

Ep. 6.7
587

ISSN 0136-3549

0320-3395

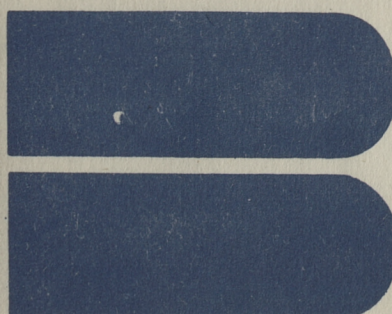
TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

587

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

ТРИ
'84

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



Ep. 6.7

587

**ТРИ
'84**

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 537.311.33

ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ
СОЕДИНЕНИЙ $A_{II}B_{VI}$

Полупроводниковые материалы VI

Таллин 1984

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды ТПИ № 587.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ А¹¹В^{У1}.

Полупроводниковые материалы У1.

На русском языке.

Ответственный редактор Ю. Варвас. Техн. редактор В. Ранник.

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 01.06.84.

Подписано к печати 20.11.84.

МВ-08157.

Формат 80х90/16.

Печ. л. 4,25 + 0,25 прил.

Уч.-изд. л. 3,6.

Тираж 300.

Зак. № 580.

Цена 55 коп.

Таллинский политехнический институт, 200026,

Таллин, Эхитаяте tee, 5.

Ротапринт ТПИ, 200006, Таллин, ул. Коскела, -2/9.

© Таллинский политехнический институт, 1984



РАВНОВЕСНАЯ СТРУКТУРА ДЕФЕКТОВ В CdSe:Al

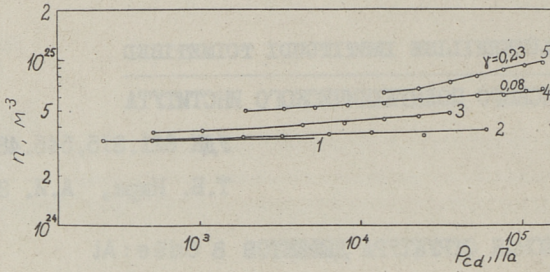
Исследование дефектной структуры полупроводниковых соединений A^2B^6 при высокой температуре является основой для разработки технологии синтеза и легирования этих материалов. В последние годы довольно много работ посвящено исследованию поведения акцепторных примесей (Cu, Ag) в селениде кадмия [1 - 3], меньше внимания уделено донорным примесям. В данной работе исследована высокотемпературная структура дефектов в монокристаллах CdSe, легированных алюминием.

Эксперимент и результаты

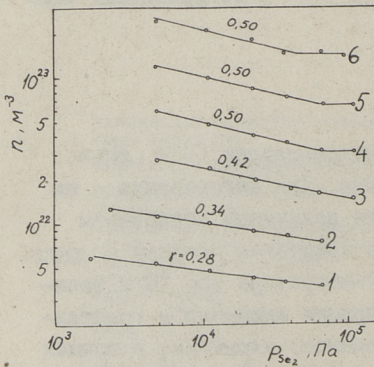
Исследования проведены на монокристаллах CdSe, выращенных из расплава методом Бриджмена. Для легирования на монокристаллические образцы нанесли вакуумным испарением слой алюминия. Диффузию алюминия в кристаллы провели в двухзонной ампуле в парах селена при температуре 950 °C в течение 24 часов. Приближенную концентрацию алюминия в кристаллах определили по количеству испаренного алюминия, а точная концентрация определялась атомно-абсорбционным анализом.

Высокотемпературная проводимость измерялась в парах кадмия и селена четырехзондовым методом в закрытых двухзонных ампулах, описанных в [4, 5].

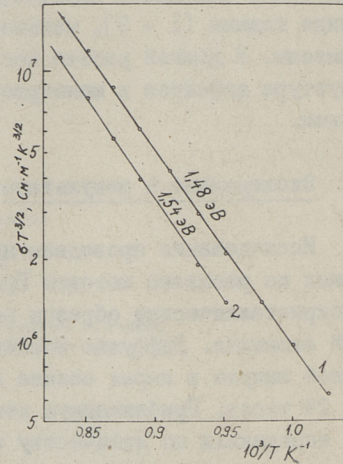
На фиг. 1 приведены изотермические зависимости концентрации электронов n от давления паров кадмия p_{Cd} в образце CdSe:Al ($2,0 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$). Значения n рассчитаны по экспериментальным значениям удельной проводимости σ с использованием литературных данных о подвижности электронов [6].



Фиг. 1. Зависимость концентрации электронов в CdSe:Al ($2,0 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$) от давления паров кадмия: 1 - 800°C , $\gamma = 0,02$; 2 - 700°C , $\gamma = 0,03$; 3 - 800°C , $\gamma = 0,07$; 4 - 900°C , $\gamma = 0,08$; 5 - 950°C , $\gamma = 0,28$.



Фиг. 2. Зависимость концентрации электронов в CdSe:Al ($2,2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$) от давления паров селена: 1 - 700°C ; 2 - 750°C ; 3 - 800°C ; 4 - 850°C ; 5 - 900°C ; 6 - 950°C .



Фиг. 3. Зависимость $\sigma \cdot T^{3/2}$ образца CdSe:Al ($2,2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$) от температуры при постоянных давления паров селена: 1 - $p_{\text{Se}_2} = 2,4 \cdot 10^3 \text{ Па}$; 2 - $p_{\text{Se}_2} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Зависимость n от p_{Cd} и температуры можно выразить уравнением

$$n \sim p_{\text{Cd}}^{\gamma} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (I)$$

где γ - показатель степени;

ΔE - энергия активации проводимости.

Как видно из фиг. 1, при температурах ниже 900 °C n слабо зависит от p_{Cd} и T , т.е. $\gamma \approx 0$ и $\Delta E \approx 0$.

На фиг. 2 приведены изотермические зависимости n от давления паров селена p_{Se_2} в образце $CdSe:Al$ ($2,2 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$). На фиг. 3 приведены зависимости $\sigma \cdot T^{3/2}$ того же образца от температуры при двух значениях p_{Se_2} ($T^{3/2}$ учитывает температурную зависимость подвижности).

В паракселена n выражается уравнением

$$n \sim p_{Se_2}^{-\gamma/2} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (2)$$

Из фиг. 2 и 3 видно, что в паракселена $\gamma \approx 0,5$ и $\Delta E \approx 1,5$ эВ.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментально в параксидия при T 900 °C значения $\gamma \approx 0$ и $\Delta E \approx 0$ эВ можно объяснить только одним приближенным условием электронейтральности и материального баланса алюминия:

$$n = [Al_{Cd}^{\cdot}] = [Al]_{общ.} \quad (3)$$

При повышении температуры увеличивается концентрация ионизированных вакансий селена $V_{Se}^{\cdot\cdot}$, и когда она превысит концентрацию алюминия, станет n увеличиваться и будет зависеть от p_{Cd} .

В паракселена получен $\gamma \approx 0,5$. Этому значению γ соответствуют три возможных приближенных условия электронейтральности и баланса алюминия.

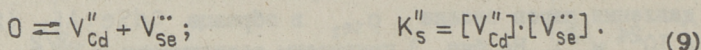
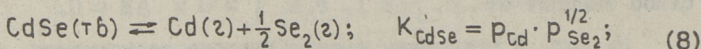
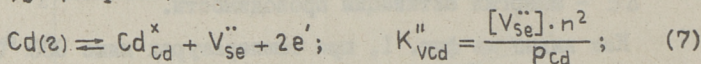
$$I. \quad 2[V_{Cd}^{\cdot\cdot}] = [Al_{Cd}^{\cdot}] = [Al]_{общ.} \quad (4)$$

При этих условиях концентрация электронов выражается формулой:

$$n = \left(\frac{K_{Vcd}^{\cdot\cdot} \cdot [Al]_{общ.} \cdot p_{Cd}}{2K_s^{\cdot\cdot}}\right)^{1/2} = \left(\frac{K_{Vcd}^{\cdot\cdot} \cdot K_{CdSe} \cdot [Al]_{общ.}}{2K_s^{\cdot\cdot}}\right)^{1/2} p_{Se_2}^{-1/4} \quad (5)$$

$$\Delta E = \frac{\Delta H_{Vcd}^{\cdot\cdot} + \Delta H_{CdSe} - \Delta H_s^{\cdot\cdot}}{2}. \quad (6)$$

В этих формулах константы равновесия и энтальпии относятся к следующим реакциям:



Используя значения $\Delta H_{\text{Vcd}}'' = 1,90$ эВ [1], $\Delta H_{\text{CdSe}}' = 3,40$ эВ [7] и $\Delta H_{\text{S}}'' = 2,90$ эВ [1], получаем $\Delta E = 1,2$ эВ, что меньше полученной экспериментально.

$$2. \quad 2[\text{V}_{\text{Se}}^{\cdot\cdot}] = [(\text{Al}_{\text{Cd}}\text{V}_{\text{Cd}})'] = [\text{Al}]_{\text{общ}}. \quad (10)$$

При этих условиях

$$n = \left(\frac{2K_{\text{Vcd}}'' \cdot P_{\text{Cd}}}{[\text{Al}]_{\text{общ}}} \right)^{1/2} = \left(\frac{2K_{\text{Vcd}}'' \cdot K_{\text{CdSe}}'}{[\text{Al}]_{\text{общ}}} \right)^{1/2} \cdot P_{\text{Se}_2}^{-1/4} \quad (11)$$

и

$$\Delta E = \frac{\Delta H_{\text{Vcd}}'' + \Delta H_{\text{CdSe}}'}{2}. \quad (12)$$

Используя приведенные выше значения $\Delta H_{\text{Vcd}}''$ и $\Delta H_{\text{CdSe}}'$, получаем $\Delta E = 2,65$ эВ, что намного больше экспериментального.

$$3. \quad [\text{Al}_{\text{Cd}}'] = [(\text{Al}_{\text{Cd}}\text{V}_{\text{Cd}})'] = \frac{1}{2}[\text{Al}]_{\text{общ}}. \quad (13)$$

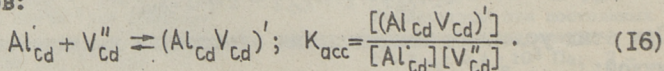
При условиях

$$n = \left(\frac{K_{\text{Vcd}}'' \cdot P_{\text{Cd}}}{K_{\text{acc}} \cdot K_{\text{S}}''} \right)^{1/2} = \left(\frac{K_{\text{Vcd}}'' \cdot K_{\text{CdSe}}'}{K_{\text{acc}} \cdot K_{\text{S}}''} \right)^{1/2} \cdot P_{\text{Se}_2}^{-1/4} \quad (14)$$

и

$$\Delta E = \frac{\Delta H_{\text{Vcd}}'' + \Delta H_{\text{CdSe}}' - \Delta V_{\text{acc}} - \Delta H_{\text{S}}''}{2}. \quad (15)$$

K_{acc} является константой равновесия реакции ассоциации дефектов:

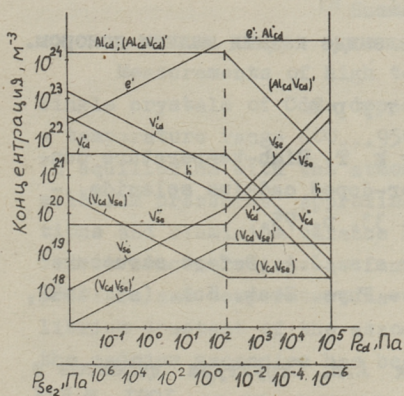


Используя вычисленное в кулоновском приближении значение $\Delta U_{\text{acc}} = -0,70$ эВ, получаем $\Delta E = 1,55$ эВ, которое довольно хорошо согласуется с экспериментальным значением $\approx 1,5$ эВ.

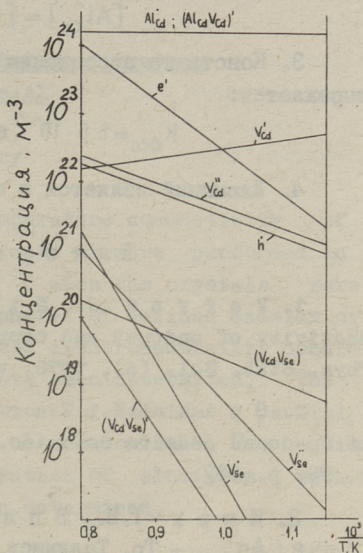
Таким образом, можно полагать, что в атмосфере паров селена доминирующими дефектами являются Al_{Cd} и $(Al_{Cd}V_{Cd})'$; т.е. примерно половина из атомов алюминия ассоциирована с вакансиями кадмия даже при высокой температуре.

Приближенные значения γ к нулю при максимальных давлениях паров селена (см. фиг. 2) можно объяснить приближением области с $n \approx p$.

