsiaali fluktuatsioonide muutustest.

TPJJH TAJJUHCKOFO NOJUTEXHUYECKOFO UHCTUTYTA

УДК 539.2.082.56

Ю.Й. Крусток, Я.Э. Мядассон, М.Э. Алтосаар, А.С. Томсон, П.Л. Кукк

ЦЕНТРЫ РЕКОМБИНАЦИИ В ЛЕГИРОВАННОМ СЕРЕБРОМ И ХЛОРОМ СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

Ввеление

Оптоэлектронные свойства полупроводниковых материалов а^ПВ^{УІ} главным образом определяются центрами излучательной и безызлучательной рекомбинации, однако природа этих центров во многих случаях остается предметом острых дискуссий. Известно, что как природа, так и концентрация этих центров в основном определяются условиями приготовления материалов, поэтому сочетание исследований физических характеристик материалов с исследованиями квазихимических процессов дефектообразования открывает новые возможности для решения вопросов, связанных с природой центров рекомбинации. Такие исследования, проведенные в нашей лаборатории, в последних лет, позволили определить природу основных центров рекомбинации во многих материалах типа АПВУІ Отмеченные работы, однако, посвящены только "медным" центрам. Между тем уже в работах Ван Гуля, см. например [4], указывается на различную природу "медных" и "серебряных" центров в полупроводниках типа А В , в частности сульфиде кадмия. Поэтому представляет определенный интерес выявление природы и "серебряных" центров в CdS. Решению данной задачи и посеящена настоящая работа.

Методика эксперимента

Для определения природы центров рекомбинации в легированном серебром и хлором сульфиде кадмия был применен метод, разработанный в работах [I-3, 5]. Метод базируется на степенных зависимостях интегральной интенсивности отдельных

полос фотолюминесценции от концентрации примесей. Действительно, многие работы показывают, что экспериментальная зависимость интегральной интенсивности \mathfrak{i} —полосы $\Phi_{\mathfrak{i}}$ от концентрации примесей, например, серебра и хлора, подчиняется формуле

 $\Phi_{i} \sim N_{Cl}^{\bar{\alpha}_{i}} N_{Aq}^{\bar{\beta}_{i}}, \qquad (I)$

где $\bar{\alpha}_i$, $\bar{\beta}_i$ – характерные параметры i-полосы.

Между тем, при определенных условиях Φ_i можно вычислить по формуле [I]:

 $\Phi_{i} \sim \frac{[x_{i}]}{[x_{c}]}, \qquad (2)$

где $[\mathfrak{X}_i], [\mathfrak{X}_j]$ - концентрация центров излучательной и безызлучательной рекомбинации соответственно.

Зависимость концентраций дефектов от концентрации примесей можно найти из системы уравнений, в которую входят уравнения равновесия квазихимических реакций дефектообразования, уравнения материального баланса (УМБ) для примесей и уравнение электронейтральности. В работе [6] показано, что

$$[x_j] \sim N_{CL}^{\alpha j} N_{Ag}^{\beta j},$$
 (3)

где α_j , β_j — характерные параметры j —го дефекта. На основе (I)—(3) получим

Следовательно, для идентификации центров рекомбинации в CdS: Aq: Cl нужно определить параметры α_i , β_i для каждой полосы фотолюминесценции и затем, решая систему, найти дефекты, теоретические параметры α и β которых удовлетворяют условиям (4).

Для определения параметров α_i и β_i были приготовлены порошковые образцы сульфида кадмия, концентрация серебра и жлора в которых варьировалась в пределах 10^{16} — 10^{20} см $^{-3}$, см. [7]. Фотолюминесценцию приготовленных образцов возбуждали линией 365 нм ртутной лампы ДРШ—250 и измеряли моножроматором SPM—2 при температуре 77 К. Методом притушенных наименьших квадратов [8] измеренные спектры разделили на отдельные полосы и определили их интегральную интенсивность.

Результаты и их обсуждение

На спектрах фотолюминесценции CdS:Ag:Cl можно было проследить три полосы: 3-полосу краевого излучения ($h\gamma_{max}$ = 2,4 gB), 0-полосу ($h\gamma_{max}$ = 2,0 gB) и к-полосу ($h\gamma_{max}$ = 1,7 gB). Зависимости интегральной интенсивности этих полос от концентрации хлора и серебра приведены соответственно на рис. I и 2. Видно, что полученные зависимости дейст-

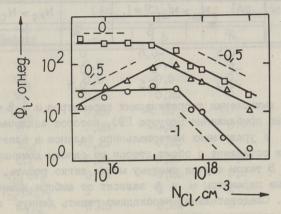


Рис. 1. Зависимость интегральной интенсивности полос фотолюминесценции CdS: Ag: Cl (NAg = 3.10^{17} см от концентрации хлора: о – о-полоса, Δ – к-полоса, \Box – з-полоса.

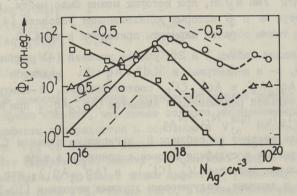


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности полос фотолюминеспенции CdS: Ag: Cl (N_{Cl} = 10 cm⁻³) от концентрации серебра: о - о-полоса, Δ - к-полоса, п - з-полоса.

вительно описываются формулой (1), причем показатели степеней изменяются при $N_{\text{Cl}} \approx N_{\text{Ag}}$. Поэтому области $N_{\text{Cl}} > N_{\text{Ag}}$ и $N_{\text{Ag}} > N_{\text{Cl}}$ следует рассмотреть отдельно. Определенные на основе рис. I, 2 параметры $\overline{\alpha}$ и $\overline{\beta}$ для всех полос сосредоточены в табл. I.

Таблица I Параметры $\bar{\alpha}$ и $\bar{\beta}$ полос фотолюминесценции CdS: Ag: Cl

Полоса	N _{Cl} >	NAg	NAg > NCL	
	ā	B	ā	B
3 .	-0,5	-0,5	0	-I
0	-I	I	0	-0,5
К	-0,5	0,5	0,5	-I

Для вычисления теоретических параметров α и β было использовано приближение Броуэра [9], которое заключается в том, что в уравнениях материального баланса и электронейтральности оставляют с обоих сторон по одному доминирующему дефекту. В таком случае систему можно легко решить, однако полученые параметры α и β зависят от выбора доминирующих дефектов. Следовательно, необходимо решить данную систему при всех возможных вариантах доминирующих дефектов и затем просмотреть все полученые решения отдельно с учетом условий (4). Эта задача решалась на ЭВМ, которая подобрала те варианты УМБ и УЭН, при которых можно было найти дефекты, параметры α и β которых удовлетворяют условиям (4). Полученные таким образом варианты приведены в табл. 2.

Анализ таблиц I и 2 с учетом условий (4) показывает, что з-, о- и к-центрами в CdS: Ag: Cl являются дефекты $V_{Cd}^{"}$, Ag $_{Cd}^{"}$ Ag $_{Cd}^{"}$ Cl $_{S}^{"}$ соответственно, S-центром безызлучательной рекомбинации является (Ag $_{Cd}^{"}$ Ag $_{Cl}^{"}$) при N_{Ag} - $N_{Cl}^{"}$ и $V_{Cd}^{"}$ (Cl $_{S}^{"}$) 2 при N_{Cl} - N_{Ag} .

Как следует из таблицы 2, легирующие примеси CL и Ag растворяются в сульфиде кадмия в основном в виде сложных нейтральных дефектов $V_{Cd}^{\prime}(CL_S^{\prime})_2$ и $(Ag_{Cd}^{\prime}Ag_{C}^{\prime})_2$, что согласуется с данными, полученными другими методами [IO-I2]. Аналогичные результаты получены и для CdS:Cu[I]. Из табл. 2 видно, что S-центрами безызлучательной рекомбинации являются преобладающие примесные дефекты, что согласуется с данными работы [I].

Таблица 2 Параметры «и в для дефектов CdS: Ag: Cl

OH. COMPOSED ONE		N CL > NA9		NAy > NCL	
№ варианта		683		1218	
умь Ад		NAg ≈ 2 [Ag'cdAg';]		$N_{Ag} \approx 4 [(Ag'_{Cd}Ag_i)_2]$	
УМБ	Cl	N _{Cl} ≈ 2	[V"(Ci's)2]	N _{Cl} ≈ 2	[(AgcdCls)2]
УЭН	outre berroe	[Ag'cd]≈[ci ^s]	[Ag _{cd}] ≈ [Ag;]	
No	Дефект	α	β	æ	β
I	V	-0,5	0,5	0	0
2	V _{Cd}	0,5	-0,5	0	0
3	V's	-0,25	0,25	0	0
4	V _{cd}	0,25	-0,25	0	0
5	n	0,25	-0,25	0	0
6	Sicd	-0,25	0,25	0	0
7	Cl's	0,25	0,25	0,5	-0,25
8	Vad Cl's	0,75	-0,25	0,5	-0,25
9	V"(CL's) 2	I	0	I	-0,5
IO	Ag'cd	0,25	0,25	0	0,25
II	Agi	-0,25	0,75	0	0,25
12	AgcdAgi	0	I	0	0,5
13	Ag'cd Cl's	0,5	0,5	0,5	0
14	(Ag'cdCl's)2	I	Esta I abrox	I	0
15	(Ag'cd)2	0,5	0,5	0	0,5
15	(Ag cd Scd)	0,25	0,25	0	0,25
17	Ag'cdVs	0	0,5	0	0,25
18	(Ag'cd Agi)2	0	2	0	I

В качестве з-центра проведенный анализ выявил дефект V''_{Cd} . Нужно помнить, что после захвата неравновесной дырки эти дефекты превращаются в основном в V'_{Cd} . Расстояние уровня V'_{Cd} от потолка валентной зоны (\sim 0,2 в [13]) позволяет связать этот дефект с з-центром. Однако такие же параметры \sim и β имеет также дефект S''_{i} , поэтому з-центром может быть и S'_{i} . Кроме того, в проведенном анализе не учитывали дефекты, созданные неконтролируемыми примесями Li и Na, которые по данным работ [13, 15] дают акцептор-

ные уровни глубиной 0,16-0,17 эВ и могут тем самым также служить з-центрами. Таким образом, окончательная природа з-центра в сульфиде кадмия пока остается открытой.

Полученные нами результаты показывают, что о-центр не солержит примесных атомов клора и дает излучение в оранжевой области спектра. Интересно отметить, что в CdS: Cu: Cl чисто "медный" центр имеет природу (Сисн) и дает излучение в красной области спектра [I]. Центр (Cucd), по Гурвичу [14] образуется в поле напряжений дислокаций перед выделением меди в виде отдельной фазы Cu2S. Отсутствие аналогичного центра в CdS:Aq:Cl можно объяснить различием пессах выделения серебра и меди в сульфиде кадмия. это может быть связано и с другими причинами, для определения которых требуются дальнейшие исследования в этом правлении. Полученный нами дефект Aq dCl в качестве к-центра аналогичен г-центру в CdS: Cu: Cl с положением максимума соответствующей полосы излучения hv ≈ 1,2 эВ [I]. Таким образом, "серебряные" центры по сравнению с "медными" дают в сульфиде калмия более коротковолновые полосы излучения, что подтверждает более глубокое энергетическое положение акцепторных уровней серебра в запрещенной зоне cds.

Как отмечено выше, природа S-центра зависит от концентрации легирующих примесей. Такую же закономерность можно было наблюдать и в работах [I, 2]. Очевидно, это связано с перераспределением рекомбинационного потока между S-центрами вследствие их перезарядки, поскольку основные уровни этих центров находятся близко к середине запрещенной зоны и хорошо "чувствуют" изменение положения уровня ферми при изменении концентрации примесей.

Литература

- 1. Kukk P.L., Erm A.J. The structure of radiative and nonradiative recombination centres in activated CdS phosphors // Phys. Stat. Sol.(a). 1981. Vol. 67. P. 395-406.
- 2. Kukk P.L., Palmre Õ.V., Mellikov E.J. The structure of recombination centres in activated ZnSe phosphors // Phys. Stat. Sol.(a). 1982. Vol. 70. P. 35-42.

- 3. Кукк П.Л., Крусток D.Й., Эрм А.Я., Мядассон Я.Э., Момн М.Д. Структура точечных дефектов в примесном сульфиде цинка // ЖНХ. 1984. Т. 29. С. 46—50.
- 4. Van G o o l W. Fluorescence and photoconduction of silver-activated cadmium sulphide // Philips Res. Repts. 1958. Vol. 13. P. 289-298.
- 5. К у к к П.Л. Комплексный метод определения схемы и энергии активации образования дефектов в полупроводниках типа ${}^{\rm H}{}^{\rm B^{JI}}$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16. С. 1509—1515.
- 6. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
- 7. Крусток Ю.Й. Центры рекомбинации в сульфидах цинка и кадмия // Дис. на соиск. уч. степени канд. физ. -мат. наук. - Таллин, 1986. - 172 с.
- 8. Papousek D., Pliva J. Mathematical resolution of overlapping spectrum lines by the method of damped least squares // Collection Czech. Chem. Commun. 1965. Vol. 30, N 9. P. 3007-3015.
- 9. Brouwer G.A. General asymptotic solution at reaction equations common in solid-state chemistry // Philips Res. Rep. 1954. Vol. 9. P. 366-376.
- IO. Алтосаар М.Э., Кукк П.Л., Хийе Я.В. Растворимость хлора в CdS и структура точечных дефектов CdS:CL // ЖНХ. -1983. T. 28. C. 69-75.
- 11. W o o d b u r y H.H. Diffusion and solubility of Ag in CdS // J. Appl. Phys. 1963. Vol. 36. P. 2287-2293.
- 12. Kukk P.L., Aarna H.A. Solubility of Ag in CdS single crystals // Phys. Stat. Sol.(a). 1982. Vol. 69. P. 389-399.
 - 13. Henry C.H., Nassau K., Shiever J.W. Optical studies of shallow acceptors in CdS and CdSe // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 4. P. 2453-2463.

 І4. Гурвич А.М., Ильина М.В. Интеркристаллические реакции и центры свечения в сульфидах цинка и кадмия // Проблемы физики соединений А^ПВ^{УІ}. — Вильнюс, 1972.
 С. 325—329.

15. Yoshizawa M. Edge emission of CdS:Li single crystals // Jap. J. Appl. Phys. - 1971. - Vol. 10. - P. 1225-1233.

J. Krustok, J. Madasson, M. Altosaar, A. Tomson, P. Kukk

Recombination Centres in Cadmium Sulphide Doped with Silver and Chlorine

Abstract

Photoluminescent spectra in CdS: Ag: Cl are measured in dependence on concentration of both silver and chlorine impurity. The behaviour of integral intensity of green, orange and red bands or concentration of impurities is found to be power-type. The chemical nature of corresponding radiative and nonradiative recombination centres, determined on the basis of Brouwer diagrams, computed for the system under study and the experimentally found dependences, is presented.

J. Krustok, J. Madasson, M. Altosaar, A. Tomson, P. Kukk

Rekombinatsiconitsentrid hõbeda ja klooriga legeeritud kaadmiumsulfiidis

Kokkuvõte

Toos on moodetud hobeda ja klooriga legeeritud (piirides 10¹⁶-10²⁰ cm⁻³) kasdmiumsulfiidi luminestsentsspektreid. Mootmistulemuste andmetel on saadud oranži, punase ja rohelise riba integraalse intensiivsuse sõltuvus molema lisandi kontsentratsioonist.

Eksperimentaalsõltuvuste interpretatsioonil on kasutatud kvaasikeemilist meetodit, mille tulemusena on kindlaks maaratud vastavate kiirguslike ja mittekiirguslike rekombinatsioonitsentrite keemiline olemus.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED TPYJH TALLINHCKOFO HOJUTEXHUYECKOFO UHCTUTYTA

УДК 546.22 40

Т.А. Тувике, Ы.В. Палмре, Х.Э. Валласте, И.А. Пяйд, Э.А. Куусметс, П.И. Петров

BJUHNE OTMUTA HA CBONCTBA NOPOLIKOB CdS: Cu: Cl

За последние десятилетия халькогенидные полупроводники заняли прочное место в ряду материалов, определяющих перспективы развития оптоэлектроники и техники СВЧ [I]. Хотя соединения $A^{II}B^{VI}$ при этом являлись одними из наиболее изученных полупроводниковых соединений, эмпирический подход к отбору технологических условий их синтеза и легирования не позволял выйти материалам на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ в крупномасштабное производство. Настоящая работа посвящена комплексному исследованию химического состава, фотолюминесцентных свойств и фотопроводимости в СВЧ-режиме сильнолегированных порошков CdS: Cu: Cl.

Аппаратура и методика эксперимента

В качестве исходного материала использовались порошки сульфида кадмия заводского производства, синтезированные в газовой фазе. Материалы подвергались очистке путем вакуумного отжига для удаления избытка компонентов [2]. При использовании двухстадийного легирования примеси клора и меди вводились отдельно. К навеске CdS добавлялся клористый кадмий в виде сухой безводной соли. Рекристаллизация материала проводилась в закрытых эвакуированных до 0,1 Па кварцевых ампулах при температуре II40 К. Рекристаллизованные порошки освобождались от остатков CdCl2 травлением раствором HCl: CH3COOH: H2O и промывались бидистиллированной водой.

По данным литературы [7] концентрация насыщения хлора в кристаллах CdS при II40 К составляет $1.8 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$.

Исходя из этого концентрации меди были выбраны так, чтобы они соответствовали требованиям $N_{\text{Cu}} < N_{\text{Cl}}$, $N_{\text{Cu}} \approx N_{\text{Cl}}$ и $N_{\text{Cu}} > N_{\text{Cl}}$ т.е. $9 \cdot 10^{18}$. $2,2 \cdot 10^{19}$ и $3,1 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ ($2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$ и $7,5 \cdot 10^{-4}$ гСи/г CdS). Медь добавлялась в виде раствора двужлористой меди. После осаждения меди на поверхности порошок высушивался в термостате. Прокаливание проводилось в запаянных эвакуированных ампулах при температуре II20 К. Порошки CdS: Cu: Cl подвергались отжигу в воздухе или в условиях вакуума 0,I Па в течение 4 часов в интервале температур от 470 до 870 К.

Содержание меди в порошках определялось атомноадсорбционным методом на спектрофотометре SP-I900 фирмы "Руе Unicam" (Англия). До определения объемной концентрации меди кристаллы обрабатывались I%—ным раствором КСN для удаления меди с поверхностей по стандартной методике [3].

Концентрация хлора была определена амперометрическим титрованием с использованием селективного относительного хлора электрода [4]. Для удаления хлора с поверхности CdS порошок обрабатывался 0,I М раствором CdSO $_4$ · Навески порошка CdS взяли с таким расчетом, чтобы получить растворы с концентрацией в пределах $2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$ г/мг. Затем навески CdS растворялись в азотной кислоте (I:3). При растворении использовалась закрытая система, которая позволяла направлять выделяющиеся газы через адсорбер.

Для оценки фотоэлектрических свойств порошков использовались бесконтактные измерения на СВЧ. Образцы изготовлялись нанесением тонкого слоя порошка на лавсановую основу при помощи смолы [5].

Для определения коэффициента отражения использовался измеритель K_{CBH} (коэффициент стоячих волн по напряжению) панорамный P2–65, работающий в диапазоне частот от 25,86 до 37,5 ГГц. K_{CBH} связан с коэффициентом отражения соотношением

$$K_{CBH} = \frac{1+\rho}{1-\rho} , \qquad (I)$$

где р - модель коэффициента отражения по напряжению, являющаяся функцией концентрации свободных носителей заряда в материале [II]. Образец располагался поперечно к СВЧ полю. Прибор позволяет определять и поглощение СВЧ излучения в материале, если образец располагать продольно в СВЧ полю [6].

С целью исследования спектральных карактеристик полупроводникового слоя в СВЧ-режиме была собрана установка, блок-схема которой дается на рис. І. Используется СВЧ-поле миллиметрового диапазона (37,5 ГГц). В качестве источника света используется галогенная лампа I2 В, IOO Вт и монокроматор SPM-2.

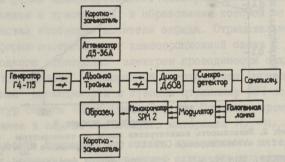


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения спектральных характеристих поликристаллических материалов бесконтактным методом.

Для получения дополнительной информации о природе центров фоточувствительности и рекомбинации, были проведены измерения фотолюминесценции по стандартной методике [9].

Результаты и их обсуждение

Химический анализ на содержание меди в материалах дал следующие результаты (табл. I).

Таблица I Содержание меди в порошках CdS: Cu: Cl

Материал	Концентрация меди мг Cu/r CdS		
marephan	дозируемая	суммарная	объемная
N _{Cu} < N _{Cl}	0,2	0,1732	0,1583
Ncu = Ncl	0,5	0,4114	0,3882
N _{Cu} > N _{Cl}	0,75	0,5157	0,4851

Из таблицы видна эффективность обработки поверхности порошков раствором КСN, так как суммарная концентрация (до

обработки) отличается от объемной концентрации (после обработки поверхности по методике [3]) до 10 %. В процессе отжига концентрация меди в материалах не изменилась.

В процессе отжига концентрация хлора имела тенденцию к уменьшению при повышении температуры отжига (рис. 2).

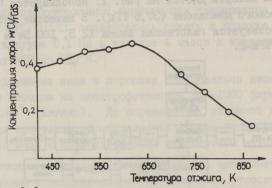


Рис. 2. Зависимость концентрации хлора от температуры отжига порошка Cd%: Cu : Cl , содержащего $N_{\text{Cu}} \approx N_{\text{Cl}}$

В материале, где N_{CI}<N_{CI}, эта тенденция проявляется начиная с температуры 570 К, а если $N_{\text{Cu}} \approx N_{\text{Cl}}$, температура перехода повышается до 620 К (рис. 2). Если N., > N., то температура перехода составляет 670 К. Наблюдаемую зависимость концентрации хлора от температуры отжига можно объяснить на основе следующих соображений: концентрация хлора в обработанных CdSO порошках превышает концентрацию насыщения CdS хлором, которая составляет $1.8 \cdot 10^{19}$ см⁻³ [7], т.е. часть хлора входит в состав фазы (Cd Cl2) на поверхности зерен. С повышением температуры выше Тперехода начинается улетучивание фазы CdCl₂. Интенсивная сублимация CdCl₂ при температурах Т≈600 К наблюдалась одним из авторов при экспериментах по твердофазному замещению в соединениях Следует заметить, что концентрация хлора превышает концентрацию меди в материалах вплоть до самых высоких отжига. Только в материалах, отжигаемых при ≈ 800 К. [С1] ≈ ≈[Cu], что соответствует предположению о совместной растворимости хлора и меди в CdS в виде [Cl] = [Cu] = [(Cu $_{cd}Cl_s)^x$] [9]. По данным Кукка с сотрудниками [9] дефект (Cu cd Cls)* отвечает за совместную растворимость Cu и Cl в CdS и CdSe.

Зависимость коэффициента отражения СВЧ излучения от температуры отжига материалов CdS приведена на рис. 3 а.б. в. Для материалов [Cu]<[Ct] и [Cu]≈[Ct] наблюнается температура перехода (Т≈725 К), при которой первоначальное уменьшение отражения СВЧ излучения переходит в увеличение. Уменьшение отражения СВЧ излучения можно объяснить в предположении эффектом хемосорбции кислорода на поверхности материала [IO]. Различают два состояния кислорода на поверх-HOCTH CdS: нейтральное и отрицательно заряженное. тральная форма адсорбированного кислорода соответствует слабой связи с кристаллом, в образовании которой не принимают участия свободные носители заряда. Отрицательно заряженная форма соответствует хемосороционной связи с участием свободного электрона: электрон проводимости захватываповерхности кислородный центр. что приводит уменьшению проводимости и степени отражения СВЧ поля температур отжига 725 К (рис. 3 а.б). Процесс происходит интенсивнее в случае низкоомного материала N_{си}<N_{си}. При более высоких температурах отжига проводимость материала начинает повышаться из-за реакций окисления поверхности кристаллов порошка с образованием проводящей фазы CdO. В измерениях в режиме поглощения эффект уменьшения проводимости не так сильно выражен, что можно связать с различиями в методиках измерения (при измерении СВЧ отражения поверхностные эффекты играют более крупную роль, чем изменения поглощения). Необходимо отметить аддитивность влияния акцепторных дефектов на свойства материала. Если в материалах [Cu]<[Cl] и [Cu]≈[Cl] переход низкопроводящее состояние происходит лишь при температурах ≈ 725 К из-за возникновения дополнительных к медным фектам акцепторных дефектов O_{xem}^- , то в материале [Cu] > [Cl] высокая фоточувствительность наблюдается уже до отжига (рис. 3 в.е) и в материалах отожженных в вакууме. Доминирующим дефектом фоточувствительности в материалах является дефект (CucaCle)x, что подтверждается разгоранием в отожженных материалах сильной полосы фотолюминесценции при 1040 нм. которую в литературе [6, 9] связывают с тем ее дефектом, что и фоточувствительность в CdS. Интенсивность фотолюминесценции в полосе IO40 нм изменяется с температурой отжига

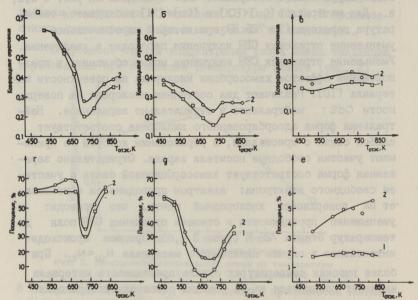


Рис. 3. Зависимость коэффициента отражения (а,б,в) поглощения (г,д,е, СВЧ-волны от температуры отжига порошка CdS: Cu : Cl, содержащего $N_{Cu} < N_{Cl}(\alpha, \Gamma)$, $N_{Cu} \approx N_{Cl}$ (б,д) и $N_{Cu} > N_{Cl}$

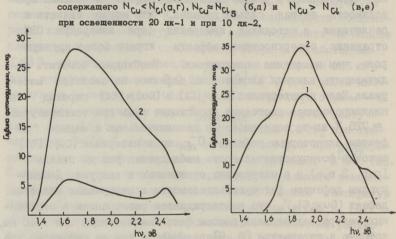


Рис. 4. Спектральное распределение фоточувствительности отоженного при температуре 620 К порошжа CdS: Cu : Cl , содержащего N_{Gu} < N_{Cl} - 1 H N_{Cu} = N_{Cl} - 2.

Рис. 5. Спектральное распределение фоточувствительности порошка CdS: Cu: Cl , содержашего N_{CU}>N_{CL} 1 - неотожжен-ного материала и 2 - отожженного при 620 К.

по одному закону в материалах $N_{Cu} < N_{Cl}$ и $N_{Cu} \approx N_{Cl}$ (рис.6, зависимость I), что указывает на один и тот же механизм в

обоих материалах. В спектрах фотомодуляции (рис. 4) наблюдается полоса при драм =515 нм (материал N_{CI} < N_{CI}), интенсивность которой уменьшается с повышением температуры отжига. Полоса примесной фоточувствительности, которая в материале N_{CI}<N_{CI} находится 740 нм, имеет максимум температуре отжига 725 К. Дальнейшее повышение температуры ведет к его уменьшению. С повышением концентрации меди в материале полоса сивигается в более коротковолновую область. Такое смещение фоточувствительности в более коротковолновую область обусловлено участием донорно-акцепторных пар Сига-Сіс

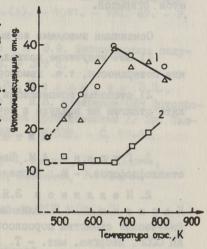


Рис. 6. Зависимость интенсивности фотолюминесценции ($T_{\rm H3M}=300~{\rm K}$)
от температуры отжига порощков GdS: CU: Cl, содержащих O-N_{CU}<N_{CL}($\Lambda_{\rm max}=1040~{\rm Hm}$), Δ -N_{Cu}<N_{CL}($\Lambda_{\rm max}=1040~{\rm Hm}$) и \Box -N_{CU}>N_{CL}($\Lambda_{\rm max}=850~{\rm Hm}$).

разного порядка в процессе фоточувствительности. Наблюдаемую в неотожженном материале N_{Cu}> N_{Cl} интенсивную и широкую полосу фотолюминесценции при $\lambda_{max} = 950$ нм можно связать с коррелированными донорно-акцепторными парами, которые наблюдаются в CdS при превалировании одной примеси над другой [9]. Отжиг ведет к смещению полосы фоточувствительности в более длинноволновую область и к появлению новой полосы фоточувствительности при λ_{max} ≈ 800 нм. Смещение красной полосы фоточувствительности можно связывать с распадом донорно-акцепторных пар из-за диффузии меди из узлов решетки в междуузлии (дефект Cu;) или на внутренние поверхности. Образование при этом ДАП более высокого порядка ведет и к смещению фоточувствительности. Полоса фоточувствительности при $\lambda_{max} \approx 800$ нм отвечает в основном за наблюдаемое на рис. 5 повышение фоточувствительности при отжиге. Данные о кимической природе такой полосы в литературе отсутствуют. Следует заметить, что появление фоточувствительности в полосе $\lambda \approx 800$ нм

коррелирует разгорание интенсивной фотолюминесценции при $\lambda_{max} = 850$ нм, химическая природа которой также пока остается открытой.

Основными выводами из вышеприведенной работы являются:

- СВЧ-излучение позволяет изучать изменение состояния поверхности, т.е. хемосорбцию кислорода на поверхности;
- 2) степенью компенсации в CdS:Cu:Cl можно управлять отжигом на воздухе в течение 4-х часов при 650 К.

Литература

- І. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. - М.: Высшая школа, 1982. - 376 с.
- 2. Мелликов Э.Я., Хийе Я.В., Кукк П.Л., Карпенко И.В. Влияние вакуумного отжига на электрофизические свойства порошкообразных CdS и CdSe// Изв. АН СССР. Неорган. мат. Т. 18, № 3. С. 363—365.
- 3. Рем и Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1974. 775 с.
- 4. Кукк П.Л., Варема Т.Р., Эрм А.Я. Химическая диффузия кадмия в сульфиде и селениде кадмия. // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1980. - № 494. - С. 57-62.
- 5. Технические условия на материалы "A-0" полупроводниковый фоточувствительный, ТУ 40 ЭССР 2-74.
- 6. Палмре Ы.В., Мелликов Э.Я., Хийе Я.В., Тувике Т.А., Клепикова Н.В. Поглощение СВЧ-излучения в примесном сульфиде кадмия // Тр. Таллинского политехн. ин-та. 1984. № 587. С. 59-65.
- 7. Алтосаар М.Э., Кукк П.А., Хийе Я.В. Растворимость Cl в CdS и структура точечных дефектов CdS: Cl // ЖНХ. 1983.-Т. 28. C. 69-75.
- 8. Кульша А.М., Мелликов Э.Я., Ло-мако В.М., Тишков В.С. Оптические и структурные свойства пленок $Cd_{1-\chi}Z_{n\chi}S$, полученных твердофазным замещением // Изв. АН СССР. Неорг. мат. 1985. Т. 21, № 8. С. 1286—1289.

- 9. Kukk P., Erm A. The structure of radiative and non-radiative recombination centers in activated CdS phosphors // Phys. Stat. Sol.(a). 1981. Vol. 67. P. 395-406.
- 10. Волькенштейн $\Phi.\Phi$. Физико-химия полу-проводников. М.: Наука, 1973. 399 с.
- II. Валласте Х.Э., Мелликов Э.Я., Тувике Т.А., Палмре Н.В. Измерение СВЧ фотопроводимости в материалах с высокой проводимостью // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. — 1986. — № 620. — С. 57-63.

T. Tuvike, Ö. Palmre, H. Vallaste, I. Paid, E. Kuusmets, P. Petrov

Effect of Annealing on CdS : Cu : Cl Powders

Abstract

The effect of annealing on photoelectric properties of CdS:Cu:Cl powders has been studied by chemical analysis of dopants and by measuring spectral sensitivity of microwave reflectance and absorption.

A method is proposed for controlling the degree of dopants' compensation by annealing in air, using the phenomenon of oxygen chemosorption on the surface of powder particles.

- T. Tuvike, Ö. Palmre, H. Vallaste, I. Paid,
- E. Kuusmets, P. Petrov

Loomutamise moju CdS:Cu:Cl pulbrite omadustele

Kokkuvõte

Erinevaid uurimismeetodeid kasutades (keemiline analuus, kõrgsageduskiirguse peegeldumise ja neeldumise karakteristikud ning fotoluminestsentsi spektraaljaotus) on uuritud lõõmutusprotsessi mõju CdS:Cu:Cl pulbrite fotoelektrilistele omadustele.

Pakutakse välja kõrgeoomilise pooljuhtmaterjali saamise meetod, mis põhineb hapniku kemosorptsioonil pinnale õhu keskkonnas.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED TPYJH TALJUHCKOFO HOMNTEXHNYECKOFO NHCTNTYTA

УДК 546.28

Э.Я. Мелликов

PERPUCTALINISALIMS HOPOLIKOB AIIBYI

Применение порошков соединений А ПВУ для изготовления люминофорных экранов, фоторезисторов, фотоэлементов увеличивается из года в год. Основные работы ведущих зарубежных фирм направлены в настоящее время на улучшение гранулометрических характеристик порошковых материалов. Показано III, что люминофоры, изготовляемые нашей промышленностью, не уступают по оптическим характеристикам лучшим заграничным люминофорам, но они значительно хуже по гранулометрии, которая определяет качество изготовляемых на основе экранов. В дальнейшем рассматриваются некоторые аспекты рекристаллизации порошков А В В с целью выяснения взаимосвязи между препаративными условиями проведения рекристаллизации и гранулометрическими характеристиками продукта. Характерной особенностью рекристаллизации порошков является ее двухставийность [2]. Вначале инет внутриагрегатная рекристаллизация, т.е. процесс роста блоков исходных кристаллов в пределах агрегатов, сформировавшихся при осаждении, затем межагрегатная, представляющая собой процесс роста и спекания зерен в результате переноса вещества межну ними.

Внутриагрегатная рекристаллизация в порошках соединений A^{IIB} начинается при температурах выше 550 К сближением первичных микроблоков, имеющих размеры в осажденных порошках ZnS и CdS I0-50 нм [3] и I0-800 нм [4] соответственно. Внутриагрегатная рекристаллизация не зависит от природы растворителя в системе [5], т.е. в условиях, соответствующих протеканию внутриагрегатной рекристаллизации, кратковременное или низкотемпературное прокаливание, гранулометрический состав продукта определяют непосредственно исходные материалы.

Относительно процессов, протекающих при внутриагрегатной рекристаллизации, до сих пор единого мнения нет [2, 6].
Если первоначально считалось, что превалирует рост кристаллов порошка переносом материала от малых кристаллов к крупным через паровую или жидкую фазу, то последние работы [6]
показывают, что внутриагрегатная рекристаллизация происходит путем коалесценции, срастания зерен по вакансионному
механизму диффузии пор. Перенос вещества (равнозначный обратному переносу вакансий) на той стадии рекристаллизации
осуществляется либо объемной, либо поверхностной диффузией.

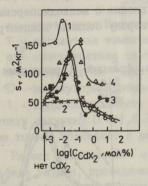


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности люминофорного порошка
сульфида кадмия (материал Б),
рекристаллизованного при 970 К
в течение 3 час, от концентрации гелогенида кадмия.
1 - хлористый кадмий, 3 - бромистый кадмий и 4 - йодистый
кадмий, 2 - хлористый кадмий
(крупнозернистый исходный материал А).

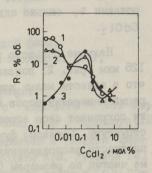


Рис. 2. Объемное содержание крупных и мелких фракций в порошках сульфида кадмия (материал Б), рекристаллизованных в присутствии разных концентраций йодида кадмия.

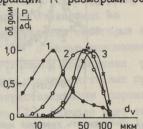
1 — фракция 125 мкм, 2 — фракция 112 80 мкм, 3 — фракция 7—5 мкм.

При изучении влияния галогенидов кадмия (CdX₂) на рекристаллизацию дезоксидированного люминофорного сульфида кадмия в области малых концентраций растворителей (до 0,01 мол.% CdCl₂,0,03 мол.% CdBr₂ и 0,17 мол.% CdI₂), где их жидкая фаза отсутствует, нами обнаружено явление увеличения дисперсности сульфида кадмия при возрастании концентрации галогенида [7, 8] (рис. I). Это явление ранее не установлено, хотя в практиже получения кристаллофосфоров на основе сульфидов цинка и кадмия часто пользуются малыми добавками хлоридов [2].

Местоположение максимума удельной поверхности по OCM мольной концентрации Cd X 2 зависит от природы минерализатора и в ряду CdCl2, CdBr2, CdI2 смещается в сторону увеличения содержания галогенида кадмия. При замене CdCl 2 CdBr2, а последнего на CdI2, величина мольной концентрации галогенида при максимуме изменяется в 3 раза (рис. I). Это соответствует увеличению количества галогенида в паровой фазе ампулы в связи с повышением упругости насыщенных парог ССХ в указанном направлении. Высота максимума 5т определяется природой растворителя и дисперсностью исходного материала, увеличиваясь в сторону более мелкодисперсного порошка. Для крупнозернистого исходного материала А увеличение S- очень слабое. и по сравнению с мелкодисперсными порошками 5- сильно сдвинут в сторону больших концентраций CdCL2.

Наличие большого количества фракций R размерами более

125 мкм (рис. 2) показывает, что в области малых концентраций минерализаторов порошки сохраняют свою агрегатную структуру. Согласно функциям плотности распределения объема частиц по размерам (рис. 3), при малых концентрациях Сd X 2 происходит частичный распад больших агрегатов и возникновение нового максимума мелкой фракции. Зависимость удельной поверхности от кон-



10 50 100 мкм

нс. 3. Функции распределения объема частиц по их размерам для люминофорного CdS (Б), прокаленного в присутствии CdCl₂ мол.%, 1 - 0,08, 2 - 0,8, 3 - 25 и 4 - материал А, прокаленный в присутствии 20 мол.% CdCl₂.

центрации минерализатора в основном определяется содержанием мелкой фракции - 7-5 мкм (рис. I и 2). По микроскопическим исследованиям сохранение агрегатной структуры наблюдается как в мелких, так и в крупных фракциях.

Следовательно, явление увеличения удельной поверхности порошка сульфида кадмия в области малых добавок галогенидов кадмия является процессом внутризеренной рекристаллизации. С ростом концентрации галогенида кадмия увеличивается скорость массопереноса в изотермической ампуле, что приводит к уплотнению первичных агрегатов и к уменьшению их контактной

поверхности, за счет чего большие вторичные агрегаты теряют устойчивость и распадаются.

Наличие межзеренных границ и пор в агрегатах является доказательством механизма спекания объемной диффузией, когда стоком избыточных вакансий является граница между кристаллами. Рост площади контакта в данном случае сопровождается сближением центров зерен [9].

На основании зависимости коэффициента гетеродиффузии

D в сульфиде кадмия от радиуса г спекающих модельных зерен округлой формы и контактного перешейка г между сферами по формуле, выведенной Кингери и Бергом [10]

$$D = \frac{r_1^5 \kappa T}{r^2 20 \pi \sigma \Omega t}, \qquad (I)$$

где к - постоянная Больцмана,

Т - абсолютная температура,

о поверхностная энергия твердой фазы,

 $\sigma = 1083$ эрг см⁻² для сульфида кадмия по [II],

Ω - молекулярный объем,

t - продолжительность прокаливания, получили величину $D=1,6\cdot 10^{-7}~{\rm cm}^{-2}{\rm c}^{-1}$ при 1273 К. Это значение хорошо совпадает с данными Бойна, Геде и Кушнерус [12].

Расчет равновесного состава дефектов в твердой фазе сульфида кадмия, проведенный по методике A.M. Гурвича [2] с учетом определенной нами растворимости хлора в CdS, по-казывает концентрации наиболее подвижных дефектов — ва-кансий серы $[V_S^*] = 8,6\cdot 10^{-9}$ и вакансии кадмия $V_{Cd}^{"}=4,6\cdot 10^{-7}$ мол. долей при P_{min} и насыщенном давлении хлорида кадмия при температуре 1273 К.