В области, где действительно условие (13), можно по концентрации электронов найти значение константы ассоциации K_{acc} . Пользуясь экспериментальным значением n при определенном p_{Se_2} (с фиг. 2) и значением $\Delta U_{acc} = -0,70$ эВ, получается $K_{acc}^0 = 6,6 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3$.



Фиг. 4. Зависимость вычисленных концентраций дефектов в $CdSe:Al(3 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3})$ от давления паров компонентов при 800 °С.



Фиг. 5. Зависимость вычисленных концентраций дефектов в $CdSe:Al(3 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3})$ от температуры при $p_{Se_2} = 10^4 \text{ Па}$.

На основании полученных экспериментальных данных можно рассчитать зависимости концентрации всех точечных дефектов от давления паров компонентов и температуры. Необходимые при этом значения констант равновесия взяты из [1, 2].

Результаты расчетов приведены на фиг. 4 и 5. Энергией ионизации алюминия в подрешетке кадмия принят 0,03 эВ. Совпадение расчетной концентрации электронов с экспериментальной подтверждает это предположение.

Выводы

1. При высокой температуре в атмосфере паров кадмия алюминий растворяется в селениде кадмия в основном в виде Al_{Cd}^{\cdot} и электронейтральность выражается условием:

$$n = [Al_{Cd}^{\cdot}] = [Al]_{общ.}$$

2. В атмосфере паров селена концентрация электронов меньше, чем концентрация алюминия. Электронейтральность выражается условием:

$$[Al_{Cd}^{\cdot}] = [(Al_{Cd} V_{Cd})^{\cdot}].$$

3. Константа ассоциации алюминия с вакансиями кадмия выражается:

$$K_{acc} = 6,6 \cdot 10^{-26} \exp\left(\frac{0,7 \text{ эВ}}{kT}\right), \text{ м}^3.$$

4. Алюминий является в селениде кадмия мелким донором.

Л и т е р а т у р а

1. V a r v a s J., N i r k T. High-temperature conductivity of undoped and copper-doped cadmium selenide. - Phys. Stat. Sol. (a), 1976, v. 33, p. 75.

2. Ö p i k A.I., V a r v a s J.A. Defect structure of Cu-doped cadmium selenide. - Phys. Stat. Sol. (a), 1982, v. 74, p. 467.

3. Н и р к Т.Б., Э п и к А.И. Структура дефектов в CdSe: Ag. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 515, с. 77.

4. Н и р к Т.Б., Н ы г е с М.Т. Аппаратура для измерения высокотемпературной проводимости в соединениях типа A^2B^6 в атмосфере паров компонентов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1972, № 323, с. 65.

5. Э п и к А.И., В а р в а с Д.А. Исследование дефектной структуры монокристаллов селенида кадмия. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 404, с. 31.

6. Gallister W.D., Varotto C.F.,
Stevenson D.A. The high temperature defect equi-
librium of CdSe. - J. Solid State Chem., 1972, v. 5, p. 369.

7. Mills K.G. Thermodynamic data for inorganic
sulphides, selenides and tellurides. London, Butterworths,
1974.

T. Nirk, A. Öpik

The Equilibrium Defect Structure
of CdSe:Al

Summary

Measurements of high temperature conductivity of single crystals of CdSe doped with Al were performed in a temperature range 600...950 °C when the crystals were in equilibrium with the atmospheres of defined cadmium or selenium pressures. Approximated electroneutrality conditions and aluminium balance have been determined. The defect concentrations as functions of cadmium partial pressure and temperature have been calculated. The equilibrium constant of the association of aluminium with the cadmium vacancies has been determined.

УДК 535.37

Д.И. Крусток, Я.Э. Мядассон

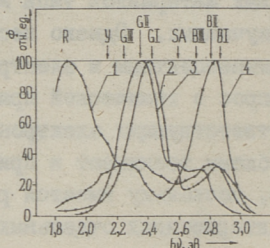
КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОТДЕЛЬНЫХ ПОДПОЛОС
СПЕКТРОВ ФОТОЛУМИНЕСЦЕНЦИИ $ZnS:Cu:Cl$

Из полупроводниковых материалов типа $A^{II}B^{VI}ZnS$ является одним из наиболее изученных. Однако несмотря на многочисленные работы по люминесцентным и электрическим свойствам этих материалов вопрос о химической природе центров свечения и природа соответствующих электронных переходов остается открытым. Проблемы возникают и при интерпретации спектров люминесценции, поскольку имеется расхождение в экспериментальных характеристиках отдельных полос свечения, полученных разными авторами.

В настоящее время многими работами показано, что широкие полосы люминесценции в ZnS не элементарны, а состоят из нескольких подполос, которые имеют разную чувствительность к экспериментальным условиям. Так, например, в [1] показано, что так называемое SA-свечение $ZnS:Cl$ состоит из 4 подполос. В работе [2] разложили таким же образом G-Cu- и B-Cu-свечение и в [3] R-Cu-свечение. При выделении отдельных подполос в этих работах был применен метод Аленцева-Фока [4], основанный на изменении физических условий эксперимента (интенсивность и длина волны возбуждающего света, действие инфракрасной подсветки). Но как показано в [5], большее влияние на отдельные подполосы имеют химические условия приготовления люминофоров - химическая предистория. Выявление закономерностей поведения отдельных подполос спектров люминесценции кристаллофосфоров типа $ZnS:Cu:Cl$ от химических условий приготовления имеет решающую роль при изучении химической природы центров свечения. В данной работе исследуется влияние концентрации легирующих примесей на отдельные подполосы спектров фотолюминесценции (ФЛ).

Экспериментальная часть

Исходный порошок ZnS предварительно очищали от примесей хлора в потоке H_2S при температуре 1220 К в течение 24 часов. Легирование медью проводили в тех же условиях из фазы $Cu(NO_3)_2$. Легирование хлором проводилось в закрытых кварцевых ампулах из фазы $ZnCl_2$ при 1270 К в течение 48 часов. После легирования объекты подвергались отжигу при 1170 К в течение 6 часов под собственным давлением паров компонентов, затем высокотемпературное равновесие дефектов "замораживалось". Концентрация легирующих примесей варьировалась от 10^{16} до 10^{19} $см^{-3}$.



Фиг. 1. Нормированные спектры ФЛ $ZnS:Cu:Cl$

люминофоров при 4,2К

1- $[Cu] = 10^{18} см^{-3}$, $[Cl] = 10^{16} см^{-3}$

2- $[Cu] = 10^{17} см^{-3}$, $[Cl] = 10^{17} см^{-3}$

3- $[Cu] = 10^{18} см^{-3}$, $[Cl] = 10^{18} см^{-3}$

4- $[Cu] = 10^{19} см^{-3}$, $[Cl] = 10^{17} см^{-3}$

Для измерения ФЛ приготовленные порошки наклеивались на подложки с помощью силикатного клея и помещались в криостат. Спектры ФЛ были измерены при температуре 4,2 К на установке СДЛ-1. ФЛ возбуждалась линией излучения 365 нм ртутной лампы ДРН-250. Некоторые из измеренных спектров приведены на фиг. 1.

На основе этих спектров можно сделать вывод, что концентрация легирующих примесей сильно влияет на интенсивность отдельных подполос, в то время как положение их максимумов и полуширина меняются незначительно. Это делает возможным предварительное разложение всех измеренных спектров на от-

дельные подполосы, варьируя только их интенсивность, поскольку положение максимума и полуширину большинства подполос можно было определить по измеренным спектрам. Для окончательного разложения спектров был применен метод притупленных наименьших квадратов [6]. Полученные характеристики подполос сосредоточены в табл. I, где указаны также концентрации примесей, при которых наилучше выделяются соответствующие подполосы.

Т а б л и ц а I
Характеристики подполос

Полоса	Положение максимума, эВ	Полуширина, эВ	Концентрация примесей, см ⁻³	
BI	2,86	0,18	10 ¹⁷	10 ¹⁷
BII	2,80	0,23	10 ¹⁷	10 ¹⁸
BIII	2,70	~ 0,25	10 ¹⁹	10 ¹⁸
SA	2,59	0,29	10 ¹⁹	10 ¹⁶
GI	2,42	0,26	10 ¹⁷	10 ¹⁷
GII	2,35	0,25	10 ¹⁹	10 ¹⁸
GIII	2,24	~ 0,26	10 ¹⁷	10 ¹⁹
У	2,14	~ 0,22	10 ¹⁶	10 ¹⁸
R	1,92	-	10 ¹⁷	10 ¹⁸

R полосу разделить на элементарные составляющие не удалось, поскольку эта полоса проявляется только у нескольких объектов, но форма этой полосы меняется, что позволяет сделать вывод, что и R полоса не элементарна.

Обсуждение результатов

На основе намеренных спектров построили зависимости $\log \Phi_i \sim \log []$, где Φ_i - интегральная интенсивность i -полосы и $[]$ - концентрация примесей. Можно было выделить некоторые закономерности в поведении отдельных подполос:

BI Интенсивность данной подполосы мало зависит от концентрации меди, но с повышением концентрации хлора монотонно убывает по закону $\Phi_i \sim [Cl]^{-1/2}$.

- ВII Имеет сложную зависимость от концентрации обеих примесей. С повышением концентрации меди интенсивность данной подполосы проходит через максимум.
- ВIII Концентрация меди не влияет на интенсивность этой подполосы. Зависимость от концентрации хлора можно представить в виде $\Phi_i \sim [Cl]^{1/2}$.
- SA Эта полоса хорошо изучена во многих работах. Совместные измерения ЭПР и ФЛ позволили идентифицировать SA-центр с вакансией цинка в тесной ассоциации с хлором $V_{Zn}'' Cl'_S$.
- GI Чем меньше концентрация хлора, тем больше медь тушит эту подполосу. При малых концентрациях меди повышение концентрации хлора вызывает уменьшение интенсивности данной полосы, но при больших концентрациях меди - увеличение интенсивности.
- GII С повышением концентрации меди интенсивность подполосы проходит через максимум. Хлор вызывает увеличение интенсивности этой полосы.
- GIII Концентрация обеих примесей мало влияет на интенсивность этой подполосы.
- У Интенсивность этой подполосы увеличивается с повышением концентрации меди по закону $\Phi_i \sim [Cu]^{1/4}$ и уменьшается с повышением концентрации хлора по закону $\Phi_i \sim [Cl]^{-1/4}$.

В работе [7] нами были изучены полосы ВII и СII. Было показано, что при условии $[Cl] > [Cu]$ ВII - полоса обусловлена двойным ассоциатом меди и GII - полоса связана с дефектом $Cu'_Zn Cl'_S$. Происхождение остальных подполос пока не ясно. Можно предположить, что наличие относительно большого количества подполос связано с дефектами упаковки основной кубической решетки или же разным окружением центров свечения. Как показано в [8] доля гексагональной фазы в кубических луминофорах может достигать до 40 % и зависит от химических условий приготовления луминофоров. Известно также, что примеси преимущественно сегрегируются в дефектных областях [9]. Тем самым усложняется физико-химическая картина происхождения отдельных подполос, поскольку химическая предыстория влияет как на концентрацию дефектов, так и на структуру луминофоров.

Аналогичные подполосы получил Леман [10] введением в $ZnS:Cu:Cl$ малой добавки $ZnSe$ (не более 5 %).

Из табл. I видно, что имеется корреляция между положениями максимумов отдельных подполос. Так расстояние между подполосами VI - VII и GI - GII примерно 0,07 эВ, что хорошо согласуется с данными работы [10], в которой измерено расстояние в положениях максимумов активаторных полос в кубических и в гексагональных кристаллах сульфида цинка. Расстояние между подполосами VII - VIII, GI - GII, VIII - SA, GII - IV порядка 0,1 эВ. Эта закономерность может играть существенную роль при выяснении энергетической картины электронных переходов в ZnS люминофорах. Для подробного анализа отмеченных явлений потребуются более детальные исследования с использованием различных методов.

Л и т е р а т у р а

1. Ильхина З.П., Панасюк Е.И., Туницкая В.Ф., Филина Т.Ф. Подготовка кристаллов сульфида цинка и природа центров голубого свечения самоактивированного ZnS . - Труды ФИАН, 1972, 59, с. 38-63.
2. Немченко А.М. О спектрах излучения монокристаллов $ZnS:Cu$. - ЖПС, 1973, 19, № 1, с. 134-139.
3. Немченко А.М. Люминесценция $ZnS:Cu$ в красной области. - ЖПС, 1975, 22, № 3, с. 535-538.
4. Фок М.В. О разделении сложных спектров на индивидуальные составляющие. - ЖПС, 1969, II, № 5, с. 926-927.
5. Дворжак Л., Купка З. К изучению центров люминесценции сернистого цинка, активированного медью. -
6. P a r o u š e k D., P l i v a J. Mathematical resolution of overlapping spectrum lines by the method of damped least squares. - Collection Czech. Chem. Commun., 1965, 30, № 9, p. 3007-3015.
7. Куки П.Л., Крусток Ю.И., Эрм А.Я., Мядассон Я.Э., Моин М.Д. Структура точечных дефектов в примесном сульфиде цинка. - ЖНХ, 1984, 29, № 1, с. 46-50.