Противопоставляя величины коэффициентов самодиффузии серы и кадмия $D_S = 4.8 \cdot 10^{-12}$ и $D_{Cd} = 3.8 \cdot 10^{-11}$ см $^2c^{-1}$ по данным Крегера и Кумара [14] с полученными концентрациями вакансий, можно сделать вывод, что гетеродиффузия в сульфиде кадмия в указанных условиях определяется вакансиями кадмия. Это положение подтверждается ростом размеров кристаллов и агрегатов в мелких фракциях (-70 мкм) при повышении парциального давления серы в присутствии хлорида кадмия в газовой фазе (рис. 4). Полученный результат согласуется с сильным увеличением скорости самодиффузии кадмия при росте давления паров серы и концентрации до-

норной примеси индия [14], а следовательно, и парциального давления хлорида кадмия, фиксирующего высокую концентрацию вакансий кадмия.

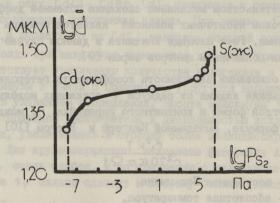


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра зерен мелких фракций (- 70 мкм) порошков сульфида кадмия, рекристаллизованных при 750 $^{\circ}$ C в течение 30 мин от давления паров серы. Содержание хлорида кадмия $2 \cdot 10^{-3}$ мол.%.

Таким образом в присутствии галогенида кадмия в газовой фазе основным механизмом внутриагрегатной рекристаллизации порошка сульфида кадмия является спекание, определяемое объемной самодиффузией кадмия в сульфиде кадмия.

Межагрегатная рекристаллизация. После завершения быстрой внутриагрегатной стадии следует медленный процесс межагрегатной рекристаллизации, отличающийся более низким общим пересыщением жидкой или паровой фазы, меньшей разницей в растворимости кристаллов, увеличением расстояния переноса материала и более высокими значениями активации при отсутствии растворителя. Заплешко [15] считает, что как при внутриагрегатной, так и при межагрегатной рекристаллизации порошков А 11 В 71 превалирующим низмом является спекание. Более менленная скорость кристаллов в этой стадии определяется обратной зависимостью скорости от диаметра частиц [9]. Способствующее влияние растворителя объясняется или растворяющим (перенос материала через расплавленную фазу растворителя) или "активирующим" механизмом. Активирующий механизм сводится к внедрению монов галогена в кристаллическую решетку основного вещества с образованием дефектов решетки, благодаря

чему облегчается перераспределение атомов [16]. Например, в системе ZnS-NaCl механизм состоит в доставке ионов хлора внедряющихся в решетку ZnS и повышающих концентрацию междоузельного цинка, участвующего в переносе материала. Но термодинамические расчеты [2, I7] образования дефектов в кристаллах ZnS-Cl и CdS-Cl показывают, что при внедрении хлора концентрация междоузельного цинка (как-мия) уменьшается.

По влиянию размера исходного зерна порошков ZnS и CdS на величину частиц рекристаллизованных порошков имеются противоречивые результаты [3, 4, 15, 16]. Например. Брауном [16] для ZnS - 0.015 %. Aq - 2 % NqCl путем рекристаллизации в течение I часа при 1070 К исходных порошков размерами зерен 3-4 и 0,5 мкм получены зерна готового продукта люминофора размерами I-2 и 5-6 мкм соответственно, что объясняется высокой реакционной способностью мелких частиц вследствие их развитой поверхности. В то время Марковский [4] наблюдал прямо пропорциональную зависимость между размерами зерен исходного порошка и кристаллофосфора в системах ZnS-Aq - I % NaCl ZnS - 1 % NaCl и (In,Cd) S - I % NaCl. Наши результаты показывают, что зависимость крупности рекристаллизованных порошков от величины зерен исходного материала определяется концентрацией растворителей. Аналогично зависимостям $S = f(CdX_2)$ (рис. I) можно выделить три области (см. [8]). Рост кристаллов в области твердофазного спекания, при 0-0,02 мол.% CdX2, медленный. Поэтому в течение типичных продолжительностей мелкие исходные порошки Б сохраняют свою высокую дисперсность. В области жилкофазного спекания, от 0,02 до 0,8 мол. % CdCl2, наиболее часто употребляемой в производстве люминофоров и фоточувствительных материалов, наблюдается обратная зависимость крупности зерна от дисперсности исходного материала. Мелкодисперсный люминофорный сульфид кадмия в присутствии умеренного количества жидкой фазы растворителя образует более крупные агрегаты, чем крупнокристаллический CdS, т.е. мелкий порошок более активен. При одинаковых количествах растворителя и постоянстве других препаративных условий способность к спеканию определяется поверхностной энергией порошка, прямо пропорциональной

его удельной поверхности. Более сильному спеканию мелких зерен способствует и повышенное пересыщение растворителя между ними по сравнению с его равновесной концентрацией вблизи крупных кристаллов по уравнению Томсона-Гиббса [2].

Указанное влияние жидкой фазы растворителя во второй области (обратная зависимость крупности) на соотношение крупностей исходных и перекристаллизованных порошков хорошо согласуется с теоретическими представлениями о капиллярных силах сцепления между твердыми частицами с прослойкой жидкости на контакте [18]. Если площадь плоской поверхности, занимаемая одной частицей, равна (при кубической укладке) 4 R тогда давление, с которым один слой частиц прижимается ко второму, равно

$$P = \frac{F}{4R^2} = \sigma \left[\frac{\pi}{4} \sin^2 \varphi \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r} \right) + \frac{\pi}{2R} \sin \varphi \sin (\varphi + \theta) \right], \quad (2)$$

где F - капиллярное усиление между двумя частицами,

о - поверхностное натяжение,

R - радиус частиц,

ф - угол, зависящий от количества жидкости,

г, г - радиусы кривизны поверхности жидкой манжеты,

Ө - краевой угол смачивания.

Но так как r и r_1 пропорциональны R, то давление обратно пропорционально радиусу частиц. Поэтому чем меньше размер частиц, тем больше будет уплотнение и, следовательно, спекаемость порошка.

В конце области диспергирующего действия жидкой фазы разницы в среднем размере зерен для мелкого Б и крупного А исходного порошка не наблюдается (рис. I,3). Это разумется, действительно для размеров зерен исходного порошка ниже равновесной величины при данных препаративных условитя. Однако скорость достижения данного среднего размера у мелкого исходного материала Б больше, чем у А примерно в 2-4 раза. Это явление непосредственно подтверждает механизм роста крупных кристаллов за счет мелких и может быть практически использовано для получения крупных монокристаллических зерен А^{II}В^{УI} дополнительной подпиткой расплава мелкодисперсным исходным материалом.

Представляя процентное содержание объема частиц во фракциях вероятностно-логарифмических координатах, можно

видеть, что интегральная функция гранулометрического распределения порошков, прокаленных при высоких концентрациях плавня как для исходного материала А, так и Б, в основном является прямой (рис. 5). Это означает, что гранулометрический состав этих порошков хорошо описывается логарифмически нормальным распределением и не зависит от дисперсности исходного материала (рис. 3). Такой же результат получен в теоретических работах О.М. Тодеса, И.М. Лифшица и В.В. Слезова [19, 20], где показано, что при достаточно больших продолжительностях рекристаллизации в присутствии обильного количества раствора функция распределения зерен по размерам стремится к некоторому асимптотическому значению.

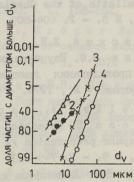


Рис. 5. Интегральные кривые гранулометрического состава прокаленных люминофоров: 1-K-48 ($Zn_{x}Cd_{1-x}S:Ag$); 2-B-3x ($Zn_{x}Cd_{1-x}S:Ag$) и материала B, прокаленного при 920 К в присутствии 25 мол.% $CdCl_{2}$ в течение: 3-20 мив. 4-300 мив.

Следует отметить, что гранулометрический состав промышленных люминофорных порошков CdS и ZnS, полученных в концентрационной области спекающего действия, даже после дополнительного фракционирования шире, чем у материалов из области диспергирующего действия растворителя (рис. 5).

Выводы

I. При отсутствии в системе жидкой фазе растворителя механизмом рекристаллизации является твердофазное спекание, определяемое объемной диффузией вакансии кадмия в сульфиде кадмия.

2. Зависимость размеров частиц рекристаллизованного материала от величины зерна исходных порошков определяет- ся концентрацией растворителя через превалирующий механизм рекристаллизации.

Литература

- I. Марковский Л.А. Основные задачи в области разработки новых катодолюминофоров // Электронная техника. — 1968. — Сер. А, № 8. — С. 139—141.
 - 2. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – М.: Высшая школа, 1971. – 336 с.
 - 3. O t o m o Y. On the crystal growth of zinc sulfide phosphors // Bulletin of the Chemical Society of Japan, - 1959. - Vol. 32, N 8. - P. 804-809.
 - 4. Марковский Л.Я., Таушканова Л.Б., Γ ладкова В.Ф. Изучение роста частиц сульфида кадмия в процессе прокаливания люминофоров // Химия и технология люминофоров. Л., 1974. С. 4–8.
 - 5. Kremheller A., Faria S., Gold-berg P., Bracco D. Retention of chloride in zinc sulfide during phosphor preparation // J. Electrochem. Soc. 1960. Vol. 107, N 9. P. 749-753.
 - 6. Гугєль Б.М. Люминофоры для электровакуумной промышленности, М.: Энергия, 1967. С. 33.
 - 7. Мелликов Э.Я., Хийе Я.В., Крункс М.И., Варвас D.А. Влияние природы плавня на механизм кристаллизации и морфологию кристаллов люминофоров на основе CdS и CdSe // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1976, 40, II, 2361-2364.
 - 8. Мелликов Э.Я., Хийе Я.В. Рекристаллизация порошка сульфида кадмия активированная расплавленными растворителями // Ж. неорг. химии. — 1981. — Т. 26, № 9. — С. 2304—2309.
 - 9. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1976. - 360 с.
 - 10. Kingery W.D., Berg M. Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evapa-

- paration, condensation and self-diffusion // J. Appl. Phys. 1955. Vol. 26, N 10. P. 1205.
- II. Сергеева Л.А. Активные центры и поверхность ностная энергия соединений ${\rm A^{II}B^{YI}}$ // Активная поверхность твердых тел: Темат. сб.-М., 1976. С. 122.
- 12. Boyn R., Goede O., Kuschnerus S. Incorporation of Cd-interstitial double donors into CdS single crystals // Phys. Stat. Sol. 1965. Vol. 12.-P.57.
- ІЗ. Мелликов Э.Я., Хийе Я.В., Крункс М.И. Расплавленные соли как среда для рекристаллизации сульфида кадмия // Проблемы сольватации и комплексообразования. - Иваново, 1980. - С. 158-162.
- 14. Kumar V., Kröger F.A. Self-diffusion and the defect structure of cadmium sulfide // J. Solid State Chemistry. 1971. 3, 387.
- 15. Заплешко Н.Н., Пивнева С.П., Подколзино Т.М. Рост зерен цинк-сульфидных люминофоров в процессе прокалки // ВНИИ Люминесцентные материалы в особо чистие вещества / ВНИИ люминофоров.— Ставрополь, 1971. — Вып. 6. — С. 42-49.
- 16. Brown R.A. Particle growth in zinc sulfide Phosphor containing Halide fluxes // J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 123, N 7. P. 1112-1115.
- 17. Мелликов Э.Я. Физико-химическое исследование процессов при рекристаллизации порошков сульфида кадмия // Дис. канд. хим. наук. Таллин, 1977. 190 с.
- 18. Еременко В.Н., Найдич В.В., Лавриенко И.А. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. - Киев: Наукова думка, 1968. - 122 с.
- І9. То дес О.М. Кинетика процессов кристаллизации и конденсации // Кинетика и катализ. 1949. С. 91-122.
- 20. Нечипоренко Е.П., Слезов В.В., Сагалович Н.Е. Коалесценция в двухфазных сплавах // ФТТ. 1972. Т. 12, № 5.—С. 1469—1474.

Recrystallization of AIIBVI Powders

Abstract

In the present paper a review of the works on the recrystallization of $\mathbf{A}^{II}\mathbf{B}^{VI}$ type powders is given.

The decisive role of metal vacancies in the solid phase recrystallization process of A^{II}B^{VI} powders is shown experimentally.

The theoretical motivation of various dependences of the sizes of primary crystals on the recrystallized ones is given.

E. Mellikov

AIIBVI pulbrite rekristallisatsioon

Kokkuvõte

On esitatud A^{II}B^{VI} pulbrite isotermilise rekristallisatsiooni alase kirjanduse kriitiline ülevaade. Eksperimentaalselt uuritud kaadmiumhalogeniidide mõju pulbrilise CdS tahkefaasilisele rekristallisatsiooniprotsessile näitab, et väikeste halogeniidikoguste lisamisel kiireneb heterodifusioon CdS pulbrites kaadmiumi vakantside kontsentratsiooni kasvu tõttu. Toodud on teoreetiline selgitus, miks kirjanduses leidub vasturääkivusi lähte- ja lõpp-produktide terade suuruste vahelistes sõltuvustes.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
TPYJIH TAJJIHCKOFO NOJUTEXHUYECKOFO UHCTUTYTA

УДК 537.311.33

Я.Э. Мядассон, М.Э. Алтосаар, А.С. Томсон, П.Л. Кукк

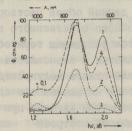
ПРОЦЕССЫ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ПРИМЕСНОМ СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

Оптоэлектронные свойства полупроводников при заданной матрице определяются природой и концентрацией дефектов кристаллической решетки и в первую очередь точечных дефектов [1, 2]. Дефекты образуются отклонением от стехиометрии растворением примесей (радиационные дефекты мы в случае не рассматриваем). Отсюда следует, что как дефектный состав, так и оптоэлектронные свойства полупроводниковых соединений определяются в первую очередь не введенным в кристалл количеством примесей, а распределением их по личного типа точечным дефектам. При данной общей растворенной концентрации примесей или избыточного собственного компонента это распределение определяется условиями термообработки. Наиболее отчетливо это проявляется в зависимости люминесценции от температуры закалки или отжига полупроводникового материала [3, 4]. На зависимости интенсивности спектральных полос люминесценции от температуры закалки при постоянной концентрации легирующих примесей построен метод анализа дефектов кристаллической решетки, развитый в [3]. Анализу зависимости интенсивности полос люминесценции сульфида калмия с примесью серебра и хлора от температуры закалки Т (500-1200 К) с использованием метода [3] посвящена настоящая работа.

Для эксперимента использовался очищенный порошковый сульфид кадмия марки ч.д.а., который легировался серебром и хлором в пределах концентрации $3 \cdot 10^{17}$ см⁻³ – $3 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Навески легированных материалов помещались в кварцевые ам-пулы эвакуировались и закладывались в трубчатую печь. где выдерживались при 460-1190 К с шагом в 50 К и продолжи-

тельностыю, достаточной для достижения термодинамического равновесия. Достигнутое термодинамическое равновесие дефектов замораживалось "мгновенным" охлаждением — опусканием ампулы в воду со льдом. Затем, не вскрывая ампулы, измерялась фотолюминесценция при 77 К стандартной аппаратурой [3], после чего ампула снова помещалась в трубчатую печь при следую щей, более низкой температуре и т.д.

Некоторые из спектров фотолюминесценции закаленных порошков CdS: Ag: Cl представлены на рис. I и 2. Гауссовым анализом выделены три полосы люминесценции: о-, к- и $^{-}$ посы $c \uparrow \omega = 2.0$, I,7 и I,2 зВ соответственно. Ранее покамано, что за эти полосы излучения ответственны точечные дефекты $Ag_{cd}^{\prime}Ag_{i}^{\prime}$, $Ag_{cd}^{\prime}Cl_{s}^{\prime}$ и $Cu_{cd}^{\prime}Cl_{s}^{\prime}$ соответственно [5, 6]. Как видно, в CdS:Ag:Cl присутствуют и "медные" центры свечения, r-центры — $Cu_{cd}^{\prime}Cl_{s}^{\prime}$. Это связано с тем, что исходный порошок сульфида кадмия содержит некую фоновую концентрацию меди на уровне IO^{IS} с m^{-3} . Следуя [6, 7], центром безызлучательно рекомбинации будем считать $V_{cd}^{\prime\prime}(Cl_{s}^{\prime})_{2}$ в случае [Cl] > [Ag] и $(Ag_{cd}^{\prime}Ag_{i}^{\prime})_{2}$ в случае [Ag] > [Cl].



1000 800 600 1000 800 800 1000 800 800 1000

Рыс. 2. Спектры люминесценция 17 —3 CdS: Ag: Cl-7 [Ag] = 3·10 ° см - 3 [Ct] = 5·10 ° см - 7 : 1 — 1193 K; 2 —953 K; 3 — 638 K; 4 — 463 K. Т = 77 К. Интенсивность кривых № 3 и 4 увеличена в 10 раз.

Рабочими графиками для квазихимического анализа являются зависимости интенсивности отмеченных полос люминесценции от температуры закалки — по вертикальной оси отложен логарифм интенсивности i—полосы Φ_i — $lg\Phi_i$, по горизонтальной оси — обратная температура закалки $10^3/\mathrm{T}$, см. рис. 3 и 4.

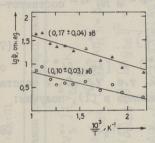
Как показано в [3], наклоны прямых участков этих графиков ΔE_{\downarrow} связаны с термодинамическими параметрами квазикимических реакций дефектообразования (КХРД) следующим образом:

$$\Delta E_{i} = H_{i} + \frac{2}{3} \gamma_{i} H_{cds}, \qquad (I)$$

где H; - алгебраическая долевая сумма энтальпий КХРД, участвующих в образовании і-центра излучения (табл. I),

у; - показатель степени в степенной зависимости Ф; от давления паров кадмия,

H_{cds} - энтальпия диссоциации сульфида кадмия.



(Q32±Q,05) 9B

(Q32±Q,05) 9B

(Q32±Q,05) 9B

(Q32±Q,05) 9B

(Q32±Q,05) 9B

Рис. 3. Зависимость интенсивности ки о-полос люминесценции CdS: Aq: Cl от температуры закалки. $[Aq] = 3 \cdot 10^{10}$ см, [CL] = $5 \cdot 10^{10}$ см Δ - к-полоса, O - о-полоса, Δ = 77 K.