8. Г р о м о в Л.А., О с и п о в В.А. К вопросу о природе центров голубого свечения сульфида цинка. - ЖФХ, 1968, 42, № 7, с. 1779-1782.

9. Г у р в и ч А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., Высшая школа, 1982, с. 376.

10. L e h m a n n W. Emission spectra of impurity activated (Zn, Cd) (S, Se, Te) Phosphors. - J. Electrochem. Soc., 1966, 113, N 5, p. 449-455.

J. Krustok, J. Mädasson

The Concentration Dependence of Individual Subbands
of Photoluminescence Spectrums in ZnS:Cu:Cl

Summary

The photoluminescence spectra of copper and chlorine doped ZnS have been measured at 4,2 °K. Using the method of damped least squares, eight overlapping subbands were found to be present in spectrums. The concentration dependence of each subband has been discussed separately.

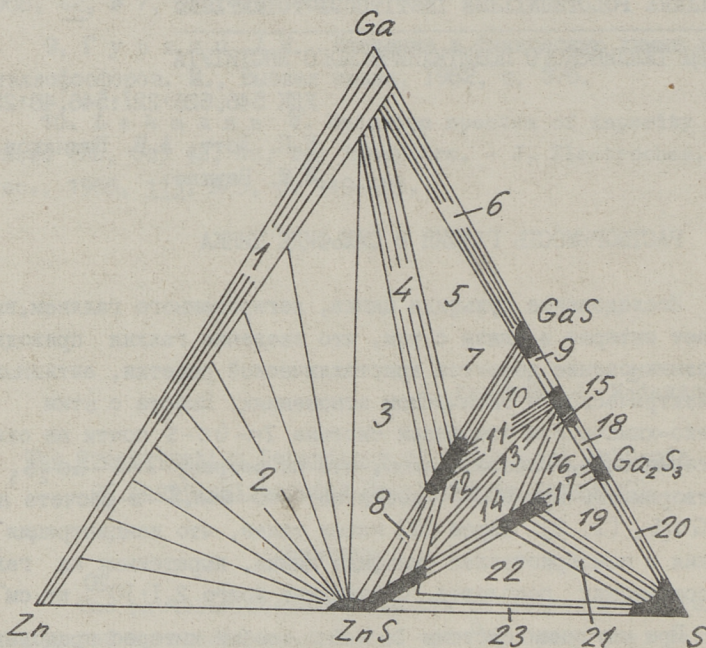
РАСТВОРИМОСТЬ ГАЛЛИЯ В СУЛЬФИДЕ ЦИНКА

Исследование сульфида цинка, легированного галлием, вызывает интерес в связи с тем, что введение галлия приводит к возникновению дефектов кристаллической решетки, активных в электрическом и оптическом отношениях. Вместе с этим в физико-химическом отношении система $Zn-Ga-S$ почти не охарактеризована. Известно лишь, что по разрезу $ZnS-Ga_2S_3$ растворимость при 900° достигает 40 мол. % в расчете на $ZnGa_2S_4$ [1, 2]. Харси [3] нашел также, что концентрация галлия в монокристаллах сульфида цинка, выращенных из галлийсодержащих расплавов, составляет всего $2,1 \cdot 10^{20}$ ат см⁻³.

При изучении системы $ZnS-Ga$ особый интерес представляют данные о распределении галлия в кристаллах при контакте их с расплавами $Zn-Ga$. Значение этой информации подчеркивают результаты опытов по выращиванию слабо легированных и проводящих кристаллов $ZnSe-Ga$ [4].

В настоящей работе определена растворимость галлия в сульфиде цинка при $1000^\circ C$ в зависимости от давления цинка в условиях равновесия кристаллов с металлической фазой $Ga-Zn$.

Выполненный в работе [5] термодинамический анализ систем $Zn-Ga-X$ ($X = S, Se, Te$) показал, что во всех случаях разрез $Ga-ZnX$ не является квазибинарным и контакт фаз приводит к их химическому взаимодействию с образованием халькогенида галлия (II). Учитывая эту информацию, а также сведения о равновесиях фаз в частных бинарных системах $Zn-S$, $Ga-S$ [6], $Zn-Ga$ [7] и разрезах $ZnS-Ga_2S_3$ [1, 2] и $ZnX-GaX$ [5] нами была построена структурная схема изотермического сечения диаграммы фазового равновесия $Zn-Ga-S$ (см. фиг. 1).

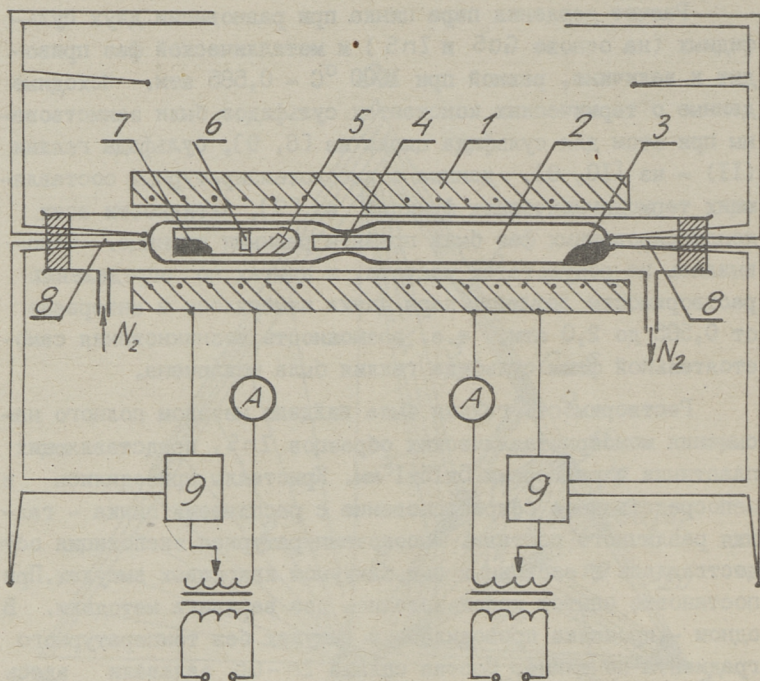


Фиг. 1. Схема изотермического сечения диаграммы фазовых равновесий в системе Zn-Ga-S. (Для удобства масштабы диаграммы не полностью соблюдены):

- 1 - раствор ZnS в сплаве Zn-Ga; 2 - ZnS - раствор ZnS в Zn-Ga;
- 3 - ZnS - раствор ZnS в Zn-Ga - расплав GaS-ZnS; 4 - расплав GaS-ZnS - раствор ZnS в Zn-Ga; 5 - расплав GaS-ZnS-GaS - расплав Zn-Ga;
- 6 - GaS - расплав Zn-Ga; 7 - GaS - расплав ZnS-GaS; 8 - ZnS - расплав ZnS-GaS; 9 - GaS - расплав GaS-Ga₂S₃; 10 - GaS - расплав GaS, Ga₂S₃ - расплав ZnS-GaS; 11 - расплав ZnS-GaS - расплав GaS-Ga₂S₃;
- 12 - ZnS - расплав ZnS-GaS - расплав GaS-Ga₂S₃; 13 - ZnS - расплав GaS-Ga₂S₃; 14 - ZnS - расплав GaS-Ga₂S₃-ZnGa₂S₄; 15 - ZnGa₂S₄ - расплав GaS-Ga₂S₃; 16 - ZnGa₂S₄ - расплав (GaS-Ga₂S₃)-(Ga₂S₃);
- 17 - ZnGa₂S₄-Ga₂S₃; 18 - расплав (GaS-Ga₂S₃)-Ga₂S₃; 19 - ZnGa₂S₄-Ga₂S₃ - расплав на основе серы; 20 - Ga₂S₃ - расплав на основе серы; 21 - ZnGa₂S₄ - расплав на основе серы; 22 - ZnS-ZnGa₂S₄ - расплав на основе серы; 23 - ZnS - расплав на основе серы.

Расчет давления пара цинка при равновесии двух сульфидных (на основе GaS и ZnS) и металлической фаз приводит к величине, равной при $1000^\circ C$ - $0,585$ атм. Исходные данные о термических константах сульфидов были заимствованы при этом для сульфида цинка из [8, 9], сульфида галлия (II) - из [10, 9], данные о высокотемпературных составляющих термодинамических функций из [9]. Активности всех конденсированных фаз были приняты равными единице. Основываясь на результатах расчета, в опытах по определению растворимости давление пара цинка изменялось в интервале от $0,585$ до $2,0$ атм, т.е. возможность возникновения самостоятельной фазы сульфида галлия была исключена.

Растворимость галлия была найдена методом полного насыщения монокристаллических образцов ZnS , представляющих пластинки с размерами $5 \times 15 \times 1$ мм. Кристаллы приводились в непосредственное соприкосновение с расплавами цинка - галлия различного состава. Высокотемпературная экспозиция осуществлялась в запаянных под вакуумом кварцевых ампулах. При постановке опытов использовались два варианта методики. В одном - прокатка проводилась в ампулах без температурного градиента по длине. Состав сплава $Zn-Ga$ задавали здесь количествами компонентов, а давление цинка рассчитывали опираясь на литературные данные об активности цинка [11]. В другом варианте методики ампулы прокаливали в двухзонной печи (см. фиг. 2). В одну часть ампулы загружали кристаллы сульфида цинка с легирующим расплавом. Последний был получен насыщением галлия порошкообразным сульфидом цинка, чтобы предупредить растворение кристалла в расплаве галлия. В другую часть ампулы, располагающуюся при прокатке в низкотемпературной зоне, вводили металлический цинк. На стадии отжига он частично поглощался галлием, так что давление цинка в обеих частях ампулы становилось одинаковым. Основываясь на литературных данных о температурной зависимости давления насыщенного пара цинка [12], вычисляли вначале давление цинка в ампуле, затем активность цинка и по ней состав сплава $Zn-Ga$, образующегося в высокотемпературной части ампулы. После выдержки в заданных условиях в течение II суток изменяли наклон печи, кристаллы отделяли от расплава и ампулу быстро охлаждали. Поверхностный слой кристаллов удаляли шлифованием и содержание галлия определяли методом атомно-



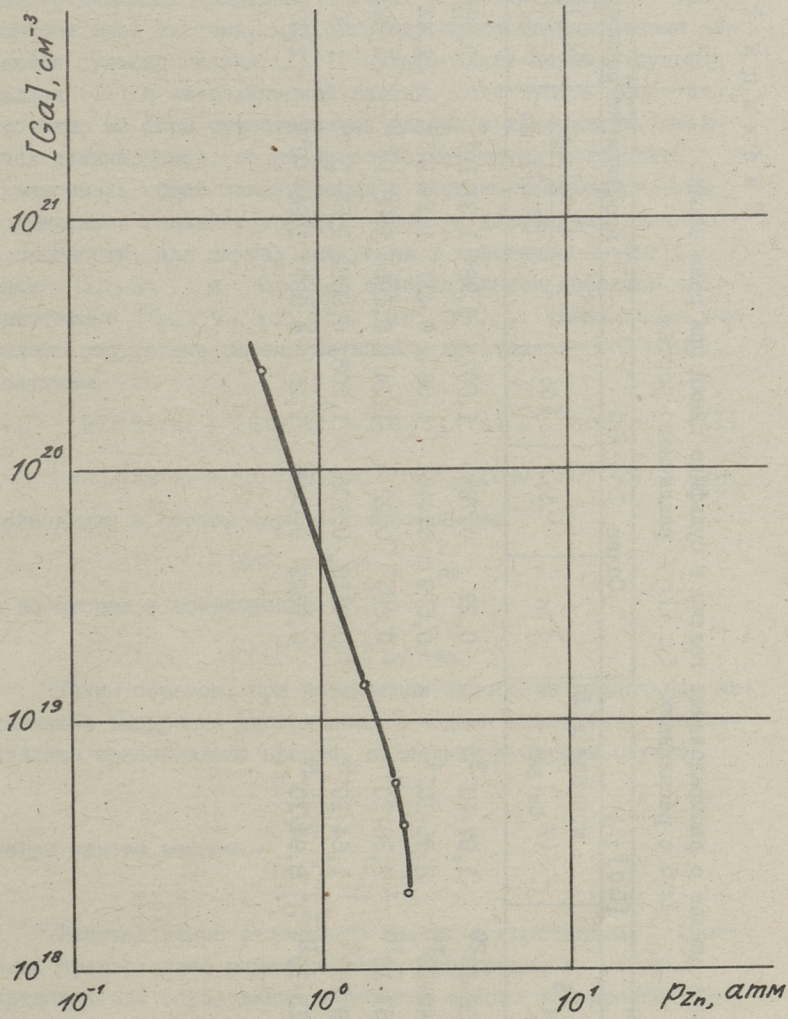
Фиг. 2. Двухзонная ампула:

- | | |
|-------------------------|---------------------------|
| 1 - диффузионная печь, | 6 - промежуточное кольцо, |
| 2 - ампула, | 7 - легирующий расплав, |
| 3 - металлический цинк, | 8 - термопары, |
| 4 - ловушка для цинка, | 9 - терморегулятор. |
| 5 - ZnS кристалл, | |

абсорбционной спектрофотометрии (на приборе Паи Дникам). Выбор продолжительности диффузионного насыщения кристаллов учитывал результаты работ [13, 14], авторы которых привели данные о коэффициентах диффузии галлия в сульфид кадмия и селенид цинка.

Результаты опытов в виде зависимости $[Ga] = f(p_{Zn})$ приведены на фиг. 3 и в таблице I. Как видно, растворимость галлия является очень резкой функцией давления цинка.

Принципы анализа изотерм растворимости в галлийсодержащих системах сходного типа ($ZnSe : Ga$ и $CdSe : Ga$)



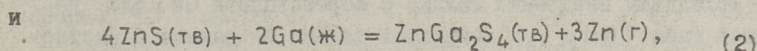
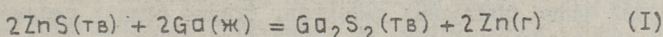
Фиг. 3. Растворимость галлия в сульфиде цинка при 1000°C в зависимости от давления пара цинка.

Т а б л и ц а I

Опытные данные о распределении галлия в сульфиде цинка при равновесии ZnS с расплавами Ga-Zn различного состава.

P Zn, атм	[Ga] ZnS			Сплав Zn-Ga			Коэффициент распределения	
	см-3	мольная доля (X _{Ga}) _{ZnS}	X _{Zn}	α _{Ga}	γ _{Ga}	X _{Ga}	$\frac{[X_{Ga}]_{ZnS}}{[X_{Ga}]_{Zn-Ga}}$	$\frac{[X_{Ga}]_{ZnS}}{[X_{Ga}]_{Zn-Ga}}$
0,585	2,55·10 ²⁰	1,07·10 ⁻²	0,22	0,785	1,007	0,78	1,37·10 ⁻²	1,38·10 ⁻²
1,50	1,42·10 ¹⁹	5,96·10 ⁻⁴	0,579	0,446	1,06	0,421	1,34·10 ⁻³	1,42·10 ⁻³
1,97	5,67·10 ¹⁸	2,38·10 ⁻⁴	0,805	0,22	1,14	0,195	1,08·10 ⁻³	1,22·10 ⁻³
2,13	3,9·10 ¹⁸	1,64·10 ⁻⁴	0,9118	0,106	1,208	0,0882	1,55·10 ⁻³	1,86·10 ⁻³
2,25	2,13·10 ¹⁸	8,94·10 ⁻⁵	0,9623	0,0475	1,26	0,0377	1,88·10 ⁻³	2,37·10 ⁻³

были изложены в [15]. Они сводятся к установлению взаимосвязи между концентрацией примеси в кристалле и активностью фаз, содержащих примесный элемент в рассматриваемой трехкомпонентной системе. Для сульфида цинка такими фазами являются сульфид галлия (III), сульфогаллат цинка, сульфид галлия (II) и металлический галлий. Если теперь допустить, что одна из форм существования галлия в кристаллах является доминирующей, то не представляет труда установить взаимосвязь общей концентрации с активностью компонентов сопряженной галлийсодержащей фазы и давлением цинка. В частности, для случая внедрения в кристаллы $ZnGa_2S_4$ (или Ga_2S_3) и Ga_2S_2 с образованием дефектов, соответственно $[Ga_{Zn}V_{Zn}Ga_{Zn}]^x$ и $[Ga_{Zn}^xGa_{Zn}^x]$ (димеризация учитывает отсутствие парамагнетизма у кристаллов $ZnS:Ga$), получаем



приводящих в первом случае к соотношению

$$[Ga] = K_1 \cdot p_{Zn}^{-2} \cdot a_{Ga}^2$$

и во втором к соотношению

$$[Ga] = K_2 \cdot p_{Zn}^{-3} \cdot a_{Ga}^2.$$

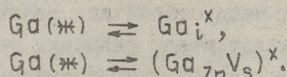
Таким образом, при реализации одного из предельных механизмов внедрения дискриминация модели может быть осуществлена сравнительно просто, поскольку в первом случае

$$\frac{[Ga]}{a_{Ga}^2} \propto p_{Zn}^{-2},$$

тогда как во втором -

$$\frac{[Ga]}{a_{Ga}^2} \propto p_{Zn}^{-3}.$$

Распределение атомарного галлия в кристаллах может быть представлено рядом реакций, простейшие из которых предполагают образование в решетке одного электронейтрального дефекта на каждый атом внедренного галлия. Например,



В обоих случаях отношение $[Ga]/a_{Ga}$ не должно зависеть от состава сплава и следовательно, давления пара цинка.

Обработка опытных данных проводилась с использованием литературных сведений об активности компонентов металлического сплава, приведенных в [II], в соответствии с которым

$$\ln \gamma_{Zn} = \left(\frac{488}{T} - 0,207 \right) (1 - x_{Zn})^{1,59},$$

$$\ln \gamma_{Ga} = \left(\frac{488}{T} - 0,207 \right) \cdot \left[(1 - x_{Zn})^{1,59} - 2,695 (1 - x_{Zn})^{0,59} + 1,695 \right].$$

Оказалось, что из всех рассмотренных механизмов реализуются только два последних, отвечающих внедрению атомарного галлия. Иллюстрацией этого являются данные, приведенные в таблице I, из которых видно, что "термодинамический коэффициент распределения" $\frac{[Ga]_{ZnS}}{(\sigma_{Ga})_{Zn-Ga}}$ при равновесии со сплавами

Zn-Ga, содержащими $x_{Zn} > 0,5$, не зависит от состава сплава.

Малая проводимость кристаллов ZnS: Ga, дополненная условием $[Ga] \gg [e]$, подтверждает предположение об электронейтральности большей части примесных дефектов. Однако отдать предпочтение механизму внедрения галлия с образованием Ga^{\cdot} или дефектов типа $(Ga_{Zn}V_S)^{\times}$, опираясь только на данные о растворимости, не представляется возможным.

Т а б л и ц а 2

Данные о коэффициенте распределения галлия из расплавов в соединениях A^2B^6

Кристалл	$K = \frac{\text{мольная доля в кристалле}}{\text{мольная доля в сплаве}}$	t, °C	Источник данных
ZnS	$2,4 \cdot 10^{-3}$	1000	наши данные
ZnSe	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1000	[4]
	$1,2 \cdot 10^{-4}$	800	
CdSe	$1,7 \cdot 10^{-3}$	790	[15]

В таблице 2 найденные значения коэффициента распределения (для сплавов наиболее богатых по цинку) сопоставляются с величинами, вычисленными для других соединений A^2B^6 по результатам работ [4, 15]. Сравнимые величины, как видно, вполне согласуются между собой для различных систем. В практическом плане заслуживает внимания тот факт, что коэффициент распределения для галлия соизмерим с найденным [16, 17, 18, 19] для меди и серебра. Это дает основание считать, что принципиально возможности экстракционной очистки

кристаллов путем прокатки их в расплавленном цинке (кадмий) по галлию и элементам I группы практически одинаковы. Отличие заключается в значительно меньшей скорости извлечения галлия из кристаллов.

Л и т е р а т у р а

1. Малевский А.Д. Изучение пределов изоморфных замещений в системе $ZnS-Ga_2S_3$. - В кн.: Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов, М., Наука, 1967, с. 12-20.
2. Hahn H., Frank G., Klingler W. u.a. Über ternäre Chalkogenide des Aluminiums, Galliums und Indiums mit Zink, Cadmium und Quecksilber. - Z. anorg. u. allg. Chemie, 1955, 279, Nr. 5/6, S. 241-270.
3. Harsy M., Barta E. et al. On the luminescence of ZnS crystallized from gallium melt. - Proceedings of the International Conference on Luminescence, 1966, Budapest, p. 1246-1250.
4. Ray A.K., Kröger F.A. The defect structure of ZnSe : Ga. - J. Electrochem. Soc. Solid-State Science and Technology, 1978, 125, N 8, p. 1355-1361.
5. Вишняков А.В., Дворецков Т.А., Зубковская В.Н., Тюрин О.А., Ковтуненко П.В. Фазовые равновесия в системах, образованных соединениями A_2B_6 и элементами I и III групп периодической системы. - Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1981, вып. 120, с. 87-103.
6. Абрикосов Н.Х. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М., Наука, 1975.
7. Эллиот Р.П. Структура двойных сплавов. М., Металлургия, 1970.
8. Schaefer S.C. Electrochemical determination of the Gibbs energy of formation of sphalerite (ZnS). - Bur. Mines RI, 1978, 8301.
9. Mills K.C. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. London, Butterworths, 1974.

10. H a h n H., B u r o w F. Über die Bildungsenthalpien der Sulfide, Selenide und Telluride des Galliums und Indiums. - Angew. Chemie, 1956, 68, S. 382.

11. M o s e r Z. Thermodynamic properties of liquid Zn-Ga solutions. Analysis of error caused by side reactions. - Metallurg. Trans., 1973, v. 4, N 10, p. 2399-2405.

12. Г е р а с и м о в Я.И., К р е с т о в н и к о в А.Н., Ш а х о в А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии, Т. I. М., Металлургиздат, 1960, с. 136.

13. J o n e s E.D., M y k u r a H. Diffusion of gallium into cadmium sulfide. - J. Phys. Chem. Solids., 1980, v. 41, N 11, p. 1261-1265.

14. M u r a n o i T., F u r u k o s h i M. The electrical properties and impurity profiles of ZnSe films on GaAs and of gallium-diffused ZnSe single crystals. - Thin Solid Films, 1981, v. 86, N 4, p. 307-315.

15. Д в о р е ц к о в Г.А., В и ш н я к о в А.В., К о в т у н е н к о П.В. Изотермы растворимости галлия в селенидах кадмия и цинка. - Труды IV Всес. конференции по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. М., 1979, с. 56.

16. A v e n M., W o o d b u r y H.H. Purification of II-VI compounds by solvent extraction. - Appl. Phys. Lett., 1962, v. 1., N 3, p. 53.

17. Г р ы ц и в В.И., Ф е ш Р.Н., Н и к о н ю к Е.С., П а н и у к О.Э., С а в и ц к и й А.В. Эффективность очистки CdTe методом экстракции. - Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 1975, т. П, № 10, с. 1759-1762.

18. В и ш н я к о в А.В., Т ь у р и н О.А., К о в т у н е н к о П.В. Растворимость серебра в халькогенидах кадмия. - Ж. неорг. химии, 1983, т. 28, вып. 5, с. 1274-1280.

19. Л о т т К.П., В и ш н я к о в А.В., Р а у к а с М.М. Структура фазовой диаграммы Zn-Cu-S и растворимость меди в сульфиде цинка - Ж. Неорг. химии, 1981, т. 26, вып. 7, с. 1894-1899.

K. Lott, A. Vishnyakov, M. Raukas

Solubility of Gallium in ZnS

Summary

The solubility of gallium in ZnS was determined as a function of Zn vapor pressure at 1000 °C at pressures of coexisting ZnS and Zn-Ga alloys.

Also, the distribution coefficient of Ga between ZnS and liquid Zn-Ga has been measured at 1000 °C.

The results are interpreted taking into account the phase diagram.