Рис. 4. Зависимость интенсивности О- и к-полос люминесценции СdS: Ag:Cl от температуры закал- $x_{\rm H}$;[Ag]= $3\cdot10$. CM , [Cl] = $5\cdot10$ CM , Δ - Δ -

Высокотемпературная часть графика (рис. 3) соответствует материалам, для которых установлены уравнения материального баланса по хлору и серебру и уравнение электронейтральности [7, 8]:

$$2[(Ag_{cd}Cl_5)_2^X] = [Cl] = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3},$$
 (2)

$$4[(Ag_{cd}Ag_i)^{\times}] = [Ag] = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3},$$
 (3)

$$[Ag'_{cd}] = [Ag_i^*]. \tag{4}$$

С учетом соотношения [3]:

$$\Phi_i \sim \frac{[\chi_i]}{[\chi_{e}]},$$

где X_i и X_S — центры i —полосы излучения и S —канала безызлучательной рекомбинации соответственно, постоянства $[X_S]$, что следует из (2) и (3), ибо доминирующий примесный дефект играет роль S —центра [3], и данные табл. 2, получим:

$$\Phi_0 \sim [X_0] = [Ag'_{cd} Ag_i^{\bullet}] = 2^{-1} K_5^{-1/2} [Ag]^{1/2},$$
 (5)

$$\Phi_{k} \sim [X_{k}] = [Ag'_{Cd} Cl_{s}^{\bullet}] = 2^{-1/2} K_{7}^{-1/2} [Cl]^{1/2}.$$
 (6)

Так как [Ag] = const, [Cl] = const, температурная зависимость (5) и (6) определяется $K_5^{-1/2}$ и $K_7^{-1/2}$ соответственно. Представив:

$$K_{i} = K_{oi} \exp\left(-\frac{H_{i}}{\kappa T}\right) \tag{7}$$

и учитывая независимость [$Ag'_{Cd}Ag^{\bullet}_{i}$] и [$Ag'_{Cd}Cl^{\bullet}_{s}$] от давления паров кадмия, см. табл. 2, т.е. $\chi_{2,7}$ =0, и подставив экспериментальные значения наклонов в (I), получим:

$$\Delta E_0 = 0.10 \pm 0.03 \Rightarrow B = -\frac{1}{2} H_5,$$
 (8)

$$\Delta E_{\kappa} = 0.17 \pm 0.04 \ni B = -\frac{1}{2} H_7,$$
 (9)

откуда находим численные значения энтальпий КХРД 5 и 7 (табл. I):

$$H_5 = -0.20 \pm 0.06 \ni B,$$
 (I0)

$$H_7 = -0.34 \pm 0.08 \text{ 9B}$$
. (II)

В случае преобладания донорной примеси— [Ct] = $5 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, [Ag] = $3 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$, — на графике tg Φ ; -10^{3} /T четко выделяются две броуэровские области: I область T > 800 K, П область T < 800 K (см. рис. 4). Из рис. 4 следуют значения наклонов Δ E: для к-полосы излучения Δ E $_{\rm k}^{\rm I}$ = 0,35 \pm 0,06 $_{\rm B}$ 8 (I обл.) и Δ E $_{\rm k}^{\rm I}$ = 0,32 \pm 0,05 $_{\rm B}$ 8 (П область); для о-полосы излучения Δ E $_{\rm 0}^{\rm I}$ = 0,00 \pm \pm 0,04 $_{\rm B}$ 8 (I и П обл.). Рассматриваемая ситуация соответствует материалам, изученным в [7, 8], для которых найдено:

$$[Cl] = 2[V''_{Cd}(Cl_s)_2],$$
 (I и П обл.) (12)

КХРД и закон действующих масс для CdS:Ag:Cl

92	кхРд	Закон действующих масс
10-	$0 \Rightarrow \bigvee_{s}^{\bullet} + \bigvee_{cd} + H_1$	$\begin{bmatrix} V_{S}^{\bullet \bullet} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{Cd}^{n} \end{bmatrix} = K_{1}$
2	V" + Ag; = Ag'cd + H2	[Agcd] /[Vcd][Agi] = K2
6	2Ag'cd = (Ag'cd)2+H3	[(Ag'cd)2]/[Agcd] ² = K3
4	Ag'cd + Ag' = (Ag'cd Ag') + H4	[Ag'cd Ag',] / [Ag'cd] [Ag',] = K4
S	2(Ag'cd Ag;) = (Ag'cd Ag;)2+ H5	[(Ag'cd Ag;)2] / [Ag'cd Ag;]2 = Ks
0	Ag'cd+CLs = (Ag'cd CLs) + He	[(Ag'cd Cl',)] / [Ag'cd] [Cl',] = Ke
7	$2(Ag'_{cd}Cl_{\mathfrak{S}}) \Leftarrow (Ag'_{cd}Cl_{\mathfrak{S}})_2 + H_7$	[(AgcdCls,)2]/[AgcdCls] ² = K,
00	$V''_{cd} + Cl_s = (V''_{cd} Cl_s) + H_8$	$[(V_{cd}^{u}cl_{S}^{\bullet})] / [V_{cd}^{u}] [Cl_{S}^{\bullet}] = K_{B}$
o	$(V_{cd}^{"}Cl_{S}^{\bullet})' + Cl_{S}^{\bullet} \Rightarrow V_{cd}^{"}(Cl_{S}^{\bullet})_{2} + H_{9}$	$[V_{cd}^{"}(cl_{S}^{s})_{2}] / [(V_{cd}^{"}cl_{S}^{\bullet})] [cl_{S}^{\bullet}] = K_{9}$
0	$Cd(g) = V_S^{\bullet} + 2e' + Cd_{Cd}^{\star} + H_{10}$	n ² [V ₅]/P _{Cd} = K ₁₀
11	$0 \rightleftharpoons V''_{cd} + Cd_{\dot{c}} + H_{11}$	$[V_{cd}^{"}][cd_{i}^{\bullet}] = K_{11}$
12	0 + e' + h + H ₁₂	np = K ₁₂

. Продолжение таби. I

显	КХРД	Закон действующих масс
	0.00	Oc of a contraction of the contr
13	V5 + C' ← V5 + H ₁₃	[V\$]/[V\$*]n = K13
14	1," + h → h + h 1,4	$[V'_{cd}]/[V''_{cd}]p = K_{14}$
15	$V_S^{\bullet} + V_{cd}' = (V_S^{\bullet} V_{cd}^i) + H_{15}$	$[(V_s^{\bullet} V_{cd}^{\prime})] / [V_s^{\bullet}] [V_{cd}^{\prime}] = K_{15}$
16	cd: +e' = cd: +H;6	[cd;]/[cd;]n = K16
17	S _S = S' ₁ + V _S + H ₁₇	[5,1[V ₅] = K ₁₇
18	Ag'cd + Cd; = (Ag'cd Cd;)x + H18	[(Ag'cd Cd;)] / [Ag'cd][Cd;] = K18
19	Ag'cd + Vs = (Ag'cd Vs) x + H19	$[(Ag'_{cd}V_S^{\bullet})] / [Ag'_{cd}][V_S^{\bullet}] = K_{19}$
20	V"cd + Ag; = V" Ag; + H20	$\mathbb{I}(V_{cd}^{u}AQ_{l}^{\bullet})1/IV_{cd}^{u}1IAQ_{l}^{\bullet}1=K_{20}$
21	V"d Ag: + Ag: → V"(Ag:)2+H21	$[(V_{cd}^{"}(Ag_{i}^{"})_{2})] / [(V_{cd}^{"}Ag_{i}^{"})][Ag_{i}^{"}] = K_{24}$
22	V"d+2Ag; = V"(Ag;)2 + H22	$[(V_{cd}^{"}(Ag_{i}^{*})_{2})] / [V_{cd}^{"}] [Ag_{i}^{*}]^{2} = K_{22}$

Представление концентрации дефектов посредством констант равновесия при [Aq]>[Cl]

равновесия при		[Ag] > [CL]	
H)	УМБ по С1	$[CL] = 2[(Ag'_{cd}CL_{S}^{\bullet})_{2}]$	
	умь по Ад	$[Ag] = 4[(Ag'_{cd}Ag^{\bullet}_{i})_{2}]$	
equ	УЭН	$[Ag'_{cd}] = [Ag_{i}^{\bullet}]$	
16	Дефект	Выражение концентрации	
1	[V"(CL*)2]	K2 K4K51/2K62K7 K8 K9NCIN-1/2	
2	[Ag'cd Agi]	2 ⁻¹ K ₅ ^{-1/2} N _{Ag} ^{1/2}	
3	[Ag'cd]	2 ^{-1/2} K ₄ ^{-1/2} K ₅ ^{-1/4} N _{Aq} ^{1/4}	
4	[(Ag'cd)2]	2 ⁻¹ K ₃ K ₄ ⁻¹ K ₅ ^{-1/2} N _{Ag}	
5	[Agi]	2 ^{-1/2} K ₄ ^{-1/2} K ₅ ^{-1/4} N _{Ag}	
6	[(Agcd Agi)2]	2 ⁻² N _{Ag}	
7	[Ag'cdcls]	2-1/2 K-1/2 N 1/2	
8	[\n''\]	K ₂ ⁻¹	
9	[(Ag'cc's)2]	2 ⁻¹ N _{Cl}	
10	[V5°]	K ₁ K ₂	
11	[V"cdcls]	K2 K1/2 K5 K6 K7 K8NCL NAg	
12	[CL _s]	K 1/2 K 1/4 K 6 K 7 N CL N Ag	
13	[cd;•]	K ₁₁ K ₂	
14	n	$K_1^{-1/2} K_2^{-1/2} K_{10}^{1/2} p_{cd}^{1/2}$	
15	р во осто	$K_1^{1/2} K_2^{1/2} K_{12} K_{10}^{-1/2} p_{cd}^{-1/2}$	
16	[V _s]	K ₁ ^{1/2} K ₂ ^{1/2} K ₁₃ K ₁₀ ^{1/2} p _{Cd} p _{Cd} p _{Cd}	
17	[V'cd]	$K_{1}^{1/2} K_{2}^{-1/2} K_{12} K_{14} K_{10}^{-1/2} P_{cd}^{-1/2}$	
18	[VcdVs]	K1K12K13K14K15	
19	[cd:]	K ₁ ^{-1/2} K ₂ ^{1/2} K ₁₁ K ₁₆ K ₁₀ ^{1/2} p _{cd} ^{1/2}	
20	[s;]	$K_1^{1/2} K_2^{-1/2} K_{13}^{-1} K_{17}^{-1} K_{10}^{-1/2} p_{Cd}^{-1/2}$	
21	[AgcdCd:]	2-1/2 K112 K22 K42 K51/4 K14 K16 K18 K1/2 PCd NAg	
22		2 ^{-1/2} K ₁ ^{1/2} K ₂ ^{1/2} K ₄ ^{-1/2} K ₅ ^{-1/4} K ₁₃ K ₁₉ K ₁₀ ^{1/2} p _{Cd} N _{Ag} N _{Ag}	

$$[Ag] = 2[Ag'_{Cd}Ag^{\bullet}_{i}], \qquad (I \text{ } \Pi \text{ } oб\pi.)$$
 (I3)

$$[Ag'_{cd}] = [Cl_s^o], \qquad (I \text{ odm.})$$

$$[Ag'_{cd}] = [Ag_i^{\circ}]. \qquad (\Pi \text{ od}\pi.)$$

Дальнейшая процедура проведена аналогично представленной на рис. 3, соответствующие таблицы, сходные с табл. 2, не приведены, в результате получим:

$$\Phi_{\bullet}^{I,\Pi} \sim [Aq'_{cd}Aq^{\bullet}]^{I,\Pi} = const, \tag{16}$$

$$\Phi_{\kappa}^{I} \sim \left[Ag_{Cd}^{\prime} C L_{5}^{\bullet} \right]^{I} = 2^{-1} K_{2}^{1/2} K^{-1/2} K_{6} K_{8}^{-1/2} K_{9}^{-1/2} N_{CL}^{1/2} N_{Ag}^{1/2}.$$
 (17)

$$\Phi_{\kappa}^{"} \sim \left[Ag_{cd}^{\prime} Cl_{s}^{\bullet} \right]^{\pi} = 4^{-1/2} \kappa_{2}^{4/2} \kappa_{4}^{-1/2} \kappa_{8}^{-1/2} \kappa_{9}^{-1/2} N_{CL}^{1/2} N_{Ag}^{1/2}.$$
 (18)

Разделив (I7) на (I8) и учитывая экспериментальные значения ΔE_{κ}^{I} и ΔE_{κ}^{I} (см. выше), получим:

$$H_6 = -(0.35 \pm 0.06) - (0.32 \pm 0.05) = -0.67 \pm 0.11 \Rightarrow B.$$
 (19)

Таким образом, показана важность процессов ассоциации точечных дефектов при формировании центров свечения в сульфиде кадмия, легированном серебром и хлором и определены численные значения соответствующих энтальпий.

Литература

- І. К регер Φ . Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир. 1969. 654 с.
- 2. К у к к П.Л. Основы направленного дефектообразования в полупроводниковых соединениях // Ж. неорг. химии. 1984. Т. 29, № 6. С. 1365—1373.
- 3. Kukk P.L., Erm A.J. Luminescence centre formation process in activated CdS phosphors // Phys. Stat. Sol.(a). 1983.-N 1. P. 91-100.
- 4. Kukk P.L., Erm A.J. Isochronal annealing of quenched CdS phosphors // Phys. Stat. Sol.(a). 1983. Vol. 75. N 2. P. 393-399.
- 5. Крусток Ю.И., Мядассон Я.Э., Алтосаар М.Э. Природа красной полосы люминесценции в CdS:Ag:Cl // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1986. -№ 620. - C. 23-30.

- 6. Kukk P.L., Erm A.J. The structure of radiative and nonradiative recombination centres in activated CdS phosphors // Phys. Stat. Sol.(a). 1981. Vol. 67, N 2. P. 395-406.
- 7. Крусток Ю.И. Центры рекомбинации в сульфидах цинка и кадмия // Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. физ-мат. наук. - Тарту. - 1987. - 16 с.
- 8. Центры рекомбинации в легированном серебром и жлором сульфиде кадмия / Ю.Й. Крусток, Я.Э. Мядассон, М.Э. Алтосаар, А.С. Томсон, П.Л. Кукк. См. наст сб. с. 29.

J. Madasson, M. Altosaur, A. Tomson, P. Kukk

Defect Formation Processes in Doped Cadmium Sulphide

Abstract

Photoluminescence spectra in Ag and Cl doped cadmium sulphide powders have been measured in dependence on a high-temperature treatment (from 500 to 1200 K with 50 K steps). The temperature dependence of emission intensity has been found to be exponential. Using a quasichemical approach the emission centre formation reactions and their enthalpies have been clarified.

J. Madasson, M. Altosaar, A. Tomson, P. Kukk

Defektide tekkeprotsessid legeeritud kaadmiumsulfiidis

Kokkuvõte

Artiklis on esitatud hõbeda ja klooriga legeeritud kaadmiumsulfiidpulbrite (CdS: Ag: Cl) fotoluminestsentsi spektraalribade intensiivsuse sõltuvus pulbrite termotöötluse temperatuurist. Kvaasikeemilise analuusi teel on valja selgitatud vastavate kiirgustsentrite tekkeprotsessid ja määratud nende protsesside entalpiad.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED TPYJH TALINHCKOFO HOJINTEXHUYECKOFO NHCTNTYTA

УДК 546.22.48

А.Я. Эрм

ГЕТЕРОСТРУКТУРА CdS/TiO2 КАК ФОТОАНОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

I. Введение

Геришер [I] приходит к выводу, что единственная техническая разработка, соединяющая с достаточным к.п.д. все преимущества процесса фотосинтеза — электрохимический элемент (ФЭХЭ) с полупроводниковым фотоэлектродом (ФЭ). В сравнении с твердотельными солнечными батареями ФЭХЭ имеет следующие преимущества: I) создание перехода полупроводник—электролит менее комплицировано, чем создание р-п-перехода; 2) фотоэлектрохимическая ячейка дает возможность непосредственного производства энергосодержащих продуктов электролиза, например водорода, т.е. она дает возможность непосредственно накапливать солнечную энергию.

Несмотря на то, что Бекрель уже в 1883 г. наблюдал фототок, обусловленный полупроводниковым электродом (AgCl) теория полупроводниковых электродов сформировалась Геришером [I-3] только в начале шестидесятых годов, интерес к Бекрель-батареям поднялся в результате открытия возможности электролиза воды с помощью TiO₂ фотоанода в 1972 г. (Фуджисима и Хонда [4]). С того времени численность публикаций по этой теме постепенно возрастает. Имеется большое число обзоров о процессах на переходе полупроводник-электролит и о материалах и методах создания ФЭ [5-12].

Оптимальная ширина запрещенной зоны для преобразования солнечной энергии I,3 ±0,3 эВ: при ширине ниже I эВ фототок повышается, но из-за спада фотонапряжения падает и к.п.д. Если ширина больше I,6 эВ, снижается фототок [9].

Несмотря на то, что электрохимическое разложение воды термодинамически возможно уже при потенциале $I,23 \ _{2}8$, в практических разработках требуется энергия активации намного выше. Если учитывать все потери и перенапряжения, то получается ширина запрещенной зоны для непосредственного электролиза воды без дополнительного напряжения $Eg > 2,3 \ _{2}8$ 5]. Сульфид кадмия ($E = 2,4 \ _{2}8$) с этой точки зрения как раз подходящий материал.

К сожалению, CdS, как и другие до сих пор известные полупроводники с шириной запрещенной зоны ниже 3 эВ, стабилен в водных растворах. Оксидные полупроводники с большой шириной, например TiO2, SrTiO3, WO2, термодинамически тоже нестабильны: их практическая стабильность обусловлена кинетическим фактором, т.е. процесс гидролиза воды предпочтительней, чем декомпозиция полупроводника. Кинетичэский фактор используется и при стабилизации нестабильных электродов, в том числе из сульфида кадмия. В электролит добавляют редокс-компоненты, которые редуцируются катоде. Результат такой реакции - электрический ток, изменения в составе электролита при этом не наблюдаются. Естественно, такая редокс-реакция является конкурирующей не только с реакцией декомпозиции, но и с электролизом воды, а значит, выход водорода при введении в электролит компонентов уменьшается. Наиболее используемые редокс-компоненты для стабилизации сульфида кадмия - Fe(CN) 3-/4-[I3-I7] и S^2/S_2^{2-} [9, I5, I7-23]. В настоящей работе использовался полисульфидный редокс-компонент 52-/52-, как хорошо изученный [23], имеющий отличные стабилизирующие свойства [19] и перспективы для использования в производстве водорода [15].

Другой метод для стабилизации нестабильных электродов – покрытие их пленкой из наиболее стабильного материала. Язава с сотрудниками [24] разработали гибридный электрод, покрывая кремниевую солнечную батарею пленкой диоксида титана. Лиоу с сотрудниками [25] создали такую же пару из $\operatorname{Fe_2O_3}$ и $\operatorname{TiO_2}$. В действительности обе системы представляли из себя токовую сеть, где последовательно включены солнечная батарея и $\operatorname{TiO_2}$ -фотоанод. Таким образом возникает еще одна проблема – солнечная батарея должна быть защищена от воздействия раствора.

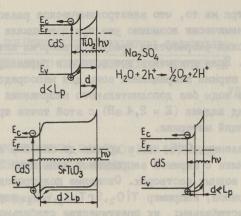


Рис. 1. Защита пленки CdS от корродирующего воздействия раствора; а) Кол с сотр. [261; б) Маруска и Гош [27]; в) наше представление.

Кол с сотрудниками [26] покрывали разные монокристаллы (n-Si,n-GdAs,p-GdAs,n-GdP,n-InP и n-CdS) чески распыленными пленками из ТіО2, (см. рис. Іа). Фототок CdS -анода падал после распыления, т.е. пленка TiO2 представляла из себя барьер для дырок. Маруска и Гош пришли в своем обзоре [27] к выводу, что наиболее перспективна n/n+-гетероструктура, так как в этом случае образуется барьер только для электронов, а не для дырок. Они же здали такие структуры [28] (см. рис. Іб), но распыленные радиочастотным методом пленки оксидов олова, титана алюминия на монокристаллических CdS и CdSe не были статочно стабильными. Спектральные характеристики соответствовали Cd5 и CdSe. Электрол из CdS/SrTiO3, где пленка CdS распылялась на монокристалл SrTiO₃ 75 мкм толщины, имел спектральную характеристику, типичную для SrTiO3, и показал лишь ничтожный фотоответ. Причина кроется в толщине монокристалла SrTiO3 - диффузионная длина дырок намного меньше ее Lp << 75 мкм.

Томкиевич с сотрудниками [29] напыляли TiO_2 , SnO_2 , Nb_2O_2 , Al_2O_3 и Si_3N_4 на GdAs и GdAlAs и тем самым существенно тормозили процесс корозии электродов. Бокрис и Уосаки [30] исследовали химически распыленные пленки на монокристаллах CdS и им удалось повысить эффективность

электродов в четыре раза. Генерирование водорода с помощью гибридного электрода наблюдали Маруска и Гош [3I]. Фото-аноды из CdS/TiO_2 и $CdSe/TiO_2$ созданы радиочастотным напылением. Эффективность $CdSe/TiO_2$ электрода достигала 7%.

Как видно из вышеприведенного, наиболее изучены химически распыленные пленки TiO_2 . Довольно часто использовался метод радиочастотного напыления, но методы термического напыления в вакууме отмечались редко [32]. Причина в технологических трудностях; давление пара TiO_2 при 2000 °C только $\text{I,3}\cdot\text{IO}^{-2}$ мбар и при 2200 °C $\text{I,3}\cdot\text{IO}^{-1}$ мбар [32]. Таких температур трудно достичь при помощи вольфрамовой лодочки, так как она легко плавится из—за локальных перегревов. Несмотря на это, в настоящей работе использовали именно этот метод, так как данные о защитных свойствах термически напыленных пленок TiO_2 отсутствуют. С другой стороны — толщина защитной пленки не должна превышать $\text{Lp} \approx \text{I}$ мкм и для создания таких тонких пленок этот метод может себя оправдать.