УДК 546.628'221:546.48'22

К.П. Лотт, А.В. Вишняков,

М.М. Раукас

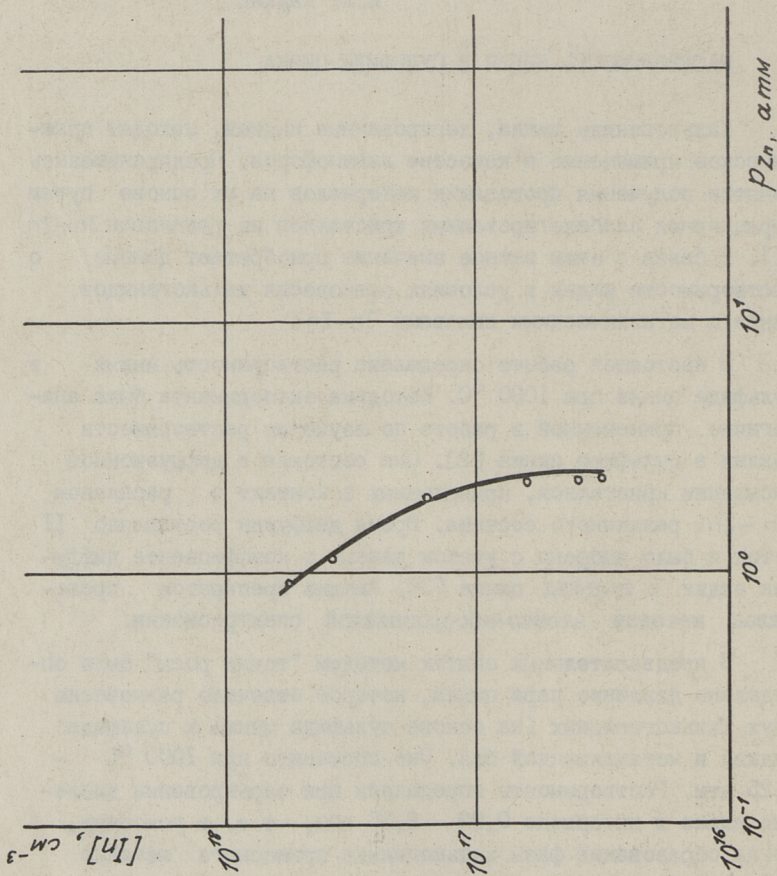
РАСТВОРИМОСТЬ ИНДИЯ В СУЛЬФИДЕ ЦИНКА

Халькогениды цинка, легированные индием, находят практическое применение в качестве люминофоров. Предпринимались попытки получения проводящих материалов на их основе путем выращивания слабелегированных кристаллов из расплавов $Jn-Zn$ [1]. В связи с этим важное значение приобретают данные о растворимости индия в условиях равновесия халькогенидов цинка с металлическими сплавами $Jn-Zn$.

В настоящей работе определена растворимость индия в сульфиде цинка при 1000 °С. Методика эксперимента была аналогична примененной в работе по изучению растворимости галлия в сульфиде цинка [2]. Она состояла в диффузионном насыщении кристаллов, приведенных в контакт с расплавом $Jn-Zn$ различного состава. Время диффузии составляло 11 суток и было выбрано с учетом данных о коэффициенте диффузии индия в сульфид цинка [3]. Анализ препаратов проводился методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

В предварительных опытах методом "точки росы" было определено давление пара цинка, которое отвечало равновесию двух халькогенидных (на основе сульфида цинка и сульфида индия) и металлической фаз. Оно составило при 1000 °С - 0,25 атм. Растворимость определяли при варьировании давления цинка в интервале 0,92 - 2,35 атм, т.е. в условиях, когда образование фазы халькогенида примесного металла как самостоятельной в принципе исключалось.

Результаты опытов приведены на фиг. 1 и в таблице 1. Видно, что растворимость резко уменьшается с давлением пара цинка, и, соответственно, с активностью индия в сопряженной фазе.



Фиг. 1. Растворимость индия в сульфиде цинка при 1000°C в зависимости от давления пара цинка.

Опытные данные о распределении индия между кристаллами сульфида цинка и расплавами Zn - Jn

P _{Zn} , атм	[Jn] Zns		Сплав Zn - Jn				Коэффициент распределения	
	см ⁻³	мольная доля (X _{Jn}) _{Zns}	X _{Zn}	X _{Jn}	γ _{Jn}	D _{Jn}	$\frac{[X_{Jn}]_{Zns}}{[X_{Jn}]_{Zn-Jn}}$	$\frac{[X_{Jn}]_{Zns}}{[X_{Jn}]_{Zn-Jn}}$
0,9308	5,91·10 ¹⁷	2,33·10 ⁻⁵	0,28	0,72	1,03	0,74	3,15·10 ⁻⁵	8,32·10 ⁻⁵
1,133	3,71·10 ¹⁷	1,47·10 ⁻⁵	0,355	0,645	1,06	0,684	2,15·10 ⁻⁵	4,14·10 ⁻⁵
1,968	1,58·10 ¹⁷	6,22·10 ⁻⁶	0,78	0,22	1,43	0,315	1,97·10 ⁻⁵	2,83·10 ⁻⁵
2,236	6,16·10 ¹⁶	2,43·10 ⁻⁶	0,9575	0,0425	2,4	0,102	2,38·10 ⁻⁵	5,72·10 ⁻⁵
2,298	3,78·10 ¹⁶	1,49·10 ⁻⁶	0,994	0,016	2,75	0,044	3,39·10 ⁻⁵	9,31·10 ⁻⁵
2,326	3,16·10 ¹⁶	1,25·10 ⁻⁶	0,996	0,004	2,85	0,0114	1,1·10 ⁻⁴	3,12·10 ⁻⁴

Анализ исследованного участка изотермы растворимости учитывал результаты работы по изучению системы $ZnS-Ga$ [2], для которой было установлено преимущественное распределение атомарного галлия в кристаллах сульфида. В сравнении с галлием индий является значительно более слабым восстановителем, поэтому ясно, что и в данном случае следует рассматривать только механизм внедрения, учитывающий распределение в кристаллах атомарного индия.

Обработка опытных данных сводилась к исследованию взаимосвязи между концентрацией индия в кристаллах и активностью его в сопряженной металлической фазе. Сведения об активностях компонентов сплава $Jn-Zn$ были заимствованы из справочника [4]. Пересчет коэффициентов активности от 700 к 1273 К осуществлялся с использованием данных о парциальных молярных энтальпиях для индия, приводимых там же.

Анализ данных о растворимости показал, что для всех сплавов величина термодинамического коэффициента распределения, определяемого через отношение концентрации индия в кристалле к активности его в сплаве $Jn-Zn$ остается постоянной в пределах $(2,75 \pm 0,65) \cdot 10^{-5}$ при изменении атомной доли индия в сплаве $Jn-Zn$ от 0,7 до 0,016.

В этой концентрационной области реакция внедрения индия в кристалл может быть выражена уравнениями

$$Jn(*) \rightleftharpoons (Jn_{Zn} V_S)^X$$

или

$$Jn(*) \rightleftharpoons (Jn_i)^X.$$

В область сильно разбавленных по индию расплавов коэффициент распределения резко возрастает, что обусловлено, вероятно, изменением механизма внедрения. Так как концентрация индия в кристалле становится более слабой функцией активности примеси в сопряженной фазе, можно предполагать, что распределение индия в кристаллической решетке приводит уже к образованию не одной, а двух квазичастиц. Например:

$$Jn(*) = (Jn_{Zn})^X + (V_S)^X$$

или

$$Jn(*) \rightleftharpoons (Jn_i) + e,$$

когда

$$[Jn]_{ZnS} \propto \sqrt{a_{Jn}}.$$

В заключение отметим, что при сопоставлении данных о концентрации индия и галлия в ZnS при 1273 K при равенстве активности примесного компонента в сопряженной металлической фазе, оказывается, что концентрация галлия более чем на порядок превосходит концентрацию индия. Наблюдаемый эффект находит вполне естественное объяснение, если учесть соотношение атомных радиусов у индия и галлия.

Л и т е р а т у р а

1. К и к у м а I., Ф у р у к о ш и M. Solution growth of $ZnSe$ crystals using In-Zn solvents. - J. Cryst. Growth, 1980, v. 50, p. 654-658.
2. Л о т т К.П., В и ш н я к о в А.В., Р а у к а с М.М. Растворимость галлия в сульфиде цинка. См. наст. сб., с. 17.
3. Н е л к о в с к и Н., В о л л м а н н G. Diffusion von In und Cu in ZnS -Einkristallen. - Z. Naturforschung, 1969, B. 24 a, Heft 0.
4. H u l t g r e n R.O. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. Ohio, 1973.

K. Lott, A. Vishnyakov, M. Raukas

Solubility of Indium in ZnS

Summary

The solubility of indium in ZnS was determined as a function of Zn vapor pressure at $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ at pressures of coexisting ZnS and Zn-In alloys.

Also, the distribution coefficient of In between ZnS and liquid In-Zn has been measured at $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ОБРАБОТКА ДАННЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ НА ЭВМ

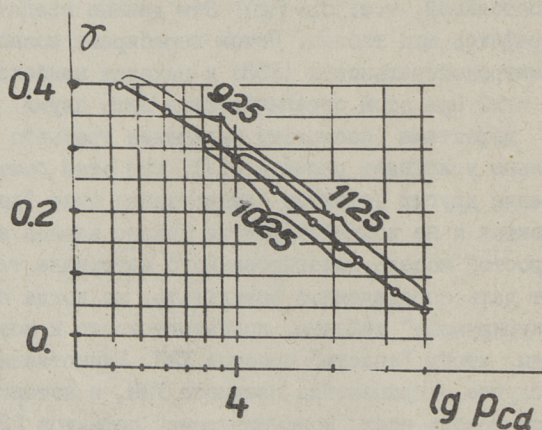
Обработка результатов высокотемпературной электропроводимости происходит обычно по следующей схеме.

Из экспериментальных данных по зависимости высокотемпературной электропроводимости от температуры вычисляют значения энергии активации " ΔE " для кривых типа "изобары", где парциальное давление пара одного компонента во время опыта остается постоянным $\sigma = f(T)$ или наклоны " γ " для изотерм $\sigma = p_{cd}^{\gamma}$ (здесь варьируют парциальное давление пара одного из компонентов, а температура образца остается постоянной, т.е. $\sigma_T = f(p)$). Эти данные представляются в виде графиков или таблиц. Потом перебирают возможные условия электронейтральности (УЭН) и находят наиболее подходящее из них. При этом ограничиваются лишь двумя "доминирующими" дефектами (поскольку включение третьего дефекта в УЭН сильно усложняет расчеты [1]), при этом считают, что концентрации других дефектов существенно ниже "доминирующих" дефектов и не воздействуют на баланс заряда в УЭН. В случае простой модели нелегированного материала такой подход может дать определенные результаты, но когда появляются "конкурирующие" дефекты, прибегают часто к невероятным ухищрениям, чтобы "спасти" простое УЭН. Единственный выход в таком случае — применение сложного УЭН, в которое включены концентрации всех "конкурирующих" дефектов [2]. В [3] показано, что в случае селенида кадмия, легированного медью и хлором (до $1,1 \cdot 10^{19}$ и $2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ соответственно) в УЭН (температура образца 1000...1300 К, парциальное давление кадмия 1...100 кПа) участвуют восемь дефектов, см. табл. 1. При этом, как и в случае простой модели, варьируют некоторые параметры констант равновесия до получения удовлетво-

рительного согласования между расчетными и экспериментальными данными. Объем работ при этом сравнительно велик, так как отсутствуют обычно критерии для подбора параметров констант равновесия.

Учитывая, что повсеместно внедряются новые высокопроизводительные ЭВМ, с оперативной памятью порядка мегабайт, которые совершают одну операцию за микросекунду и способны работать в режиме разделения времени, предлагается следующий метод обработки данных эксперимента.

В память ЭВМ вводятся данные эксперимента (температура, тип и парциальные давления компонентов, результаты электрических измерений, параметры образца и т.п.) и программа о модели дефектов (в случае максимального количества дефектов $72 [2]$ - длина программы с обслуживающими подпрограммами 200 к, язык ФОРТРАН). Результаты вычислений отображаются на экране дисплея в виде таблицы или, что более желательно, в виде графиков концентраций дефектов, проводимостей или наклонов (или энергии активации). Вариацией параметров (что можно сделать автоматически, т.е. запрограммировать, или вручную) констант равновесия или са-



Фиг. 1. Экспериментальные значения наклонов γ высокотемпературной электропроводности селенида кадмия, легированного медью ($1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и хлором ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в зависимости от парциального давления кадмия (в паскалях) и температуры (области парциального давления кадмия при различных температурах показаны скобками).

мой модели (предполагая, что существуют лишь определенные дефекты) добиваются согласования результатов вычислений с экспериментом.

На фиг. I приведены экспериментальные значения наклонов изотерм " γ " высокотемпературной электропроводности селенида кадмия, легированного медью и хлором (см. выше).

Т а б л и ц а I

Вклад концентрации дефектов в УЭН по [3]

Дефект	Доля в %
а) Положительно заряженные	
V_{Se}^{\bullet}	0...39
V_{Se}	0...14
Cu_i	35...74
Cl_{Se}	12...30
б) Отрицательно заряженные	
e'	4...100
Cu'_{Cd}	0... 9
$(Cu_i V_{Cd})'$	0...66
$(Cl_{Se} V_{Cd})'$	0...34

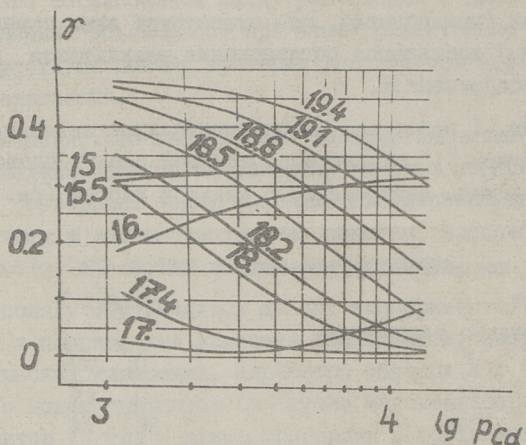
Примечание: вклад концентрации других дефектов в УЭН меньше чем 1 %, но вклад некоторых незаряженных примесных дефектов может материальный баланс данной примеси превышать в десятки процентов.

На фиг. 2...4 приведены расчетные значения наклонов изотерм " γ " высокотемпературной электропроводности селенида кадмия в зависимости от температуры (при 925, 1025 и 1125 К), парциального давления кадмия (от 0,8 кПа до 140 кПа) и степени легирования медью ($1 \cdot 10^{15} \dots 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

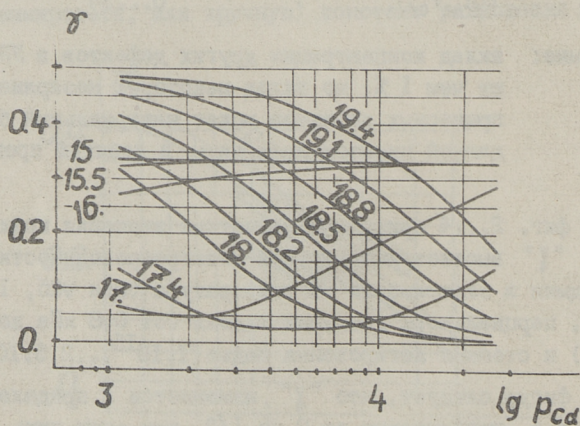
Из фигур следует, что " γ " изменяется в пределах 0,01 - 0,48, т.е. приближенно от 0 до 1/2, при этом лишь при весьма малых концентрациях меди (менее $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) " γ " не зависит от парциального давления кадмия и имеет значение $0,33 \approx 1/3$, чему соответствует ординарное УЭН в виде

$$n = 2 [V_{Se}^{\bullet}].$$

При более высоких концентрациях меди зависимость " γ " от парциального давления кадмия и концентрации меди приобретает сложный характер. Изменение концентрации меди воздействует следующим образом на " γ ".



Фиг. 2. Расчётные данные значений наклонов " γ " высокотемпературной электропроводимости селенида кадмия в зависимости от парциального давления кадмия (в паскалях) и концентрации меди (цифры у кривых соответствуют десятичным логарифмам концентрации меди в см^3) при 925 К.

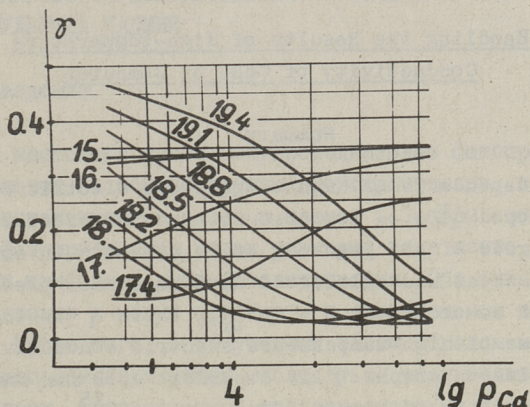


Фиг. 3. То же, что на фиг. 2, но при 1025 К.

Повышение концентрации меди приводит вначале в области низких парциальных давлений кадмия к снижению значений " γ " до $0,05 \dots 0,01$ ($[\text{Cu}]_T = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $T = 925 \text{ К}$, $P_{\text{Cd}} = 5 \text{ кПа}$), в области высоких парциальных давлений это снижение " γ " вначале менее существенно. Дальнейшее повыше-

ние концентрации меди приводит к резкому повышению " γ " в области низких парциальных давлений кадмия, а в области высоких парциальных давлений - к снижению " γ ".

Сравнение данных фиг. 1 с данными на фиг. 2-4 показывает хорошее согласование экспериментальных и расчетных значений и подтверждает с большой вероятностью правильность принятой модели дефектов.



Фиг. 4. То же, что на фиг. 2, но при 1125 К.

Аналогичные графики можно составить и для изобар высокотемпературной электропроводности, что еще более расширяет возможности вышеизложенного метода обработки экспериментальных данных высокотемпературной электропроводности.

Л и т е р а т у р а

1. V u d u a n a t h H.R., K r ö g e r F.A. The defect structure of silver-doped CdS. - J. Phys. Chem, Solids, 1975, vol. 36, p. 509-520.

2. Т в р н Л.И. Определение равновесия дефектов в легированных бинарных полупроводниковых соединениях. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 515, с. 43-51.

3. Т в р н Л.И. Физико-химические аспекты легирования поликристаллического фоточувствительного селенида кадмия.

Автореферат дис. на соиск. ученой степени канд. хим. наук,
Ленинград, Ленинградский Ордена трудового красного знамени
Технологический институт им. Ленсовета, 1978. 21 с.

L. Türn

Handling the Results of High-temperature
Conductivity of CdSe by Computer

Summary

The dependence of high temperature electric conductivity of doped CdSe on temperature, partial pressure of Cd and the degree of the presence of Cu has been investigated. The experimental and calculated data have been presented in the form of co-ordinates $\gamma = f(P_{Cd})$, where γ is the decline of isotherms of high-temperature electric conductivity. At the same time on graphs γ is dependent upon the temperature and concentration of copper ($Cu_{total} = 10^{15} \dots 2.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

МИКРОФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ НА БАЗЕ МНОГОЗЕРНИСТОГО СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Введение

В настоящее время полупроводниковые фотоприемники изготавливаются на основе крупных монокристаллов, либо моно- и поликристаллических слоев и пленок [1]. При этом для получения фотоприемников малых размеров чаще всего применяется резка и шлифовка, либо фотолитография. Оба эти способа весьма трудоемки и могут приводить к значительным потерям материала. Кроме того, в полученных таким образом микроминиатюрных фотоприемниках может наблюдаться значительный разброс параметров, обусловленный неоднородностями исходного материала. Последнее обстоятельство становится особенно актуальным, когда речь идет о соединениях типа $A^{IV}B^{VI}$, поскольку в этих широко используемых для разработки фотодетекторов материалах условия для возникновения неоднородностей весьма благоприятны.

Вместе с тем возможен и другой способ получения микроминиатюрных фотоприемников — для их изготовления можно использовать зерна узкодисперсных полупроводниковых порошков (фиг. 1). Последние представляют собой порошки, состоящие из весьма близких



Фиг. 1. Зерна узкодисперсного полупроводникового порошка.

по форме и размерам зерен полупроводникового материала.

Среди таких порошков наиболее перспективными представляются порошки сульфида и селенида кадмия [2], состоящие из монокристаллических зерен. Зерна этих порошков обладают рядом особенностей, весьма важных и благоприятных с точки зрения создания на их основе фотодиодов и фоторезисторов, а именно:

- 1) зерна весьма совершенны в структурном отношении;
- 2) возможно получение как низкоомных ($\rho = 10^{-2}$ Ом.см), так и высокоомных ($\rho = 10^{10}$ Ом.см) зерен;
- 3) в процессе предварительных исследований ряда физических параметров зерен (сопротивления, фоточувствительности, омичности индиевых контактов к зернам) обнаружено, что отклонение этих параметров для отдельных зерен от их средних значений невелико.

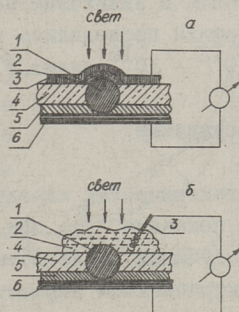
Настоящая работа посвящена разработке высокочувствительных микрофотодетекторов на основе монокристаллических зерен узкодисперсных порошков сульфида и селенида кадмия. Основное внимание в работе уделено диодным гетероструктурам ввиду известных достоинств этих структур с точки зрения возможности создания на их основе фотодетекторов [3, 4].

Образцы и особенности экспериментальной методики

Конструкции исследованных фотодетекторных структур на основе отдельных зерен сульфида и селенида кадмия показаны на фиг. 2. При изготовлении структур использовались как низкоомные зерна, легированные хлором, так и высокоомные зерна, легированные хлором и медью. Диаметр зерна варьировался в пределах 150–400 мкм.

Исследовались гетероструктуры двух типов. Образцы первого типа (фиг. 2, а) изготавливались следующим образом. На протравленную в азотной кислоте медную подложку (6) испарением в вакууме наносился слой индия (5) толщиной в 20–30 мкм, на который затем помещали зерно (1). Формирование омического контакта и укрепление зерна в слое индия проводилось путем кратковременного (10 мин.) прогрева в вакууме

(10^{-2} Па) при температуре ~ 200 °С. Далее структура покрывалась изолирующим лаком (4), после отвердевания которого верхняя часть зерна освобождалась от слоя лака шлифованием на шлифполотне с размером зерен абразива 5–10 мкм.



Фиг. 2. Конструкции фотодетекторных структур.

- а - образцы первого типа; б - второго типа.
- 1 - зерно халькогенида кадмия;
 - 2 - слой халькогенида меди (а) или электролита(б);
 - 3 - полупрозрачный слой Au или Cu (а) или платиновая проволока (б);
 - 4 - изолирующая прослойка;
 - 5 - слой индия;
 - 6 - медная подложка.

Затем верхняя часть зерна покрывалась слоем $Cu_{2-x}S$ или $Cu_{2-x}Se$ для зерен CdS и $CdSe$, соответственно. Слой халькогенида меди (2) получали либо химическим методом, либо осаждением в вакууме. При использовании химического метода предварительно протравленная в минеральной кислоте поверхность зерна приводилась в соприкосновение с горячим $95-98$ °С насыщенным раствором $CuCl$. Реакция проводилась в течение $15-45$ с, а затем на промытые и высушенные образцы осаждением в вакууме наносился тонкий (до $0,1$ мкм) слой меди. Далее, вне зависимости от того, каким способом получен слой халькогенида меди, образцы подвергались термообработке при температуре 230 °С на воздухе в течение $10-20$ мин. На полученную таким образом структуру наносился верхний полупрозрачный электрод (5), представляющий собой тонкий слой меди или золота.

В образцах второго типа (фиг. 2,б) вместо слоя халькогенида меди использовался электролит (например, однонормальный раствор KCl) [5].

На структурах обоих типов измерялись спектры фототока короткого замыкания, вольтовая и пороговая чувствительность, также инерционность и эквивалентное дифференциальное сопротивление. Измерения проводились в широком диапазоне интенсивностей ($L = 10^{12} - 10^{16}$ квант. $c^{-1} \cdot cm^{-2}$).

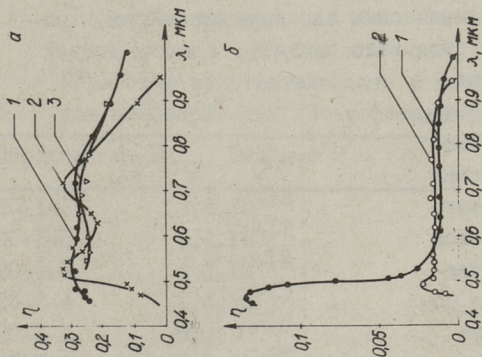
Результаты и их обсуждение

Исследования фотоэлектрических характеристик монокристаллических гетерофотодиодов показали, что при соблюдении оптимальной технологии их получения такие фотодиоды обладают весьма высокими фотоэлектрическими параметрами.

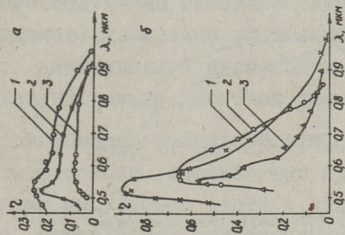
Оказалось, что форма спектров фоточувствительности диодов зависит как от материала и легирования зерен, так и от технологических режимов получения гетероперехода.

На фиг. 3 приведены спектральные характеристики диодов полученных на высокоомных зернах сульфида кадмия ($CdS:Cl, Cu$). Случай "а" и "б" отличаются тем, что в случае "а" химическая реакция образования сульфида меди происходила в течение 20 с на поверхности зерна, предварительно подвергнутой электрохимическому травлению, а в случае "б" - в течение 45 с на поверхности, протравленной в соляной кислоте. Из фиг. 3 видно, что в первом случае величина коэффициента собирания фото диода η ($\eta = i_{ph}/eLS$, где i_{ph} - фототок, e - заряд электрона, S - освещаемая площадь) в широком интервале длин волн (0,5-0,8 мкм) слабо зависит от λ и достигает весьма высоких значений ($\sim 0,3$). Во втором случае спектр $\eta(\lambda)$ плоский в диапазоне 0,55-0,8 мкм, причем соответствующие значения коэффициента собирания невелики ($\sim 0,01$). При $\lambda < 0,55$ мкм наблюдается резкий максимум, в области которого η может достигать довольно больших значений ($\sim 0,15$). Описанную форму спектра можно объяснить малой толщиной фоточувствительного слоя сульфида меди.