2. Экспериментальная часть

Пленки CdS и $Zn_{\chi}Cd_{\chi}S$ были изготовлены методом химической пульверизации на проводящее стекло [33]. Толщина пленок была от 0,5 до 5 мкм.

Пленки TiO_2 напылялись в вакууме $(2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6} \text{мбар})$ с использованием вакуумной установки ВАЕ 080Т фирмы "БАЛЬ—ЦЕРС" (Лихтенштейн). Исходным материалом служил порошковый TiO_2 , из которого смешивалась с тридисциллированной водой паста. Паста помещалась в вольфрамовую лодочку и сушилась при 60^{-0}C , а затем дегазировалась в вакууме. Использование TiO_2 в форме пасты предотвращало образование пыли в процессе термического напыления.

Пленки CdS , напыляемые с TiO_2 , промыли в ультразвуковой ванне (по IO мин в воде, этаноле и дихлорметане, затем по 5 мин в этаноле и воде), сушили при 60 $^{\circ}$ С и помещали в вакуумную камеру. Расстояние между объектом и источником TiO_2 составляло I5 см.

Напыление проводилось нагреванием лодочки до белого каления. Чтобы избежать перегрева контактов и тем самым ухудшения вакуума, напыление проводилось 5-минутными циклами. При суммарном времени напыления от 10 до 50 мин получались пленки толщиной 0,05-0,3 мкм. Сопротивление пленки, определенное четырехзондовым методом, составляло $2,3\cdot10^4$ Ом·см.

Созданную таким образом гетероструктуру встроили в электрохимическую ячейку и измеряли вольт-амперные и спектральные характеристики.

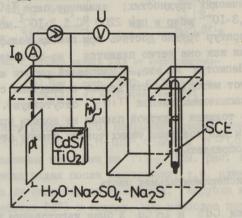


Рис. 2. Фотоэлектрохимический элемент (ФЭХЭ).

В состав электрохимической ячейки (см. рис. 2) входили исследуемый электрод, насыщенный каломельный электрод (SCE) и платиновый противо электрод. Потенциал сканировался уникальным потенциостатом с волновым генератором,фототок возбуждался 300-ваттной ксеноновой лампой (Varian Eimak I350 Bt/m²) через электромагнитную заслонку и монохроматор (KRATOS, SCHOEFFEL INSTR.). Интенсивность возбуждения регистрировалась радиометром (KETTERING YSI 65 A).

Люминесценция пленок возбуждалась ртутной лампой ДРШ--250, разлагалась монохроматором SPM-3 и регистрировалась с ФЭУ-83 и инфракрасным фотосопротивлением.

Все спектры скорригированы с числом падающих фотонов.

3. Результаты и их обсуждение

Проводили 5 серий экспериментов: определение зависимости потенциала плоских зон от концентрации Nq₂S в электролите (I), изучение фотоэлектрических характеристик тонких (\sim I мкм) и толстых (\sim 5 мкм) СdS —пленок (2), $\operatorname{In}_{\chi}\operatorname{Cd}_{1-\chi}\operatorname{S--}$ —пленок (3), $\operatorname{CdS/TiO}_2$ гетероструктур с разной толщиной TiO_2 —пленок (4), изучение фотолюминесценции пленок CdS, напыленных с TiO_2 (5), определение стабильности созданных структур.

3. І. Потенциал плоских зон

0,5 M Na_2So_4 использовали как основной раствор. В нем был растворен Na_2S ($I0^{-3}$ – I M). Измеряли рН раствора и вольт-амперную характеристику CdS -электрода.

Получили

$$pH = 13,48 + 0,98 \log[Na_2S]$$
 (I)

и учитывая, что

$$E_{H}^{+}A_{H} = -0,059I \text{ pH} - 0,246 B,$$
 (2)

где E_H+/H - потенциал водородного электрода, получаем зависимость:

$$E_{H}^{+}/H = - I,05 B - 0,059 log[Na2S].$$
 (3)

Потенциал плоских зон U $_{FB}$ определялся из зависимости I $_{\Phi}^{2}(\cup)$ [III], где I $_{\Phi}$ - фототок и U - потенциал CdS--электрода относительно SCE.

Получена зависимость

$$U_{FR} = const - 0,11 log [Na_2S].$$
 (4)

Джинлей и Батлер [23] определили зависимости U_{FB} от pH ([Nq₂S]=const) и от log [Nq₂S] (pH=const) и получили наклоны 0,06 и 0,055 В соответственно. Суммируя эти значения, получаем 0,II5 В, что хорошо совпадает с полученными нами ранее значением — 0,II В, см. уравнение (4). Абсолютные значения U_{FB} меньше полученных Джинлеем с Батлером [23] и Миноура с сотрудниками [19], но надо учитывать, что pH нашего раствора было ниже. К тому же U_{FB} зависит не только от соединения и раствора, но и от кристалличности и дефектности материала.

3.2. Пленки CdS

Для предотвращения фотокоррозии характеристики пленок измеряли в 0,5 М $Na_2+0,01$ М Na_2 S растворе. Основные параметры, рассчитанные из вольт-амперных и спектральных измерений, представлены в табл. І. Квантовый выход при возбуждении монохроматическим светом с интенсивностью $\Phi=5$ Вт/м² и при длине волны $\lambda=490$ нм, при потенциале фотоэлектрода $U_{\Phi a}=U_{SCF}$, т.е. при U=0, определен по формуле

$$y = \frac{N}{N_0} \cdot 100\% = \frac{I_{\phi} \cdot hv}{\phi \cdot S \cdot q} \cdot 100\%, \qquad (5)$$

где No - число падающих квантов,

 N - число электронов, участвующих в образовании фототока,

I - pototok,

Ф - плотность падающей энергии,

S - площадь ФЭ,

9, - элементарный заряд.

Плотность фототока при белом свете определена при интегральной плотности падающей энергии $\Phi = 1350 \text{ Br/m}^2$.

UFB Iφ У Пленка MRA/CM2 % B 5 MKM 5 MRM **5** MKM I MKM I MKM MKM 185 - I 0.81 16 0.70 21 39 185 - 212 I3 0.78 0.79 29 33 185 - 416 15 0.85 0.85 41 37 185 - 622 0.85 0.86 16 41 56

Таблица I

3.3. Пленки $Zn_{\infty}Cd_{1-\infty}S$

В отличие от пленок CdS для определения квантового выхода $\Phi 3$ из $Zn_{x}Cd_{t-x}S$ использовалось монохроматическое излучение с $\lambda = 390$ нм ($\Phi = Bt/cm^{2}$).

В случае достаточной кривизны зон фототок описывается формулой Гартнера [34]

$$I_{\phi} = q \cdot \Phi \left(1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + L_p} \right) + q \cdot p_0 \cdot D_p / L_p,$$
 (6)

где « - коэффициент абсорбции,

 L_p, D_p и p_0 - соответственно длина, константа диффузии и концентрация дырок при равновесии, а

W - ширина обедневшего слоя, выражаемая как

$$W = K_0 (U - U_{FB})^{1/2}, (7)$$

где U - напряжение смещения фотоэлектрода относительно SCE

К - константа.

Таблица 2

Объект	[Cu]/[Zn] E 7 390mm			oros estad	-U _{FB}	I p		
O CHECK WHEE	86 6	at aug		I скан.	П скан.	I скан.	П скан.	
	prior	эВ	%	В	В	MRA/cm ²	mrA/cm ²	
185-12	IO	2,53	26	0,97	не изм.	30	не изм.	
185-8	IO	2,56	19	0,86	0,88	13	18	
185-13	IO	2,54	18	0,99	0,99	26	42	
185-11	5	2,63	14	I,05	не изм.	15	не изм.	
I85-II	5	не изм	1.5	0,83	0,77	5	7	

$$K_0 = \left[\frac{2\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{q(N_D - N_A)}\right]^{1/2}, \tag{8}$$

где $N_D^-N_A^-$ - число основных носителей в полупроводнике, $\epsilon \cdot \epsilon_0^-$ диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Часть $q \cdot p_0 D_p / L_p$ в уравнении (6), описывающую темновой ток, можно не учитывать (см. рис. 6) и квантовый выход выражается как

$$y = \frac{I_{\phi}}{q \cdot \phi} = 1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L_{p}}.$$
 (9)

При не очень больших смещениях «W <<1 и уравнение (9) можно аппроксимировать следующим образом:

$$Y = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \left[L_{p} + K_{0} (U - U_{FB})^{1/2} \right], \tag{I0}$$

т.е. при константном смещении квантовый выход У прямо пропорционален коэффициенту абсорбции $\alpha(\alpha <<1)$, а зависимость α от энергии падающего кванта [35]

$$\alpha = A \frac{(hv - E_G)^{n/2}}{hv}, \quad (II)$$

где Е - ширина запрещенной зоны,

А - констант,

n=4 - для прямых,

n = 1 - для непрямых электронных переходов.

Таким образом (II) можно использовать для определения оптической ширины запрещенной зоны и механизма электронных переходов.

Линеарная зависимость y^2 или $y^{1/2}$ от hv свидетельствует о доминировании либо прямых, либо непрямых электронных переходов, а $E_{\rm G}$ определяется по точке пересечения прямой $y^{h/2}(hv)$ с hv—осью.

CdS и $Zn_{x}Cd_{4-x}S$ прямозонные полупроводники, т.е. E_{g} в исследованных материалах определялась по зависимости $y^{2}(h_{y})$ (см. рис. 3 и табл. 2).

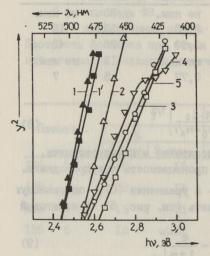


Рис. 3. Спектральная зависимость квантового выхода пленок CdS и Zn_xCd_{1-x}S

1 - CdS (182-1); 1' - CdS/TiO₂ (182-1, вр.напыл. TiO₃ - 32 мин);

2 - Zn_xCd_{1-x}S (185-12); 3 - Zn_xCd_{1-x}S (185-8); 4 - Zn_xCd_{1-x}S (185-13); 5 - Zn_xCd_{1-x}S (185-11);

Ширина запрещенной зоны $Zn_{\Sigma}Cd_{1-\Sigma}S$ смещена в сторону высоких энергий (до 2,62 эВ), см. рис. 3, а кривизна зон $\Phi \partial G$ больше, чем в GdS (см. табл. 2). Наибольший интерес представляют пленки с меньшим содержанием цинка (~ 10 %), так как в этом случае при незначительном перемещении максимума абсорбции достигается U_{FB} ниже 0,9 В. Противоположно пленкам GdS (см. ниже) напыление диоксида титана влияет негативно на квантовый выход и кривизну зон.

3.4. Гетероструктуры CdS/TiO2

Вольт-амперные характеристики были измерены в I M растворе Nq_2S0_4 .

Таблица 3

Объект	Время напы-	Толщи-	1/2	1	1		-	UFB	I	φ
	ления	пленки	77.5	0	/0	id.	2	В	MK/	1/cm ²
	ним	мкм	490	НМ	390	НМ	I	П канир.	I	П нир.
Cd5(182-3)	0	0	19		30		0,35	0,36	40	38
CdS/TiO2	IO	0,1	23		48		0,19	0,43	21	80
n //	15	0,2	20		42		0,20	0,41	24	73
11/1/	26	не изм.	22		45		0,23	0,42	15	70
1	40	0,25	12		33		0,20	0,40	II	48

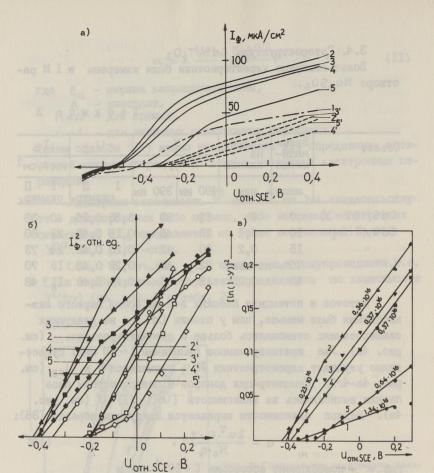
Фототок и потенциал плоских зон во время первого сканирования были меньше, чем у пленки CdS, но на следующих сканированиях становились больше и стабилизировались (см. рис. 4a). Уже кратковременное напыление (\sim 10 мин) существенно улучшает характеристики $\Phi\partial$ — повышаются У и \cup_{FB} (см. рис. 4a-4r). Концентрация доноров в поверхностном слое пленки вычислялась из зависимости $[\ln(1-Y)]-U$ (см. рис. 4в). Наклон зависимости выражается следующим образом [36]:

$$q = \frac{2\alpha^2 \cdot \epsilon_p \cdot \epsilon_0}{N_0 \cdot q}, \qquad (12)$$

где α - коэффициент абсорбции ($\sim 10^{-4}$ см) и

 N_D – концентрация доноров. N_D в исходной пленке была $1,3\cdot 10^{16}~{\rm cm}^{-3}$, после напыления уменьшилась до $0,4\cdot 10^{16}~{\rm cm}^{-3}$. Спектральные зависимости $\Phi \partial$ на основе CdS/TiO₂ обладали ступенькой вблизи поглощения TiO_2 (см. рис. 4r).

Эботе с сотрудниками [36], изучив данным методом химие чески пульверизованные пленки, наблюдали уменьшение концентрации доноров от $1,4\cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ в тонких (0,07 мкм) до 0,33 $\cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ в наиболее толстых пленках. Квантовый выход был максимальный при толщине пленки 0,22 мкм, затем незначительно падал и до толщины 3 мкм остался константным.



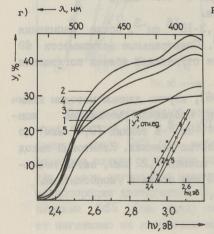


Рис. 4. Фототок (а,б) и квантовый выход (в) в зависимости от потенциала электрода и спектральная зависимость квантового выхода (г) гетероструктур на основе пленки CdS (182-3):

1 - исходный CdS; 2,2' - CdS/TiO₂, время напыл. TiO₂ - 10 мин.;3,3' - CdS/TiO₂(15 мин); 4,4' - CdS/TiO₂(26 мин); 5,5 - CdS/TiO₂(40 мин); 1 - 5 - 11 - сканирование потенциала, 2' - 5'-1 - сканирование потенциала.

3.5. Фотолюминесценция гетероструктур CdS/TiO2

В спектрах фотолюминесценции обнаруживали две полосы - г-полоса (1075 нм) и ИК-полоса (850 нм), (см. рис. 5).

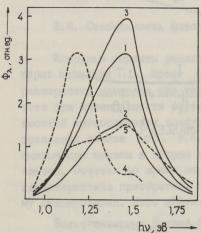


Рис. 5. Спектры фотолюминеспенции плевок CdS и гетероструктур CdS/TiO₂:

1 - CdS (182-3); 2 - CdS/TiO₂ (182-3, 26 мин); 3 - CdS/TiO₂ (182-3, 26 мин); 3 - CdS/TiO₂ (182-3, 26 мин); 4 - CdS (175-3), 5 - CdS/TiO₂ (176-3, 3 мин, отработавшая в 1 м Nq₂SO₄); 4 - CdS (175-3),

Два основных эффекта были замечены: I) напыление TiO_2 усиливает r-полосу; 2) работа $\Phi \ni \mathbf{E}$ в составе $\Phi \ni \mathbf{E}$ усиливает ИК-полосу.

Обе полосы свойственны сульфиду кадмия, изменения в спектрах, вероятно, связаны с созданием новых дефектов в CdS в процессе напыления и фототравления. Нами показан эффект усиления r-полосы после отжига пленок CdS в кислороде [37]. Вполне возможно, что также при напылении TiO_2 кислород внедряется в материал.

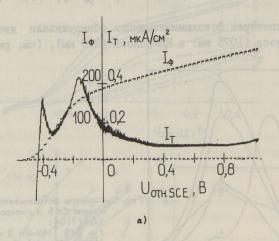
При освещении на фотоаноде генерируются электронно-дырочные пары:

 $CdS + h\gamma \rightarrow h^{\circ} + e'. \tag{I3}$

Электроды удаляются полем от поверхности, а дырки либо реагируют акцепторным ионом из раствора, либо участвуют в реакции декомпозиции анода [38]

$$CdS + 2h^{\circ} \rightarrow Cd^{2+} + S. \tag{14}$$

Протекание реакции (I4) ведет к образованию пленки серы на электроде, что нами визуально наблюдалось на фотоанодах, работающих длительное время в растворе Nq_2SO_4 .



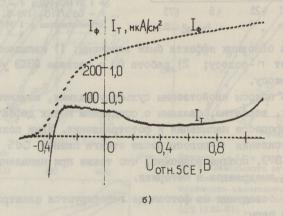


Рис. 6. Фототок и темновой ток пленки CdS (a) и CdS/TiO₂ (6) в зависимости от потенциала (исходная пленки 175-3).

Однако в начальных стадиях декомпозиции решетка CdS, видимо, не разрушается, а образуются вакансии кадмия:

$$CdS + 2h^{\circ} \rightarrow Cd^{2+} + V_{Cd}. \tag{15}$$

В [37] нами сделан вывод, что V_{Cd} должна входить в состав ИК-центра. Таким образом этот вывод настоящим экспериментом подтверждается.

3.6. Стабильность фотоэлектродов

Исходные объекты раскололи на две части, на одну из которых напыляли $\text{Ti}\,0_2$. Кроме спектров и вольт-амперных характеристик измеряли еще темновой ток и стабильность фототока при интенсивности света $1350-2500~\text{Bt.m}^{-2}$. При такой высокой интенсивности возбуждения выявляется эффект фототравления пленок CdS_3 , т.е. вольт-амперные характеристики, снятые при первом и втором сканировании, существенно различаются. Фототок во время первого сканирования усиливается и характеристика приобретает свой типичный вид лишь ко второму сканированию. Этот эффект отсутствует у структур $\text{CdS/Ti}\,0_2$.

Вольт-амперные кривые при возбуждении фактически одинаковые для пленок CdS и CdS/TiO $_2$ (см. рис. 6a и 6б), но темновой ток первых очень маленький и имеет структуру с несколькими максимумами, зависящими от состава электролита,

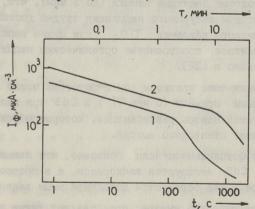


Рис. 7. Деградация фототока исходной пленки CdS (175-3) и гетероструктуры CdS/TiO₂ (38 мин): 1 - CdS; 2 - CdS/TiO₂.

в то время, когда темновой ток гетероструктур в несколько раз больше, бесструктурный и имеет форму диодной характеристики.

Чтобы оценить стабилизирующее действие напыленных пленок TiO_2 , электроды обоих типов работали при сильном возбуждении (2500 Bт. m^2 или I350 Bт. m^2) (см. рис. 7). Фототок начинал сразу падать, но все кривые $\log I_{\phi}$ — $\log t$ имели излом, где убывание тока стало наиболее быстрым. Первая область, которую можно назвать областью относительной стабильности длилась 2 мин для CdS—электродов и I0 мин для CdS/ TiO_2 —электродов. Наверное, к моменту излома пленка корродировалась уже до такой степени, что дальше стала уменьшаться уже рабочая площадь электрода.

4. Выводы

Напыление диоксида титана на химически пульверизованные пленки улучшает их характеристики: увеличивается кривизна зон и фототок, несколько раз повышается стабильность фотоэлектродов в I М растворе No_2So_4 . Несмотря на то, стабильность остается недостаточной для продолжительной работы $\Phi \partial$ в электролите без редокс-компонентов. Для достижения достаточной стабильности необходимо использовать наиболее толстые защитные пленки (до I мкм), что, по крайней мере, методом вакуумного напыления трудно достижимо из-за очень низкого давления Tio_2 или нужно наполнить межиристаллитное пространство органическим наполнителем, как это сделано в [22].

Увеличение кривизны зон и фототока можно объяснить внедрением примеси (О или Ti) в CdS при напылении: компенсируются центры рекомбинации, которые обуславливают уменьшение квантового выхода.

По фотолюминесценции показано, что напылением TiO₂ пленки CdS легируются кислородом, а в процессе работы в растворе в ней образуются дополнительные вакансии кадмия.

Практический интерес представляют также пленки $Zn_{\infty}Cd_{1-\infty}S$ ($x\approx 0.1$), так как в данном случае при незначительном увеличении E_{Q} существенно увеличивается кривизна зон.

Литература

- 1. Gerischer H. // Adv. Electrochem. Energy. 1960. 1. 139.
- 2. Gerischer H. // J. Electrochem, Soc. 1966. 113. 1174.
- 3. Gerischer H., Mindt W. // Electrochem. Acta. - 1968. - 13. - 1329.
 - 4. Fu j is h i m a A., H o n d a K. // Nature (London). 1972. 238. 37.
 - 5. Maruska H.P., Gosh A.K. // Solar Energy. 1978. 20. 443.
 - 6. Rajesh war K.K., Singh F., Dubow J. // Electrichimica Acta. 1978. 23. 111.
 - 7. G e rvi s c h e r H. // Solar Energy Conversion. Topics in Applied Phys. 1979. 31. 115.
 - 8. Butler M.A., Ginley D.S.,// J. of Mat. Sci. 1980. 15. 1.
 - 9. Heller A. // Ace. Chem. Res. 1981. 14. 154.
 - 10. Morrison S.R. // Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes. - Plenum Press, 1981. - 401.
 - 11. Pleskov Yu.V. // Progress in Surface Sci. 1984. 15. 401.
- 12. Hartig K.J., Kittel G. // Wasserstoff als Energieträger, N. Getoff. Springer-Verlag, 1977.
 - 13. Neumann Spallart M., Kalyanasundaram K., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. -1981. - 85. - 112.
 - 14. Gerischer H. // J. Electroanal. Chem. 1975. 58. 263.
 - 15. Fu j i s h i m a A., M a e d a Y., H o n d a K., B r i l m y e r G., B a r d A.J. // J. Electrochem. Sci., 1980. 127. 840.
 - 16. Jimenes I., Salvador P., Dec-

ker F. // Thin Solid Films. - 1985. - 127. - 305.

17. Miller B., Heller A. // Nature. - 1976. - 262. - 680.

18. Hodes G., Manassen J., Cahen B. // Nature. - 1976. - 261. - 403.

19. Min our a H., Tsuiki M., Oki T. //
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. - 1977. - 81. - 588.

20. Bolts J.M., Ellis A.B., Legg K.D., Wrighton M.S. // J. Am. Chem. Soc. - 1977. - 99, 14. - 4826.

21. Wilson R.H. // J. Electrochem. Sci. - 1979. - 126. - 1187.

22. Tenne R. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. - 1981. - 85. - 413.

23. Ginley D.S., Butnler M.A. // J. Electrochem. Soc. - 1978. - 125. - 1968.

24. Yasava K., Morisaki H. // Proc. 2-nd World Hydrogen Energy Conf., Zürich. - 1978, bd. 3, - 1247.

25. Liou T., Yang C.Y., Levine S.N. // J. Electrochem. Soc., - 1982. - 129. - 342.

26. Kohl P.A., Frank S.N., Bard A.J. // J. Electrochem. Soc. - 1977. - 124. - 225.

27. Maruska H.P., Ghosh A.K. // Solar Energy. - 1978. - 20. - 443.

28. Maruska H.P., Ghosh A.K. // Sol. En. Mat. - 1979. - 1. - 411.

29. Tomkievicz M., Woodhall J.M. // J. Electrochem. Soc. - 1977. - 124. - 1436.

30. Bokris J.O'.M., Uosaki K. // Energy. - 1976. - 1. - 95.

31. Ghosh A.K., Maruska H.P. // Final Progress Report, NSF Grant ERD. - 1976 (June). - 75-13901.

32. Balzers // Rev. of Mat. for Vacuum Deposition. - 1985.

- 33. Крункс М., Мелликов Е. Химия тверд. тела. Свердловск. УПИ. — 1980.
- 34. Gartner W.W. // Phys. Rev. 1959. 116. 64.
- 35. Takeuchi M., Itoh T., Nagasaka H. // Thin Solid Films. - 1978. - 83. - 51.
- 36. E b o t h e J., C h a r t i e r P., H g u y e n H. // Cong. Thin Solid Films. 1986. 138. 1.
- 37. Lokhande C.D., Pavar S.H. // Solid State Communications. 1984. 49. P. 756-768.
- 38. Эрм А.Я., Крункс М.И., Пийбе Т.Э., Мелликов Э.Я. Фотолюминесценция гетероструктур на основе сульфида кадмия // Полупроводники и гетеропереходы. Таллин: Валгус. С. 41-43.

A. Erm

Heterostructure CdS/TiO₂ as a Photoanode for Photoelectrochemical Cell

Abstract

A five-fold increase in the stability of spray-py-rolysed CdS and Zn_xCd_{1-x} thin film photoelectrodes was achieved by means of vacuum evaporation of TiO₂.

The photoanodes obtained were built into a PEC-cell containing the aqueous solution of $\rm Na_2SO_4 + \rm Na_2S$. The dependence of photoelectrical properties of the photoanodes on the composition of the solution, the composition and thickness of CdS and $\rm Zn_xCd_{1-x}S$ films as well as the thickness of the $\rm TiO_2$ film were investigated. Photoluminescence of the produced structures was also studied.

The output characteristics of the photoelectrodes — the potential barrier and the quantum yield — were improved by vacuum evaporating on the electrodes of ${\rm TiO}_2$ films with the thickness of 0.1-0.3 $\mu{\rm m}_0$

Heterostruktuur CdS/TiO2 elektrokeemilise elemendi fotoanoodina

Kokkuvõte

TiO₂ vaakumaurustamine suurendas keemiliselt pihustatud kiledest elektroodide stabiilsust 5 korda.

Keemiliselt pihustatud CdS ja Zn_xCd_{1-x}S kiled rakendati tööle fotoelektrokeemilise elemendi valgustundliku anoodina. Fotoanoodi stabiliseerimiseks kaeti ta vaakumaurustatud TiO₂ kilega. Fotoelektrokeemilise elemendi elektroluudiks oli Na₂SO₄ ja Na₂S vesilahus. Uuriti elektroodide fotoelektrilisi omadusi sõltuvalt lahuse koostisest, lähtekilede koostisest ja paksusest ning aurustatud TiO₂ kile paksusest. Tegeldi ka loodud struktuuride fotoluminestsentsiga.

CdS baasil valmistatud elektroodide kvantsaagis (400 nm j.) kasvas ${\rm TiO}_2$ aurustamise tagajärjel ja küündis 25 protsendini. ${\rm Zn_xCd}_{1-x}{\rm S/TiO}_2$ elektroodide eripäraks oli suur tsoonide kõverdumine – kuni 0,9 eV.

Niisiis fotoanoodide tööomadused – stabiilsus, kvantsaagis ja tsoonide kõverdumine – paranesid 0,1-0,3 μ m paksuse TiO_2 kile aurustamisel lähtekiledele.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
TPYJH TALJINHCKOFO HOJUTEXHIYECKOFO UHCTITTTA

УДК 546.22.48; 537.311

А.Я. Эрм, М.И. Крункс, Э.Я. Мелликов

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ХИМИЧЕСКИ ПУЛЬВЕРИЗОВАННЫХ ПЛЕНОК

Тонкопленочные гетероструктуры CdS/C∪2S являются перспективными для солнечных элементов (СЭ) наземного применения из-за дешевизны исходных материалов и простоты технологического процесса. Параметры СЭ зависят от электрических и оптических характеристик базового слоя CdS и метода изготовления гетероперехода. В настоящей работе метод фотолюминесценции использован для анализа оптически активных центров в пульверизованных пленках CdS.

Главным достоинством люминесцентного метода исследования является его высокая чувствительность и возможность изучать тонкие слои материала (\sim 0,I мкм). Так, например, Хванг с сотрудниками [I] методом катодолюминесценции определили фазовые переходы в образовавшемся на CdS тонком (\sim 0,I мкм) слое $\text{Cu}_{\mathbf{x}}$ S. Работы по Φ Л выявляют закономерность, что самые лучшие солнечные элементы получаются на базе CdS, в котором наблюдается интенсивное зеленое краевое свечение ($\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ нм}$) [2, 3, 4]. Такие пленки получены вакуумным напылением. Для химически напыленных пленок такая корреляция между спектром Φ Л и качеством пленки пока не найдена, в спектрах Φ Л доминируют красные и инфракрасные полосы свечения [5], краевое и экситонное свечение не наблюдается.

С другой стороны, существует целый ряд работ по определению химической природы дефектов в материалах A^2B^6 , в том числе в сульфидах кадмия и цинка [6-9], с помощью изучения ФЛ в зависимости от химических условий изготовления материалов — от степени легирования, давления компонента, температуры отжига. В настоящем нами сделана попыт—

ка перевести закономерности ФЛ порошков CdS на химически пульверизованные пленки CdS.

Объектом исследования были пленки CdS, полученные методом пульверизации водных растворов $CdCl_2$ и $SC(NH_2)_2$ [IO], а также пленки, полученные сульфурированием химически напыленных пленок CdO. Φ I возбуждалась ртутной лампой ДРII—250, спектр разложился монохроматором SPM-3, модулированный сигнал усиливался фазочувствительным усилителем и ретистрировался либо фотосопротивлением из $Pb_x Cd_{4-x}S$, либо с Φ 3 и 79. Обработка спектров проведена на персональном компьютере Commodore 64.

A) Специально нелегированные пленки CdS

Изучались сэндвичные структуры $Cd_{1-x}Zn_xS/CdS$ со стороны CdS в зависимости от температуры роста (T_p) пленки и от последующего отжига. Температура роста варьировалась от 415 до 475 °C, затем пленки помещались в ампулу и отжигались в вакууме (40 мин. 400 °C). После очередного измерения (в запаянной ампуле) ФЛ последовал отжиг на воздухе (15 мин. 470 °C).

В спектре наблюдается широкая ($W_{1/2} > 0,5$ эВ) инфракрасная (ИК) полоса с $\lambda_{\text{max}} \approx 850$ нм, интенсивность которой уменьшается с повышением Т,, см. рис. І. Отжиг в вакууме гасит ИК-полосу и вместо нее появляется т.н. Г-полоса (A_{max}≈ 1060 нм). Так как пленки выращивались при довольно высоких температурах (до 475 °С) в атмосфере воздуха, предполагалось, что ИК-полоса связана с адсорбированным решетке CdS кислородом. С этой точки зрения вполне ожиданным было сильное сгорание г-полосы после отжига воздухе (см. рис. I). г-центр нами заранее идентифицирован как ассоциат (Сиса СС)* [6]. В наших предыдущих экспериментах [6-8] при высоких температурах материал был изолирован от атмосферы, но кислород, адсорбированный порошком при комнатной температуре, так и остался в системе. Таким образом, вполне возможно, что кроме меди и хлора в состав г-центра входит и кислород. В пользу такого предположения говорит и работа, опубликованная Бунделем [II] уже в 1959 году. Он наблюдал очень хорошую корреляцию зеленой полосы

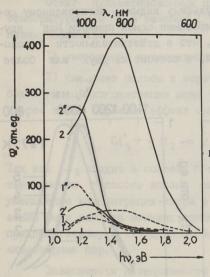


Рис. 1. Спектры химически пульверизованных пленок CdS в зависимости от температуры подложки и от последующего отжига пленки (1',2'-40 мин в вакууме при 400 °C. №1". 2" — дополнительно 15 мин в воздухе при 470 °C).

1 — Т одл. 415 °C.

в ZnS (λ_{max} = 508 нм) с концентрацией кислорода, дозированным в ампулу с порошком ZnS. Центр зеленого свечения меда в ZnS идентифицирован как (Cu Zn Cl_S) [9], а Леэман и сотрудники [I2] экспериментально показали переход этой полосы в r-полосу в ряду твердых растворов ZnS-CdS.

ИК-полоса наблюдалась в сульфиде кадмия, легированном как медью, так и хлором, ее разгоранию способствует отжиг в парах серы [13].

Б) Пленки CdS, легированные медью

Легирование пленок медью было проведено посредством добавления $CuCl_2$ к исходному пульверизуемому раствору. Фотолюминесценция пленок изучалась как при комнатной, так и при температуре жидкого азота. У всех объектов наблюдалась r-полоса свечения (960-1030 нм). С повышением концентрации меди r-полоса смещалась в коротковолновую сторону (см. рис. 2-а и 2-б). Смещение r-полосы скорее всего обусловлено участием донорно-акцепторных пар Cu'_{Cd} - Cl'_S разного порядка в образовании люминесценции. Довольно широкая ($W_{1/2}$ =0,29 эВ) полоса с максимумом при 960 нм, спектр 5 на рис. 2, вероятно, соответствует доминированию коррелированных донорно-ак-

цепторных пар аналогично сульфиду кадмия, легированному серебром и хлором при превалировании одной примеси над другой [14]. Отсюда вытекает, что в действительности г-полоса не является элементарной, а состоит из двух или более подполос.

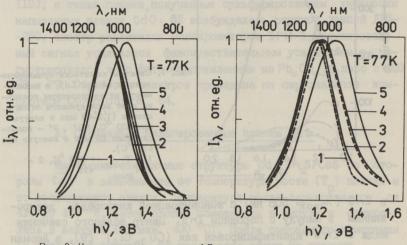


Рис. 2. Нормированные спектры ФЛ химически пульверизованных пленок CdS: Cu (a) и последовательно отожженных в потоке H₂ (б). Концентрация CuCl₂ в исходном растворе O (1).² . 10⁻⁵ (2), "4 . 10⁻³ (3), 10⁻⁴ (4) и 2 . 10⁻⁴ моль/л (5).

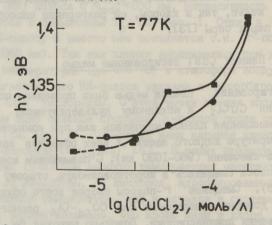


Рис. 3. Смещение коротковолнового края 'п - полосы ФЛ в зависимости от концентрации CuCl₂ в исходном растворе (hy измерена на полувысоте полосы).
О - исходные пленки, □ - пленки, отожженные в потоке H₂.

Отжиг пульверизованных пленок в потоке водорода при температуре 310 °C в течение I часа обуславливает два основных эффекта:

- I) уменьшение интенсивности ФЛ в 2-3 раза,
- 2) смещение полосы в коротковолновую сторону при наиболее низкой концентрации меди (см. рис. 3). Оба явления скорее всего отражают эффект очистки материала от хлора:

$$Gl_s^* + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow V_s^* + HCl\uparrow$$
. (1)

Так как Cl's входит в состав рацентра, то уменьшение интенсивности располось вполне ожидаемо. С другой стороны, уменьшение концентрации клора в материале ведет к доминированию меди уже при меньших концентрациях, а тем самым и к предполагаемому в [14] доминированию коррелированных донорно-акцепторных пар.

Зависимости интенсивности (I), положения максимума (2) и полуширины (3) г-полосы от концентрации меди в исходном растворе представлены на рис. 4. Полуширина при ма-

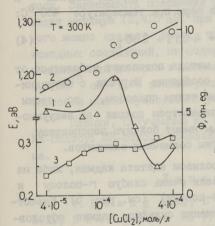


Рис. 4. Интегральная иктенсивность (1, △), смещение спектрального максимума (2, ○) и полуширина (3, □) г - полосы
пульверисованных пленок CdS: Со
в зависимости от концентрации
CuCl₂ в исходном растьоре.

лых концентрациях меди увеличивается в основном за счет смещения коротковолнового края (см. также рис. 2 и 3). В области, где интенсивность люминесценции максимальна ([CuCl₂] $\approx 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}$) полуширина проходит плато, затем опять незначительно увеличивается до значений ~ 0.31 эВ. Смеще-

ние максиму ма полосы в коротковолновую сторону вполне ожидаемо, так как уже в предыдущей серии объектов (см. рис. 2 и 3) наблюдалось задоминирование корреляционных ДАП начиная с концентрации меди 10^{-4} моль/л.

Дальнейшее смещение полосы может быть объяснено кулоновским взаимодействием между донором и акцептором в ДАПе²/єR [151, обуславливающим большую энергию рекомбинации электрона с дыркой.

В) Пленки CdS, полученные сульфурированием химически пульверизованных пленок CdO

Пленки оксида создавались пиролизом растворов ацетата кадмия или нитрата кадмия

$$Cd(COOH)_2 + O_2 \rightarrow CdO + CO_2 + H_2O$$
 (2)

$$2Cd(NO_3)_2 \rightarrow 2CdO + 4NO_2 + O_2.$$
 (3)

Полученные таким способом оксидные пленки были переведены в сульфид кадмия в запаянных кварцевых ампулах в присутствии насыщенных паров серы при температуре 450 °C:

$$4Cd0 + 3S_2 \rightarrow 4CdS + 2SO_2$$
. (4)

Использование данного метода позволяет избавиться от примеси хлора в пленках. По сообщению Маруска с сотрудниками [4] пленки, полученные таким способом, по своим электрическим и оптическим параметрам похожи на вакуумнонапыленные пленки и тем самым имеют большую перспективу для использования в технологии солнечных элементов.

Пленки, полученные пиролизом ацетата кадмия, либо не люминесцировали, либо показали очень слабую r-полосу и зеленое краевое излучение (з-полосу) (см. рис. 5). Известно, что зеленое краевое излучение сульфида кадмия обусловлено излучательными переходами с водородоподобных доноров ($E_D \approx 0.03~\text{зB}$) на мелкие акцепторы ($E_A \approx 0.17~\text{зB}$) (см. например [I6]), которыми могут служить Li и NG. Введение донорной примеси ведет к значительным изменениям в форме з-полосы, а при больших концентрациях донора, например, хлора, фононная структура вообще исчезает [I4]. Такое же влия-

ние на з-полосу имеет избыточное давление кадмия [17]. Введение в CdS таких акцепторов, как Cu и Ag, гасит з-полосу [18].

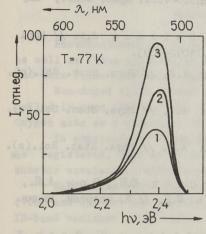


Рис. 5. Краевое излучение пленок CdS изготовленных сульфурированием пульверизованных пленок:

1 - Т = 480 °C; 2 - Т подл. = 435 °C; 3 - Т подл. = 410 °C.

В [14] подробно изучено влияние примеси хлора на з-полосу. Зависимость положения бесфононной линии з-полосы проходит минимум (2,415 вВ) при $N_{\rm CL} \approx 10^{18}$ см $^{-3}$. Из вышесказанного можно сделать вывод, что несмотря на использование исходных соединений, не содержащих легирующих примесей, концентрация доноров в пленках остается довольно высокой ($\sim 10^{18}$ см $^{-3}$), а концентрацию остаточных акцепторов таким способом можно существенно уменьшить.

Пленки, полученные из нитрата кадмия, показали r- и ИК-полосу. ИК-полоса исчезала после отжига пленки в вакууме.

Литература

1. Hwang H.L., Loferski J.J., DeMeo E.A., Beaulieu R. // J. Cryst. Growth. - 1982. -59. - P. 425-431.

2. Hall R.B., Birkmire R.W., Hench T.L., Meakin J.D. // Proc. 14-th IEEE Photovolt. Spec. Conf. San Diego, Calif. 1980. - New York, N.Y., 1980. - P. 706-708.