Спектры фоточувствительности диодов, полученных на низкоомных зернах сульфида кадмия ($CdS:Cl$) в режимах "а" и "б", показаны на фиг. 4. На обоих фигурах виден максимум в зе-

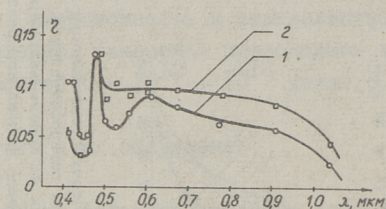


Фиг. 3. Спектры фоточувствительности монокристаллических гетерофотодиодов, изготовленных на основе высокоомных зерен сульфида кадмия при различных технологических режимах:
 а - образцы партии № 20;
 б - образцы партии № 16.



Фиг. 4. Спектры фоточувствительности многозернистых гетерофотодиодов, изготовленных на основе низкоомных зерен сульфида кадмия при различных технологических режимах:
 а - образцы партии № 20;
 б - образцы партии № 16.

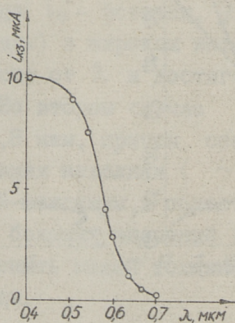
ленной области спектра (в области которого значения η велики), а затем наблюдается спад величины η с ростом длины волны.



Фиг. 5. Спектры фотоочувствительности монокристаллических гетерофотодиодов, изготовленных на основе низкоомных зерен сульфида кадмия с осажденным на них в вакууме слоем $Cu_{2-x}S$.

На фиг. 5 показаны спектры фотоочувствительности фотодиодов с осажденным в вакууме слоем $Cu_{2-x}S$. Эти спектры, как видно из фигуры, мало чем отличаются от спектров, наблюдаемых на образцах с химически осажденными слоями $Cu_{2-x}S$.

Спектральное распределение чувствительности диодов второго типа (с электролитическим запирающим контактом) показано на фиг. 6. Как и следовало ожидать, в таких диодах длинноволновый край фотоочувствительности соответствует ширине запрещенной зоны CdS , т.е. по сравнению с гетерофотодиодами первого типа, в которых наблюдалась длинноволновая фотоочувствительность, обусловленная фотоэффектом в халькогениде меди, он существенно сдвинут в коротковолновую область спектра. В то же время в таких электролитических микрофотодиодах спада фотоочувствительности в коротковолновой



Фиг. 6. Спектры фотоочувствительности монокристаллического фотодиода с электролитическим запирающим контактом (диоды второго типа).

части спектра не наблюдается даже при $\lambda = 0,4$ мкм. Таким образом, микрофотодиоды на основе контакта зерна с электролитом являются эффективными коротковолновыми фотоприемниками.

Зависимости фототока короткого замыкания от интенсивности падающего излучения оказались линейными в широком (несколько порядков) диапазоне изменений интенсивностей освещения (L): динамический диапазон выходного тока фотодиодов составлял несколько десятков децибел.

При исследовании инерционности фотодиодов оказалось, что импульсы фототока, возникающие при освещении образцов прямоугольными импульсами света с длительностью фронтов менее 100 мкс также имеют прямоугольную форму, т.е. инерционность фототока оказалась не хуже, чем 10^{-4} с.

Величина предельной пороговой чувствительности $P_{\text{пор}}$ для фотодиодов, работающих в фотовольтаическом режиме, определяется коэффициентом сбора η и темновым сопротивлением диода R_0 :

$$P_{\text{пор}} = \frac{h\nu}{e\eta} \sqrt{\frac{4kT}{R_0}}, \quad (1)$$

где $h\nu$ — энергия светового кванта;
 k — постоянная Больцмана;
 T — температура.

Т а б л и ц а I

Пороговая чувствительность и темновые сопротивления для монозернистых гетерофотодиодов: $\lambda = 0,8$ мкм

Образец	$P_{\text{пор}}, \text{Вт.Гц}^{-1/2}$	$R_0, \text{Ом}$
20-1-1	$3,8 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^7$
20-1-5	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^6$
20-1-3	$4,4 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^7$
20-2-4	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$9,5 \cdot 10^7$
20-3-2	$6,0 \cdot 10^{-13}$	$9,2 \cdot 10^6$
20-3-6	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^6$
16-1-6	$3,8 \cdot 10^{-13}$	$3,8 \cdot 10^7$
16-3-3	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^7$

В таблице I приведены значения R_0 и $P_{\text{пор}}$ для ряда исследованных микрофотодиодов. Из таблицы видно, что величины $P_{\text{пор}}$ могут достигать весьма малых значений ($\sim 10^{-13}$ Вт.Гц $^{-1/2}$).

Таким образом, разработанные микрофотодиоды позволяют детектировать весьма малые световые сигналы.

В ы в о д ы

1. Экспериментально показано, что на основе монокристаллических зерен узкодисперсных порошков сульфида и селенида кадмия могут быть получены микрофотодетекторы с весьма высокими фотоэлектрическими параметрами, работающие в различных областях спектра падающего излучения.

2. Разработана технология, обеспечивающая получение монокристаллических микрофотодетекторов с оптимальными характеристиками.

Л и т е р а т у р а

1. Алферов Ж.И. Гетеропереходы в полупроводниковой электронике близкого будущего. - В кн.: Физика сегодня и завтра (прогнозы науки) / Под редакцией академика В.М. Тучкевича. Л., Наука, 1973, с. 61-89.

2. Мелликов Э.Я., Хийе Я.В., ЖНХ, 26, В. 9, 2304 (1981).

3. Лукьянчикова Н.Б., Солганик Б.Д., Шейнкман М.К., Алферов Ж.И., Протасов И.И., Трофим В.Г. ФТП, 6, 2235 (1972).

4. Электроника, 51, № 13, 7 (1978).

5. Тягай В.А., Колбасов Г.Я., Лукьянчикова Н.Б., Солганик Б.Д. ФТП, 6, 248 (1972).

N. Ilyina, T. Varema

Microphotodetectors on the Basis of Cadmium Sulphide Monocrystal Powder

Summary

This work is devoted to the method of preparing the microphotodetectors on the basis of cadmium sulphide monocrystalline grain powders and their heterostructures with copper(1)sulphide.

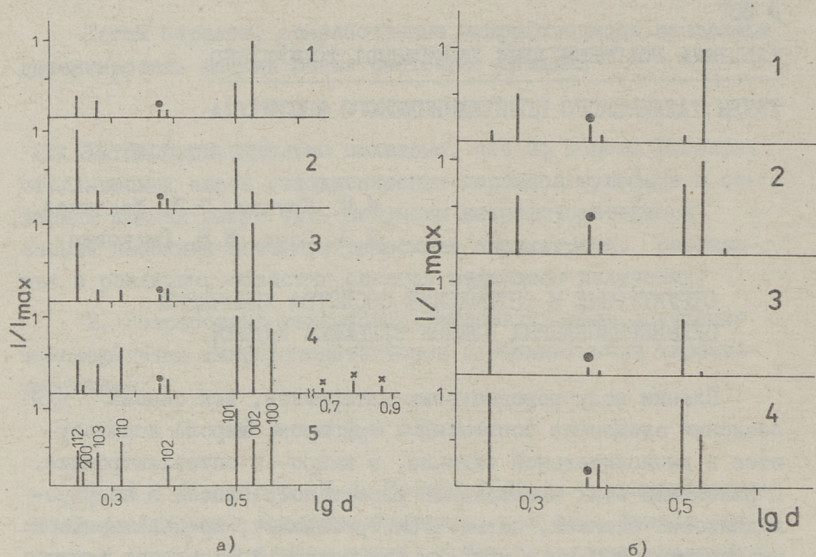
М.И. Крункс, Э.Я. Мелликов,
Э.Э. Сорк, М.Б. Видревич

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ПУЛЬВЕРИЗОВАННЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Пленки полупроводниковых материалов, как основа для создания элементов современных приборов, широко используются в вычислительной технике, в микро- и оптоэлектронике. С развитием этих направлений растет потребность в полупроводниковых пленках, повышаются требования, предъявляемые к их характеристикам и методам получения. В последнее время химические методы стали ведущими в технологии получения тонких пленок полупроводниковых соединений A_2B_6 . Это объясняется лучшей воспроизводимостью химических процессов, более высокой производительностью методов, гибким управлением составом полученных пленок.

Цель настоящей работы - изучение структурных и люминесцентных характеристик пленок CdS , полученных наиболее известным химическим методом - методом химической пульверизации.

Аппаратура и условия проведения эксперимента аналогичные приведенным в [1]. Структурные свойства пульверизованных пленок исследовались рентгенографически на установках ДРОН-1 при Cu_{α} -излучении и на УРС-50 ИМ при Fe_{α} -излучении и микроскопически на растровом электронном микроскопе BS-300 "TESLA" и на трансмиссионном электронном микроскопе марки УЭМБ-100К. Содержание хлора в пленках CdS определялось амперометрическим титрованием по методике [2]. Содержание органических компонентов (углерод, азот, водород) на элементном анализаторе фирмы Перкин-Эльмер 200В. Определение цинка в пленках $Cd_{1-x}Zn_xS$ проведено методами рентгенофазного и атомно-абсорбционного анализов, методом вольтамперометрии с пастовым электродом [3] и по оптическим спектрам.



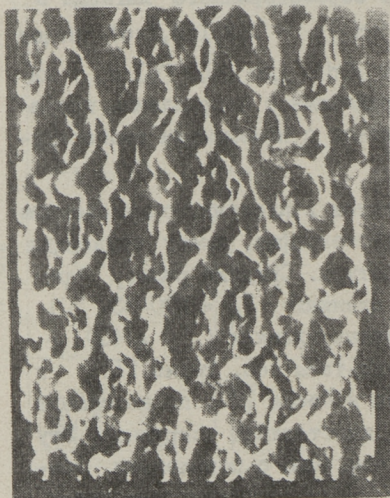
Фиг. 1. Зависимость ориентации кристаллитов в пленках CdS от температуры подложки.
 а) $\text{CdCl}_2:\text{SC}(\text{NH}_2)_2 = 1:1$, 1 - 420 °C; 2 - 370 °C; 3 - 300 °C; 4 - 240 °C; 5 - порошок CdS_b .
 б) $\text{CdCl}_2:\text{SC}(\text{NH}_2)_2 = 1:2$, 1 - 400 °C; 2 - 350 °C; 3 - 300 °C; 4 - 240 °C.
 ● - CdSO_4 , × - $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Свойства pulverизационных пленок CdS и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ зависят от совокупности препаративных условий, но как показано ранее, скорость роста пленок и оптические свойства в первую очередь являются зависящими от температуры изготовления [4, 5]. На фиг. 1 представлена зависимость ориентации кристаллитов в пленках CdS от температуры подложки и от соотношения исходных компонентов (хлорид кадмия и тиомочевина) в pulverизуемом растворе. При молярном соотношении $\text{CdCl}_2:\text{SC}(\text{NH}_2)_2 = 1:1$ и при низких температурах подложки (до 300 °C) наблюдается слабая текстура кристаллитов в направлениях [112] и [001]. С повышением температуры (до 370 °C) усиливается рост кристаллитов в направлении [112]. При температурах 400 °C и выше рост кристаллитов в пленках преимущественно в направлении [001]. При соотношении исходных компонентов $\text{CdCl}_2:\text{SC}(\text{NH}_2)_2 = 1:2$, начиная с температуры подложки 300 °C наблюдается текстура кристаллитов в пленках в направлениях [112] и [101], а на-

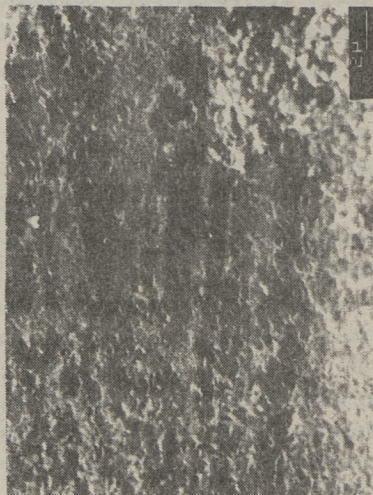
чина с 350 °C пленки CdS текстурированы в направлении [001] (фиг. 1, б). Повышение содержания серосодержащего лиганда в исходном растворе ($\text{CdCl}_2 : \text{SC}(\text{NH}_2)_2 = 1:3, 1:4, 1:6$) ведет к росту кристаллитов в пленках CdS (до 400 °C) в направлении [112]. Аналогичные изменения в направлении преобладающего роста кристаллитов пленок с изменением температуры их роста замечены и Дюто [6].