3. Hench T.L., Bragnagnolo J.A.,

- Delgado J.E., Leyman P.F., Motta P.F. // J. Vac. Sci. Technol. - 1983. - A1. - P. 360-363.
- 4. Maruska H.P., Young A.R., Wrons-ki C.R // Proc. 15-th IEEE Photo-volt. Spec. Conf., May 12-16, 1981. P. 1030-1034.
- 5. Feldman B.J., Duisman J.A. // Appl. Phys. Lett. 1980. 37. P. 1092-1093.
- 6. Kukk P.L., Erm A.J. // Phys. Stat. Sol.(a). 1981. 67. P. 395-406.
- 7. Kukk P.L., Erm A.J. // Phys. Stat. Sol.(a). 1983. 75. P. 91-100.
- 8. Kukk P.L., Erm A.J. // Phys. Stat. Sol.(a). 1983. 75. P. 393-399.
- 9. Кукк П.Л., Крусток Ю.И., Эрм А.Я., Мядассон Я.Э., Моин М.Д. // Ж. неорган. химии. 1984, 29.—С. 46—50.
- 10. Krunks M., Mellikov E., Sork E. // Thin Solid Films. - 1986. - 145. - P. 105-109.
 - II. Бундель А.А., Жуков Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. Физика. 1959, 23. С. 1326.
- 12. Lehmann W. // J. Electrochem, Soc. 1966. 113. P. 449-455.
- ІЗ. Алтосаар М.Э., Кукк П.Л., Хийе Я.В. // Ж. неорган. химии. — 1983, 28. — С. 69—75.
- 14. Крусток Ю.И. Центры рекомбинации в сульфидах цинка и кадмия // Автореферат.—Тарту, 1987.
- 15. De an P.J. Progress in Solid State Chemistry. (Pergman, New York, 1973), Vol. 8. P. 1.
- I6. Дякин В.В., Ризаханов М.Д., Хилимова Н.Н., Шейнкман М.К. // ФТП. - 1980. - Т. 14. - С. 691-694.
- 17. Uchida I. // J. Phys. Soc. Jap. 1966. Vol. 211. P. 645-649.
 - 18. Shiraki Y., Shimada T., Komatsubara F. // J. Phys. Chem. Solids. - 1977. - Vol. 38. - P. 937-941.

A. Erm, M. Krunks, E. Mellikov

Photoluminescence of Spray-pyrolysed CdS Thin Films

Abstract

Photoluminescence of spray-pyrolysed CdS thin films as well as films produced by sulfurizing spray-pyrolysed CdO thin films have been studied.

Non-doped films showed infrared luminescence. The socalled IR-band (850 nm) and r-band (1060 nm) were detected. Oxygen acts as a component of the r-center in these films.

In copper-doped films only the r-band (1060-960 nm) was registered. This band becomes broader and shifts to shorter wavelengths with increasing copper concentration.

Sulfurized films showed a weak infrared luminescence (1060 and 850 nm) and a green edge emission (518 nm). The IR-band vanished after vacuum annealing.

A. Erm, M. Krunks, E. Mellikov

Keemiliselt pihustatud kilede fotoluminestsents

Kokkuvõte

Uuriti keemiliselt pihustatud ja kaadmiumoksiidi sulfureerimisel saadud kaadmiumsulfiidkilede luminestsentsi. Legeerimata kiledes registreeriti infrapunased kiirgusribad 1060 nm (r-riba) ja 850 nm (NK-riba) juures. On näidatud, et r-tsentri koosseisu peab kuuluma hapniku aatom.

Vasega legeeritud kiledes registreeriti ainult r-riba (960-1060 nm), mis vase kontsentratsiooni kasvades muutus laiemaks ja nihkus suuremate energiate suunas.

Sulfureeritud kiledes registreeriti nõrk roheline äärekiirgus (518 nm), r-riba (1060 nm) ja NK-riba (850 nm), neist viimane kadus pärast vaakumlõõmutust. TAILINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
TPYJH TAJJINHCKOFO NOJINTEXHNYECKOFO NHCIMTYTA

УДК 621.317.799: 621.315.592 А.А. Гаврилов, А.В. Кошелап

ИСТОЧНИК СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ТОКА ДЛЯ МНОГОКРАТНОГО АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В работе [I] приводится описание установки для многократного анодного окисления полупроводников в гальваностатическом режиме. Этот процесс широко применяется при исследовании физических свойств подупроводников [2]. Установка состоит из сосуда для окисления, допускающего быструю смену образца и транзисторного стабилизатора тока. В настоящей работе описан стабилизатор тока, конструкция которого представляет собой дальнейшую разработку схемы, приведенной упомянутой работе [I]. При лучших основных параметрах конструкция более проста и компактна за счет меньшего количества примененных элементов. С целью увеличения надежности из схемы исключено электромагнитное реле, прерывающее цесс окисления при достижении падения напряжения на окисле определенной величины (этот режим работы используется многократного получения окисных пленок одной и той же шины, поскольку при гальваностатическом окислении напряжение на окисле пропорционально его толщине [2]). Роль прерывателя в усовершенствованной схеме выполняет фототиристорный оптрон в паре с регулирующим ток транзистором. В отличие от предыдущей разработки установка тока окисления более проста и производится с помощью переключателя диапазонов и одного потенциометра, пропорциональная шкала которого может быть отградуирована непосредственно в миллиамперах.

Принципиальная схема источника тока приведена на рис. І. Собственно стабилизатор тока собран по схеме токо-стабилизирующего двухполюсника [3]. В отличие от предшествующей схемы в нем применен один высоковольтный транзистор VII. Ток через нагрузку (сопротивление анодного окисла),

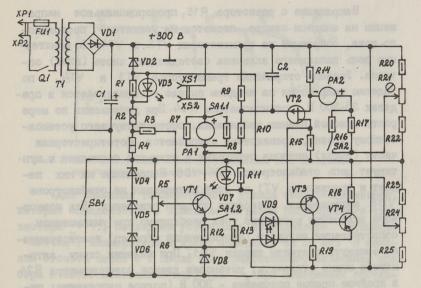


Рис. 1. Принципиальная схема стабилизатора тока: VT1-KT828A; VT2-KП103E; VT3-KТ301E; VT4-KТ501И; VD1-КЦ405A; VD2-Д814A; VD3-АЛ336B; VD4- VD6-Д818Г; VD7-АЛ-307A; VD8-КС456A; VD9-АОУ103A; PA1-PA2 - M2003-50 мкA; R1-130; R2-10 к; R3-5,1 к; R4-300; R5-1 к; R6-510; R7-300; R8-24; R9-2,6 M; R10-300 M; R11-82; R12-24 к; R13-3 к; R14-2,4 к; R15-3,9 к; R16 = 3,9 к; R17-64 к; R18-430; R19-10 к; R20-160; R21-100; R22-2,4 к; R23-200; R24-1 к; R25-2 к; C1-20 мк X400 B; C2-3,3 н. (резисторы, отмеченные звездочкой, подбираются при регулировке).

подключенную к клеммам XS1 и XS2 устанавливается плавно потенциометром R5, который включен параллельно стабилотронам VD4-VD6·В схеме применены два поддиапазона тока окисления - 0,05-0,5 мА и 0,5-5,0 мА, устанавливаемые переключателем SA1, изменяющим сопротивление в эмиттерной цепи транзистора VT1· Одновременно происходит и переключение аналогичных поддиапазонов миллиамперметра PAI, измеряющего ток через образец.

Падение напряжения на нагрузке, увеличивающееся по мере роста анодного окисла, измеряется высокоомным вольт-метром, собранным по дифференциальной схеме на полевом транзисторе VT2. Регистрирующий напряжение прибор PA2 включен между истоком транзистора и делителем напряжения R20-R22. Нуль вольтметра устанавливается потенциометром R21, выведенным "под шлиц". Переключателем SA2 устанавливается желаемый поддиапазон измерения - 0-50 или 0-500 В.

Напряжение с резистора R15, пропорциональное напряжению на анолном окисле, подается на усилитель постоянного тока, собранный на транзисторах VT3 и VT4. В эммитерную цепь послепнего включена светопиодная часть (вход) оптрона. Уровень открывания транзисторов VT3 и VT4 по падению напряжения на анодном окисле устанавливается в пределах 25-300 В потенциометром R 24. При постижении по мере роста окисной пленки напряжения, соответствующего установленному уровню, транзисторы открываются, фототиристорная часть (выход) оптрона переходит в открытое состояние и щунтирует цепь стабилотронов VD4-VD6. Напряжение на них падает и транзистор VT1 за счет напряжения на стабилотроне VD8 закрывается, прекращая процесс окисления. Для повторного включения источника тока необходимо при уменьшенном сопротивлении нагрузки (неокисленный образец) кратковременно замкнуть контакты кнопки SB1. При желании схему автоматики можно отключить, установив движок потенциометра R24 в крайнее правое положение - 300 В (полное напряжение питания схемы), поскольку такое падение напряжения на образце непостижимо.

Вольтметр и схема отключения источника тока питаются напряжением со стабилотрона VD2. Светодиод VD3 сигнализирует о включении прибора в сеть, а светодиод VD7 о срабатывании схемы автоматического отключения.

Коэффициент стабилизации тока при изменении сопротивления нагрузки, измеренный в диапазоне токов 0,05-5,0 мА на нагрузке $R_{\rm H}=$ I к0м, не хуже 10^3 . Этот коэффициент определялся по формуле

$$K_{CT} = \frac{\Delta R_{H}/R_{H}}{\Delta J_{H}/J_{H}},$$

где Ј, - ток через нагрузку.

Семейство кривых стабилизации тока приведено на рис. 2. Анализ кривых показывает, что стабилизация тока прекращается (уменьшение тока на несколько процентов от установленного) при увеличении сопротивления нагрузки до таких значений,
для которых падение напряжения на ней близко к напряжению
питания схемы (280-290 В).

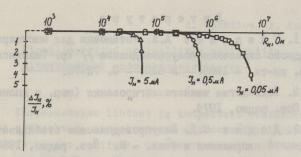


Рис. 2. Зависимости относительного уменьшения тока стабилизации при увеличении сопротивления нагрузки.

Для снижения температурного дрейфа тока стабилизации, который определяется в основном нагревом регулирующего транзистора VT1, последний установлен на радиаторе площадью
~250 см². Температурный дрейф измерялся за 10 мин с началом отсчета через 5 с после непосредственного включения прибора в сеть. Постоянная нагрузка R_н при измерениях составляла 1 кОм. При таком сопротивлении и токах 0,05-5,0 мА

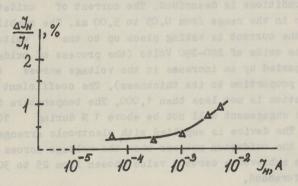


Рис. 3. Температурный дрейф тока стабилизации (см. текст).

практически вся мощность рассеивается на регулирующем транзисторе. Как видно из рис. 3, дрейф в таких экстремальных условиях не превышал за указанное время (как правило, достаточное для проведения одного цикла анодного окисления) величины в I %.

Литература

- I. Гаврилов А.А. Установка для многократного анодного окисления полупроводников // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1986. - № 620. - С. 73-78.
- 2. Технология ионного легирования (пер. с японского) - М.: Сов. радио, 1974.
- 3. Додик С.Д. Полупроводниковые стабилизаторы постоянного напряжения и тока. М.: Сов. радио, 1980.

A. Gavrilov, A. Koshelap

The Source of Stabilized Current for Reiterative Anodic Oxidation of Semiconductors

Abstract

A simple and compact stabilizer of the current for reiterative anodic oxidation of semiconductors in galvanostatic conditions is described. The current of oxidation is chosen in the range from 0.05 to 5.00 mA. The stabilization of the current is taking place up to the voltage across the oxide of 280-290 Volts (the process of oxidation is accompanied by an increase in the voltage across the oxide in proportion to its thickness). The coefficient of stabilization is not less than 1,000. The temperature drift after the engagement will not be above 1% during 10 minutes. The device is supplied with electronic arrangement stopping the oxidation process when the voltage across the oxide has achieved a certain value chosen from 25 to 300 Volts beforehand.

Stabiliseeritud vooluallikas pooljuhtide mitmekordseks anoodoksudeerimiseks

Kokkuvõte

Kirjeldatakse lihtsat ja kompaktset voolustabilisaatorit pooljuhtide mitmekordseks anoodoksudeerimiseks galvanostaatilises režiimis. Oksudeerimisvoolu võib valida vahemikus 0,05-5,0 ma. Voolu stabiliseerimine toimub pingeni 280-290 V. Oksudeerimisprotsessi jooksul toimub oksiidil pinge kasv, mis on proportsionaalne tema paksusega. Stabiliseerimistegur on suurem kui 10³. Pärast seadme sisselülitamist ei ületa voolu temperatuuriline triiv 10 minuti jooksul 1 %. Seade on varustatud automaatlülitiga, mis katkestab oksudeerimisprotsessi, kui pinge oksiidil on saavutanud etteantud väärtuse (25-300 V).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
TPYJIN TAJJINHCKOFO NOJUTEXHUYECKOFO UHCTUTYTA

УДК 621.3.048

В.П. Бендер, В.А. Веймер, А.Л. Мере

ВЛИЯНИЕ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН

По условиям эксплуатации, прокладочные резины, служащие для герметизации или электроразъединения узлов, подвертаются статическим, а в движущихся узлах также и динамическим деформациям. Изменения структуры, появление разрывов и трещин может в условиях влажной среды привести к существенному снижению их электроизоляционных свойств.

В настоящей работе приведены результаты исследования изменения удельного поверхностного сопротивления ρ_s и удельного объемного сопротивления ρ_v прокладочных резин марок ИРП-1074 и ИРП-1075 при длительном воздействии влажной среды и всестороннем статическом растяжении образцов. На тех же объектах измерялось также влияние знакопеременных динамических деформаций, с целью обнаружения усталостных явлений, выражающихся в ухудшении электроизоляционных свойств.

I. Влияние длительных воздействий статических напряжений и высокой влажности

Для изучения влияния статических механических напряжений была использована установка для создания статических деформаций изгиба, одностороннего и всестороннего растяжений, описанная в работах [I, 2]. Исследовалось влияние длительного воздействия (до 3-х лет) статических механических напряжений на удельное поверхностное $\rho_{\rm S}$ и объемное $\rho_{\rm V}$ сопротивления резин вышеуказанных марок, помещенных в среду с относительной влажностью $\rho_{\rm S}$. При этом для каждой марки резины один из образцов подвергался всестороннему растяжению на IO % (нагруженный образец), а другой образец не подвергался воздействию механических напряжений (контроль-

ный образец). Результаты измерений за период IO месяцев приведены в таблице I. На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

- I. Электроизоляционные свойства резин марок ИРП-1074 и ИРП-1075 при длительном нахождении их во влажной среде снижаются как при наличии, так и при отсутствии в них механических напряжений, но наличие механических напряжений (всестороннего растяжения) обуславливает дополнительное ухудшение электроизоляционных свойств по сравнению с контрольным образцом. При этом следует заметить, что механические напряжения во влажной среде наиболее существенно снижают удельное поверхностное сопротивление ρ_s .
- 2. При статическом всестороннем растяжении на $10\,\%$ дополнительное снижение удельного поверхностного сопротивления по сравнению с контрольным образцом за $10\,$ месяцев составило у резины ИРП-1074 до $30\,\%$, а у резины ИРС-75 до $11\,$ раз. В то же время дополнительное снижение удельного объемного сопротивления $\rho_{\rm V}$ под влиянием механических напряжений за $10\,$ месяцев у резин этих же марок не превысило $20\,\%$.
- 3. За 10 месяцев пребывания во влажной среде не были достигнуты стационарные значения удельных сопротивлений как у нагруженных, так и у контрольных образцов. За это время у резины марки ИРП-1074 величина $\rho_{\rm V}$ снизилась в 5 раз у контрольных образцов и в 6 раз у нагруженных образцов, а у резины марки ИРП-1075 соответственно в 29 и в 34 раза. Величина $\rho_{\rm S}$ за это же время снизилась у резины марки ИРП-1074 в 5 раз у контрольных образцов и в 7,5 раза у нагруженных образцов, а у резины марки ИРП-1075 соответственно в 10^3 и в 10^4 раза.
- 4. При любой влажности как у нагруженных так и у контрольных образцов величина удельного объемного сопротивления $\rho_{\rm V}$ у резины марки ИРП-1075 на 3 порядка больше, чем у резины марки ИРП-1074.
- 5. В сухой атмосфере при влажности менее 60 % удельное поверхностное сопротивление ρ_S у резины марки ИРП-1075 на 3 порядка больше, чем у резины марки ИРП-1074, как у нагруженных, так и у контрольных образцов. Во влажной среде

со временем эта разница уменьшается и исчезает примерно через 6 месяцев как у нагруженных так и у контрольных образцов.

- 6. Более длительное пребывание во влажной среде как нагруженных так и контрольных образцов не выявило новых эффектов во временной зависимости ρ_{S} и ρ_{V} , значения которых установились примерно через 1,5-2 года после начала эксперимента на постоянном уровне около 10 % ниже уровня ρ_{S} и ρ_{V} после 10-месячного пребывания образцов во влажной среде.
 - 2. Влияние знакопеременных механических напряжений на электроизоляционные свойства диэлектрических материалов

2. І. Постановка задачи

Как показали исследования, выполненные в работе [2], статические механические напряжения могут вызвать появление микро- и макродефектов на поверхности диэлектрических материалов, что в условиях влажной среды приводит к снижению их электроизоляционных свойств.

При воздействии на диэлектрик знакопеременных механических напряжений следует ожидать более интенсивного образования макро- и микродефектов на его поверхности, возможно также возникновение трещин от усталости материала. В условиях влажной среды это может привести к более интенсивному снижению электроизоляционных свойств диэлектрика по сравнению со случаем воздействия на него равных по абсолютной величине статических механических напряжений. Кроме того, при воздействии на диэлектрик с волокнистой структурой (например, стеклотекстолит) знакопеременные механические напряжения могут вызвать образование микрокапилляров вдоль волокон внутри диэлектрика, что в условиях влажной может привести к дальнейшему ухудшению его электроизоляционных свойств. Но с другой стороны, воздействие на диэлектрик знакопеременных механических напряжений связано с затратой определенного количества энергии, что может привести к нагреву диэлектрика и к повышению его температуры по сравнению с температурой окружающей среды. А это обстоятельство способствует удалению влаги из диэлектрика и улучшению его электроизоляционных свойств.

Для определения совместного влияния этих противоположных тенденций были выполнены экспериментальные исследования, результаты которых приведены в разделе 2.3.

2.2. Стенд для создания знакопеременных механических напряжений в диэлектриках в среде с различной влажностью

Требования к испытательному стенду следующие:

- I. Механические напряжения знакопеременные с частотой от 0 до 5 Гц.
- 2. Растяжение упругих диэлектрических материалов всестороннее.
- 3. Относительная влажность среды до IOO % (создается испарением воды).
- 4. Возможность измерения активного сопротивления диэлектриков в нагруженном состоянии.

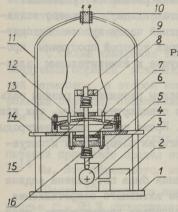


Рис. 1. Установка для создания знакопеременных напряжений:

1 — подставка; 2 — электродвигатель, 3 — редуктор; 4 — экспентрик; 5 — нижний толкатель; 6 — уплотнительная резиновая прокладка; 7,12 — измерительные электроды; 8,16 — возвратные пружины; 9 — верхний толкатель; 10 — ввод-изолятор из тефлоне; 11 — стеклянный купол; 13 — отверстия для сообщения с нижней стороной образца; 14 — опорная плита; 15 — образец испытуемой резины.

Стенд (рис. I) состоит из основания (I) с размерами 350 х 350 х IO мм, изготовленного из стали. Основание имеет резиновые ножки для ослабления вибрации. На основании крепится электродвигатель (2) типа УВ ОБІ ПС мощностью 300 Вт при I4000 об/мин. Для увеличения крутящего

момента и снижения скорости вращения применяется редуктор (3) с передаточным числом 20:1. Входной вал редуктора соепиняется с валом электродвигателя резиновой муфтой. К выходному валу редуктора крепится эксцентрик (4), по которому скользит шарик, закрепленный в гнезде на конце нижнего толкателя (5). Нижний толкатель пропушен через направляющую втулку. Тем самым обеспечивается возвратно-поступательное движение нижнего толкателя и испытуемого образца, скольку толкатель упирается в образец с нижней стороны. Образец в виде круглой пластины диаметром 60 мм крепится между фланцами на опорной плите (14). С верхней стороны образца установлен верхний толкатель (9). Оба толкателя прижаты к образцу в любом положении при помощи возвратных пружин (8,16). Концы толкателей изолированы от образца тефлоновыми наконечниками. Всестороннему знакопеременному динамическому растяжению подвергается центральная часть разца пиаметром 40 мм.

Изоляция от окружающего пространства обеспечивается стеклянным куполом (II). Нижний край стеклянного купола плотно прилегает к опорной плите и дополнительно уплотнен вакуумной смазкой. Уплотнительная резина (6) уплотняет подкупольное пространство в месте захода нижнего толкателя через опорную плиту. В верхней части купола находится тефлоновый изолятор (IO), через который пропущены провода с тефлоновой изоляцией, идущие к измерительным электродам.

При всестороннем динамическом растяжении резины нельзя использовать трехэлектродную стандартную схему, так как площадь поверхности изменяется. Кроме того, сами электроды препятствовали бы действию влаги на поверхность испытуемого материала.

На первом этапе исследования была поставлена задача выяснить относительное изменение активного сопротивления испытуемого материала под воздействием динамических механических напряжений. Поэтому решено было использовать простейшую двухэлектродную схему измерения активного сопротивления.

Игольчатые электроды диаметром I мм прокаливали насквозь испытуемый образец на расстоянии 20 мм друг от друга и располагались симметрично относительно центра образца. Таким же образом располагались измерительные электроды в контрольном образце, находящиеся также под куполом. Сопротивление измерялось тераомметром Е6-I3A при измерительном напряжении I00 В. Частота знакопеременных механических напряжений контролировалась стробоскопом и регулировалась измерением напряжения питания электродвигателя.

2.3. Влияние знакопеременных механических напряжений на электроизоляционные свойства диэлектрических материалов во влажной среде

Экспериментальные исследования выполнялись по изложенной ниже методике.

Испытуемый образец резины марки ИРП-1074 диаметром 60 мм и толщиной 4,3 мм зажимался между фланцами. Затем вставлялись измерительные электроды в образец, подвергавшийся воздействию знакопеременных механических напряжений (нагруженный или исследуемый образец), и в такой же образец из такого же материала, не подвергавшийся воздействию механических напряжений (контрольный образец). Исследуемый и контрольный образец располагались на одинаковом уровне под куполом стенда.

С целью измерения температуры в зоне растяжения в исследуемый образец вставлялся один конец медно-константановой термопары, а второй конец термопары вставлялся в контрольный образец. Напряжение термопары измерялось вольтметром B2-20.

Сопротивление сухих образцов резины перед началом испытаний превышало предел измерения прибора E6-I3A, равный 10^{14} Ом. Это объясняется малой поверхностью контактов.

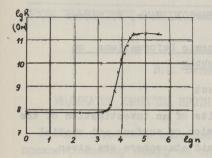
После 10-часового пребывания образцов в среде с влажностью r=98% сопротивление образцов снизилось у исследуемого до $R_{\rm M}=8\cdot 10^7$ Ом и у контрольного до $R_{\rm K}=2\cdot 10^6$ Ом. Так как время для пропитывания образцов резины влагой было небольшим, можно считать, что это в основном поверхностное сопротивление. После начала эксперимента при частоте знакопеременной нагрузки 5 Γ ц наблюдалось увеличение сопротив-

Таблица І

ностное сопротивление, С - относительное растяжение, г - относительная влажность атмосферы резины при температуре 295 К; р_v - удельное объемное сопротивление, р_s - удельное поверх-Блияние влажной среды и всестороннего статического растяжения на удельное сопротивление

	のとはは					では、		V III		が、利用
Марка	Измеряемая д Мсходное	8	Исходное		Время в	месяцах	Время в месяцах при г = 98 %	% 86		
резины	величина	2	значение при ==50 %	0,1	0,33		0,33 1 2	4	æ	10
ИРП-1074	MPII-1074 Pv., OM M	0	2,7.108	1,8.108	1,4.108	1,3.108	I,8.108 I,4.108 I,3.108 I,3.108 I,2.108 7,I.107 5,2.107	1,2.108	7,1.107	5,2.107
		10	2,7.108	1,7.104 1,2.104 1,2.104 1,2.104 1,1.104 6,8.107 4,5.107	1,2.108	1,2.108	I,2.108	I,I.108	6,8.107	4,5.107
	ps, OM M	0	5,1.1011		2,3.1011	1,9.1011	I,6.1011	I,4.1011	I,2.1011	9,5.IO10
	ASS SECTION OF SECTION	10	5,1.10II		2,I.10II	I,6.10II	I,2.10II	I,I.IOII	7,8.IOIO	2,8.10 ^{II} 2,1.10 ^{II} 1,6.10 ^{II} 1,2.10 ^{II} 1,1.10 ^{II} 7,8.10 ^{IO} 6,7.10 ^{IO}
MPII-1075	pv. om	0	9,7.10II	100000000000000000000000000000000000000	6,9.IOIO	6,5.10 ¹⁰	5,1.1010	4,7.10 ¹⁰	3,5.1010	7,6.10 ¹⁰ .6,9.10 ¹⁰ 6,5.10 ¹⁰ 5,1.10 ¹⁰ 4,7.10 ¹⁰ 3,5.10 ¹⁰ 3,4.10 ¹⁰
BR	No. 35 Maria Maria Maria Maria	10	9,7.10II	7,6.10 ¹⁰	6,0.10 ¹⁰	5,4 .IOIO	4,9.10 ¹⁰	4,3.1010	3,4.1010	7,6.1010 6,0.1010 5,4.1010 4,9.1010 4,3.1010 3,4.1010 2,8.1010
	ps, om	0	I,8.10 ¹⁴ I,3.10 ¹⁴ I,2.10 ¹⁴ 7,4.10 ¹³ 4,4.10 ¹² I,9.10 ¹² I,8.10 ¹¹ I,6.10 ¹¹	I,3.1014	I,2.1014	7,4.10I3	4,4.1012	I,9.1012	I,8.10II	1,6.10II
	1991 6.01 6.01 1991	10	I,8.1014	2,6.I0 ^{I3}	I,1.1013	7,I.10I2	3,5.IOII	I,4.10II	2,5.1010	I,5.1010

ления и температуры у исследуемого образца, это увеличение стало особенно заметным, начиная с 10^3 цикла. Температура повысилась до 2,2 К и осталась постоянной после 10^4 циклов (рис. 2).



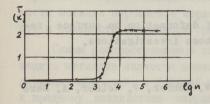


Рис. 2. Зависимость сопротивления R_и и температуры T от числа n пиклов знакопеременной нагрузки.

На основании данных эксперимента можно сделать вывод, что повышение температуры исследуемого образца вследствие механических колебаний приводит к новому термодинамическому равновесному состоянию поверхности. На этой поверхности уменьшается количество влаги и вследствие этого поверхностное сопротивление увеличивается на 3-4 порядка.

После окончания 20-часового цикла испытаний начальное сопротивление исследуемого образца восстанавливалось в течение 3-х часов. Всего было проведено пять 20-часовых циклов испытаний. При этом никаких усталостных явлений в исследуемом образце не наблюдалось.

Литература

І. Бендер В.П., Веймер В.А., Мере А.Л, Ронинсон А.Д., Силас А.Э. Влияние механических напряжений на поверхностную и объемную проводимости некоторых диэлектриков // Тр. Таллинск. политехн. ин-та.-1986. — № 620. — С. 65-72.

2. Отчет по договорной работе № 029/2-I30I070I / Таллинск. политехн. ин-т, I986. - 55 с.

V. Bender, A. Mere, V. Veimer

Influence of Static and Dynamic Deformations on Insulating Properties of Rubber

Abstract

In this paper the results of an investigation of the influence of all-round extension on surface and spatial resistances of rubbers in humid atmosphere are given.

The apparatus for creating dynamic deformations is described.

Favourable influence of deformation on surface resistance is established by those investigations.

V. Bender, V. Veimer, A. Mere

Staatilise ja dunaamilise deformatsiooni mõju kummi elektriisolatsiooni omadustele

Kokkuvõte

Artiklis vaadeldakse staatilise ja dunaamilise deformatsiooni mõju kummi pind- ja ruumtakistusele niiskes keskkonnas. Kirjeldatakse dunaamilise deformatsiooni tekitamise seadet.

Uurimise tulemused on naidanud, et deformatsioon mojutab pindtakistust suuremal maaral kui ruumtakistust.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED TPYJH TALJUHCKOFO HOJUTEXHUYECKOFO UHCTUTYTA

УДК 621.3.048

В.А. Веймер, Л.Х. Курик, В.В. Синивеэ

ИНДИКАТОР КАЧЕСТВА ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАШИТЫ

Недостаточность противокоррозионной защиты приводит к преждевременному выходу из строя металлоконструкций и к огромным потерям металла. Особенно быстро открытые поверхности металла поражаются коррозией при повышенной влажности и солености окружающей среды.

Самым распространенным способом противокоррозионной защиты металлов является нанесение на их поверхность изолирующих покрытий, в большей или меньшей степени инертных к вредному воздействию окружающей среды. Эффективность и долговечность таких покрытий существенно зависит от их сплошности. Нарушение сплошности может образоваться как в процессе нанесения покрытия, так и в результате воздействия агрессивных сред и фактора старения в процессе эксплуатации. Появляющиеся в покрытии микродефекты, дающие начало процессам коррозии, не обнаруживаются визуальным осмотром состояния покрытия, и ремонт его начинается обычно тогда, когда покрытие уже в значительной мере утратило свои защитные свойства и наблюдается коррозионное повреждение металла. Такой ремонт сильно поврежденного покрытия значительно более трудоемок и дорогостоящий, чем своевременное нанесение повторного покрытия в начальной стадии микродефектов. Поэтому обычно техническими условиями эксплуатации препусматривается периодический ремонт или обновление покрытий. Кроме того, в целях гарантии защитных свойств, покрытия создаются в виде многослойных, многокомпонентных структур, что сводит до минимума вероятность образования сквозных каналов в покрытии, однако при этом значительно увеличивается стоимость и повышается технологическая сложность нанесения покрытий.

Альтернативой созданию покрытий с заведомо гарантированными свойствами может служить методика нанесения покрытий, где после каждого нанесенного слоя производится проверка изолирующих свойств покрытия, до достижения качества, определенного техническим заданием. Однако реальное широкое внедрение такой методики возможно только при наличии индикаторов качества покрытий с малыми габаритами и автономным питанием, достаточно дешевых и простых в обращении.

Применение таких приборов позволяло бы также регулярно проводить оценку качества покрытий в полевых условиях, своевременно устанавливать необходимость их ремонта или избежать затрат на повторные страховочные покрытия. Это особенно важно в случае крупногабаритных механизмов и устройств, работающих в условиях, где возможные потери от коррозии очень велики, например, в водном транспорте.

С учетом вышеизложенного нами разработан индикатор качества покрытий (ИКП), с помощью которого можно в полевых условиях определять участки противокоррозионной защиты с пониженными защитными свойствами. При этом учитывались требования широкого применения прибора, такие как малые габариты и масса, простота и полная безопасность в обращении, автономное питание, обеспечивающие достаточно продолжительную работу без смены источников энергии, слабое влияние внешних условий на работоспособность прибора, достаточную для практических целей точность и время измерений.

I. Функциональная схема прибора

В основу определения качества покрытия положен принцип сравнения сквозной проводимости σ_{χ} испытуемого участка (покрытого электролитом с определенной удельной проводимостью) с заранее установленным значением σ_{0} .

Так как в большинстве случаев изолирующие покрытия обладают диэлектрическими свойствами с высокими удельными сопротивлениями, то в отсутствии дефектов сквозная проводимость участков покрытия очень мала. Присутствие дефектов сквозного характера может быть обнаружено по проводимости электролита, нанесенного на поверхность покрытия и заполняющего сквозные отверстия в нем. При этом проводимость будет тем выше, чем больше будет отношение площади суммарного сечения сквозных отверстий, по отношению к площади измерительного электрода, приведенного в контакт с покрытием посредством слоя электролита (см. рис. I).

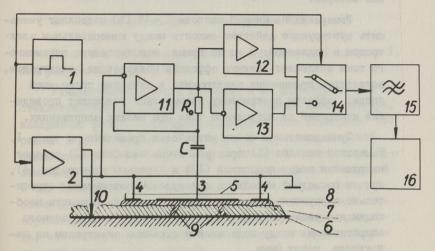


Рис. 1. Функциональная схема индикатора качества покрытий:

1 — генератор; 2 — усилитель мощности; 3 — измерительный электрод;

4 — охранный электрод; 5 — стеклотекстолит; 6 — защищаемая поверхность металла; 7 — защитное покрытие; 8 — электролит; 9 — сквозные деффекты в покрытии, заполненные электролитом; 10 — контактный электрод; 11 — усилитель тока; 12,13 — усилители; 14 — электронный коммутатор; 15 — фильтр низких частот; 16 — пороговое устройство и индикатор.

Определить проводимость участка можно измерением тока измерительного электрода при фиксированном значении разности потенциалов между подложкой и измерительным электродом. При этом необходимо исключить влияние контактной разности потенциалов между измерительным электродом и подложкой, а также ограничить поле измерения, применяя охранный электрод [I, 2].

Для исключения влияния контактной разности потенциалов, вносящей существенные погрешности при низком измерительном напряжении, в описываемом устройстве измерения проводятся на переменном токе низкой частоты. Требования низкого измерительного напряжения (менее IO B) необходимы

здесь как для обеспечения полной безопасности при обращении с прибором, так и с целью применения низковольтного питания схемы, что обеспечивает малое потребление тока и возможность применения самых распространенных низковольтных батарей.

Измерения на низкой частоте (~ 15 Гц) позволяют уменьшить шунтирующее действие емкости между измерительным электродом и подложкой. В то же время, использование переменного тока исключает влияние эффектов поляризации электродов, вследствие применения электролита в качестве проводящей среды; эффекты поляризации значительно усложняют проведение измерений на постоянном токе при низких напряжениях.

Функциональная схема устройства приведена на рис. I. Генератор меандра (I) через усилитель мощности (2) создает напряжение между подложкой (IO) и охранным электродом (4), причем последний находится при нулевом потенциале относительно измерительной части схемы. Усилитель мощности необходим для уменьшения влияния паразитного поверхностного сопротивления между подложкой и охранным электродом на напряжение между ними.

Вследствие проводимости электролита (8), возникающей при наличии сквозных дефектов (9) в покрытии (7), входное сопротивление $R_{\rm BX}$ усилителя тока (II) оказывается подключенным последовательно с сопротивлением измеряемого участка $R_{\rm X}$. Так как $R_{\rm BX}$ выбрано значительно меньше $R_{\rm X}$, то на вход усилителя поступает меандр тока с амплитудой пропорциональной проводимости исследуемого участка. Конденсатор С служит для разделения входа усилителя (II) от измерительного электрода по постоянному току, который может возникнуть из-за контактной разности потенциалов.

Измерением сопротивления обратной связи R₀ можно регулировать усиление. С выхода усилителя тока (II) сигнал поступает на два усилителя, из которых один (I2) формирует сигнал в той же фазе, а другой (I3) в противофазе. Оба сигнала поступают на электронный ключ (I4), управляемый меандром генератора (I). Суммарное по периоду напряжение поступает на фильтр низкой частоты (I5), с выхода которого постоянное напряжение управляет работой порогового уст-

ройства (16), служащего индикатором. При этом уровень включения индикатора, т.е. сигнализации о превышении проводимости исследуемого участка выше заданного уровня, можно устанавливать, как изменением порога его срабатывания, так и регулировкой сопротивления обратной связи $R_{\rm o}$.

2. Основные параметры и конструкция ИКП

На основе функциональной схемы, приведенной на рис. I, был разработан прибор ИКП.

Измерительный датчик изготовлен из фольгированного стеклотекстолита, толщиной 2 мм (5). Датчик имеет плоскую, квадратную форму, с площадью измерительного электрода (3) равной І дм². Охранный электрод (4) имеет вид плоской рамки шириной І см вокруг измерительного электрода, отделенный от последнего участком с удаленной фольгой шириной І см. Электроды подсоединяются к ИКП экранированным кабелем длиной около І,5 м. Для смачивания исследуемой поверхности электролитом, которым служит водопроводная вода, вся поверхность датчика со стороны электродов покрыта впитывающей воду материей.

Для уменьшения потребления тока в ручку, прикрепленную к электроду, вмонтирован концевой выключатель, который включает питание ИКП только тогда, когда электрод прижат к исследуемой поверхности. Благодаря тому, что прибор включается только на время измерения (3 с), одним комплектом батарей питания можно провести несколько тысяч измерений.

Измерительная схема ИМП расположена в одном корпусе вместе с источниками питания, которыми служат I2 элементов типа 3I6, подключенные последовательно. Электронная часть прибора выполнена на микросхемах (кроме усилителя мощности) и расположена на одной печатной плате. Используется только отечественная элементная база.

Уровень индикации может быть установлен в пределах от 10^2 до 10^5 Ом/м 2 , что соответствует сквозному сопротивлению исследуемого участка в пределах 10^4 – 10^7 Ом, при использовании электрода с площедью I дм 2 .

Величина сквозного сопротивления (в относительных единицах) индицируется на шкале прибора по положению движка подстроечного резистора, с помощью которого устанавливается уровень срабатывания сигнализации. Установка конкретного значения сопротивления срабатывания сигнализации, или калибровка шкалы, производится на образцовом покрытии или подключением вместо электрода магазина сопротивления.

С целью экономии энергии батарей, в ИНП применена прерывистая сигнализация — световая на светодиоде и звуковая на малогабаритной электродинамической головке. Предусмотрена возможность подключения внешнего сигнализатора.

ИКП имеет герметическую конструкцию. Подбор элементов схемы позволил уменьшить влияние температуры окружающей среды на работоспособность прибора, так что в пределах от +10 до +40 °C прибор сохраняет точность индикации +10 % от заданного уровня. Вследствие применения в качестве электролита водопроводной воды, рабочая область температур ограничена снизу температурой ее замерзания.

Малые габаритные размеры и масса (менее I кг), простота в обращении способствуют применению ИКП на самых различных объектах.

Литература

- І. Мирский Г.Я. Радиоэлектронные измерения. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1969. - 528 с.
- 2. Попов В.С. Электротехнические измерения и приборы. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. 544 с.

Indicator of the Fidelity of Anticorrosive Protection

Abstract

The apparatus for determination of domains with lower protect quality of anticorrosive coatings is described.

Automatic feeding and small dimensions of the apparatus make it applicable both in laboratory and field conditions particulary on large objects.

V. Veimer, L. Kurik, V. Sinivee

Korrosioonivastase kaitse kvaliteedi indikaator

Kokkuvõte

Artiklis kirjeldatakse seadet, mis võimaldab määrata vähenenud kaitseomadustega korrosioonivastase kaitsekihi piirkondi. Seadme väikesed mõõtmed ja autonoomne toide võimaldavad teda kasutada nii laboratoorsetes kui ka välitingimustes, eriti suurtel objektidel.

Содержание

I.	Б.Л. Мейлер. Межфазное взаимодействие и ориентационные соотношения в системе никель-арсенид	
	галия	3
2.	Б.Л. Мейлер. Металлографическое исследование арсенида галлия с помощью электрохимического травления	13
3.	D.Й. Крусток, Т.Э. Пийбе. Концентрационное уширение полос краевого излучения сульфида кадмия.	22
4.	D.Й. Крусток, Я.Э. Мядассон, М.Э. Алтосаар, А.С. Томсон, П.Л. Кукк. Центры рекомбинации в легированном серебром и хлором сульфиде кадмия.	29
5.	Т.А. Тувике, Ы.В. Палмре, Х.Э. Валласте, И.А. Пяйд, Э.А. Куусметс, П.И. Петров. Влияние отжига на свойства порошков Cds:Cu:Cl	37
6.	\mathfrak{I}_{A} . Мелликов. Рекристаллизация порошков \mathfrak{A}^{II}_{B}	46
7.	Я.Э. Мядассон, М.Э. Алтосаар, А.С. Томсон, П.Л. Кукк. Процессы дефектообразования в приместном сульфиде кадмия	57
8.	А.Я. Эрм. Гетероструктура cds/тіо ₂ как фотоанод электрохимической ячейки	66
9.	А.Я. Эрм, М.И. Крункс, Э.Я. Мелликов. Фотолю-минесценция химически пульверизованных пленок.	85
10.	А.А. Гаврилов, А.В. Кошелап. Источник стабили- зированного тока для многократного анодного окисления полупроводников	94
II.	В.П. Бендер, В.А. Веймер, А.Л. Мере. Влияние статических и динамических деформаций на электроизоляционные свойства резин	100
12.	В.А. Веймер, Л.Х. Курик, В.В. Синивез. Индикатор качества противокоррозионной защиты	109





руб. 1.20