Размеры первичных кристаллитов в пленках, определенные статистической обработкой микрофотографии, имеют тенденцию уменьшаться с повышением температуры. Средний размер кристаллитов в низкотемпературных пленках ($T_n = 220-330$ °C) около 250 нм, в высокотемпературных пленках ($T_n = 400 - 450$ °C) около 180 нм. Наши результаты (см. также [1]) в хорошем согласии с данными Берга и Несби [7], по которым в более толстых пленках первичные кристаллиты покрупнее. Эту закономерность можно объяснить тем, что с повышением температуры подложки процессы разложения промежуточных комплексов при синтезе CdS [8] происходят интенсивнее, что ведет к увеличению числа центров кристаллизации и тем самым к более мелкокристаллическим пленкам. На фиг. 2 представлены микрофотографии на РЭМ пленок CdS, полученных при разных температурах подложки. Шероховатая поверхность (фиг. 2, а), остатки непрореагировавших компонентов и остатки неразложившегося комплексного соединения (фиг. 3, 4) ведут к размытой полосе собственного поглощения и к низким коэффициентам пропускания ($< 50\%$) пленок CdS, полученных при температурах ниже 300 °C [1]. Высокотемпературные пленки имеют более мелкокристаллическую структуру (фиг. 2, б).

Добавление ZnCl_2 в исходный пульверизируемый раствор ведет к получению пленок твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$. Использование пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$) позволяет уменьшить разницу электронных сродств и параметров решетки р и n составляющих фотоэлемента nCdS-pCu₂S и тем самым увеличивать генерируемое на гетеропереходе напряжение U_{xx} [9]. Рентгенофазовый анализ показывает, что добавление цинка до 20 мол.% не влияет на структурные свойства высокотемпературных ($T_n > 375$ °C) пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$. При всех изучаемых концентрациях цинка получают поликристалличе-



а)

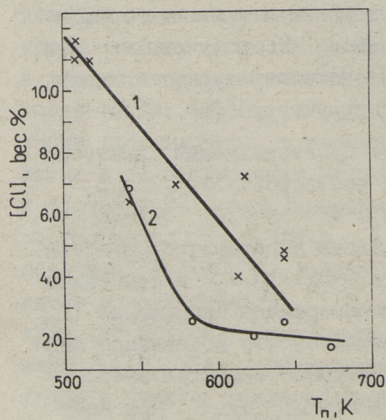


б)

Фиг. 2. Микрофотографии пленок CdS.

а) $T_{\text{п}} = 250^{\circ}\text{C}$, увеличение 3500 X,

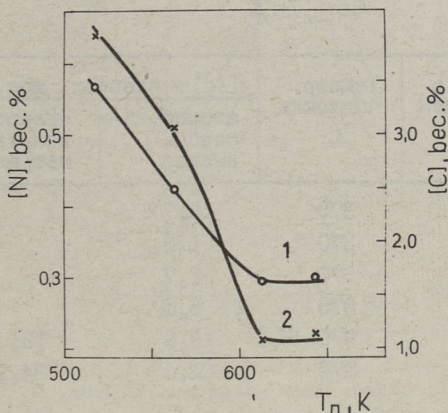
б) $T_{\text{п}} = 400^{\circ}\text{C}$, увеличение 4000 X.



Фиг. 3. Содержание хлора в пленках CdS в зависимости от температуры изготовления.

1 - $\text{CdCl}_2:\text{SC}(\text{NH}_2)_2 = 1:1$;
 2 - $\text{CdCl}_2:\text{SC}(\text{NH}_2)_2 = 1:2$.

ские текстурированные пленки (текстура в направлении [001]). Результаты по содержанию цинка в pulverизованных пленках, определенные разными методами, утверждают, что концентрация цинка в pulverизованных пленках соответствует концентрации цинка в исходном растворе (табл. I).



Фиг. 4. Содержание углерода и азота в пленках CdS в зависимости от температуры изготовления.
1 - содержание углерода; 2 - содержание азота; $CdCl_2:SC(NH_2)_2 = 1:1$.

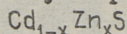
Возможность точного управления концентрацией цинка при получении пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ является важным фактором в технологии фотоэлементов $Cd_{1-x}Zn_xS-Cu_2S$, поскольку удельная проводимость материалов является функцией состава x [4, 10].

Химический состав pulverизованных пленок сильно зависит от температуры их изготовления и от соотношения хлорида кадмия и тиомочевны в исходном растворе (фиг. 3 и 4). Снижение концентрации хлора, углерода и азота с увеличением температуры подложки связано с более полным разложением при высоких температурах комплексной соли, образовавшегося между $CdCl_2$ и $SC(NH_2)_2$ [8]. Присутствие органических продуктов разложения в пленках CdS отмечено в [6]. Возможными конечными продуктами разложения по данным [11] могут служить C_2N_2 и C.

Концентрация хлора в пульверизованных пленках CdS , изготовленных при соотношении $\text{CdCl}_2:\text{SC}(\text{NH}_2)_2 = 1:1$, как правило, выше чем при соотношении 1:2.

Т а б л и ц а I

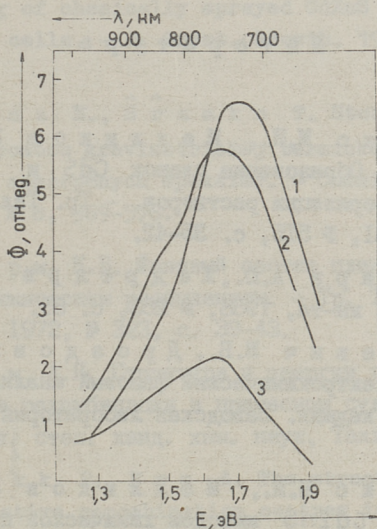
Содержание цинка в пульверизованных пленках



№ объекта	[Zn] в исходном р-ре мол.%	Темпер. подложки °C	[Zn] в пленках, мол.%	
			атомно-аб-сорбц. анализ	инверсионная вольтамперометрия
I42-2	0,6	370	0,7	
I42-3	1,3	370	1,3	
I42-4	1,9	370	1,7	
I42-6	6,4	370	6,5	
I42-7	12,8	370	13,9	13,4
I42-8	19,2	370	22,4	24,2
26-1	12,8	240	12,9	11,6
26-2	12,8	260	12,9	12,3
26-3	12,8	280	12,8	11,5
26-4	12,8	345	12,2	12,2
26-5	12,8	400	12,1	13,6
26-6	12,8	450	12,8	13,1

На дифрактограммах пленок CdS , изготовленных при низких температурах и при соотношении компонентов 1:1, наблюдаются линии, соответствующие отдельной фазе хлорида кадмия (фиг. 1, а), которые отсутствуют на рентгенограммах пленок, изготовленных при соотношении 1:2. Это объясняется нашими результатами по образованию комплексных соединений между CdCl_2 и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ [8]. Независимо от соотношения CdCl_2 и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в исходном растворе образуется $[\text{Cd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$, разложение которого ведет к синтезу пленок CdS . При температурах выше 400°C получают относительно чистые пленки ($[\text{Cl}] < 1$ вес. %) что хорошо коррелируется с данными работ [6, 12].

Основная часть хлора даже в высокотемпературных пленках ($T_n \geq 400^\circ\text{C}$) находится в виде отдельных фаз. Растворенное, оптически активное количество хлора в пленках оце-



Фиг. 5. Спектры ФЛ пленок CdS.

- 1 - $T_{\text{п}} = 400^{\circ}\text{C}$, 2 - $T_{\text{п}} = 440^{\circ}\text{C}$,
 3 - $T_{\text{п}} = 500^{\circ}\text{C}$.

нивалось на основе спектров фотолуминесценции (ФЛ). ФЛ возбуждали ультрафиолетовым источником света ДРШ-250. Спектральное распределение ФЛ при комнатной температуре измеряли стандартной аппаратурой [13]. Спектры фотолуминесценции пленок CdS (фиг. 5) состоят из двух полос свечения $\lambda_{\text{макс}} = 730$ нм и $\lambda_{\text{макс}} = 1000$ нм. С повышением температуры подложки от 400°C до 500°C интенсивность полосы ФЛ при $\lambda_{\text{макс}} = 730$ нм уменьшается и разгорается длинноволновая полоса ФЛ при $\lambda_{\text{макс}} = 1000$ нм.

В работах по ФЛ легированного хлором и медью порошков [14, 15, 16] полоса свечения с $\lambda_{\text{макс}} = 730$ нм идентифицирована с полосой SA-свечения с центром излучения $V_{\text{Cd}}'' \text{Cl}_s$ и длинноволновая полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 1030$ нм идентифицирована с центром $\text{Cu}_{\text{Cd}}' \text{Cl}_s$.

Л и т е р а т у р а

1. К р у н к с М.И., М е л л и к о в Э.Я., К а р - п е н к о И.В. Образование пленок CdS и CdZnS при химической пульверизации растворов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 515, с. 35-42.
2. П и к с а р в А.Д., Х е д р е я р в Х.Х. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1968, № 263, с. 81.
3. В и д р е в и ч М.Б., Д р о з д о в а Т.А., К и - т а е в Г.А. Электрохимический фазовый анализ пленок и порошков сульфида кадмия. Заводская лаборатория, 1983, т. 49, № 10, с. 7-9.
4. К р у н к с М.И., М е л л и к о в Э.Я. Получение пленок CdS и CdZnS методом химической пульверизации. Химия твердого тела, изд. УПИ, Свердловск, 1982, с. 20-25.
5. К е р м К.В., Т и л л и н г А.О., В а р в а с Д.А. Механизм образования и кинетика роста пленок сульфида кадмия, химически осажденных пульверизацией. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 479, с. 101-107.
6. D u t a u l t F., L a h a y e J. Relation entre les propriétés chimique, cristallographique et électronique de films de sulfure de cadmium. - Rev. Phys. Appl., 1980, v. 15, № 3, p. 579-584.
7. B e r g R.S., N a s b y R.D. Structure and morphology of chemical-sprayed CdS films. - J. Vac. Techn., 1978, v. 15, № 2, p. 359-362.
8. К р у н к с М.И., К у л ь ш а А.М., М е л л и - к о в Э.Я. Химические методы в технологии тонких пленок и гетеропереходов на их основе. Тезисы докл. II Всесоюзной конф. по физике и технологии тонких пленок, Ивано-Франковск, 1984, с. 93.
9. C h u n o w e t h T.A., В u b e R.H. Electrical transport in ZnCdS films deposited by spray pyrolysis. - J. Appl. Phys., 1980, v. 51, p. 1844-1846.

10. K w o k H.H., L e u n g M.Y., L a m Y.M. An understanding of chemically sprayed CdZnS thin films for use in solar cells. - J. Cryst. Growth, 1982, v. 59, p. 421-424.

11. Y o n a E., Š ģ a m k o T. Studium termolyzy tiomočoviny pomocu gravimetrickej termickéj analyzy a infračervených absorpčných spektier. - Chemické Zvestti, 1966, v. 20, N 8, 569-576.

12. К е р м К.В. Фазовый состав пленок CdS и CdSe, полученных химическим распылением. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1972, № 323, с. 39-43.

13. Э р м А.Я. Структура и энергии активации образования центров рекомбинации в примесном сульфиде кадмия. Дис. на соиск. степ. канд. хим. наук, Таллин, 1980. 149 с.

14. К и к к P., Е р м А. The structure of radiative and non-radiative recombination centres in activated CdS phosphors. - Phys. Stat. Sol. (a), 1981, v. 67, p. 395-406.

15. К у к к P.L., Е р м А.J. Luminescent centre formation process in activated CdS phosphors. - Phys. Stat. Sol. (a), 1983, v. 75, p. 91-100.

16. А л т о с а а р М.Э., К у к к П.Л., Х и й е Я.В. Растворимость хлора в CdS и структура точечных дефектов CdS:Cl. - Л. Неорг. химии, 1983, т. 28, в. I, с. 69-75.

M. Krunka, E. Melikov,
E. Sork, M. Vidrevich

Structural and Optical Properties of
Chemically-Sprayed CdS Films

Summary

Cadmium sulphide films are prepared by chemical spray pyrolysis on glass substrates.

The decrease of the quantity of chlorine and the organic elements such as carbon and nitrogen in the films can be observed in the increase of temperature. It was established that incomplete decomposition of the complex compounds formed between cadmium chloride and thiourea at low substrate temperatures might be the reason for that. It was shown that the structural and optical properties depend on the substrate temperature and the cation-anion ratio in the initial solution.

Н.В. Палме, Э.Я. Мелликов, Я.В. Хийе,
Т.А. Тувике, Н.В. Клепикова

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРИМЕСНОМ СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

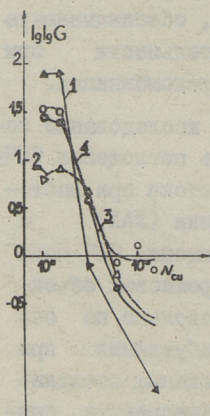
В последнее время намечается потребность в фотоуправляемых полупроводниковых материалах, работающих в СВЧ диапазоне [1, 2]. Поглощение в таких материалах можно управлять интенсивностью и спектральным составом возбуждающего излучения. Наряду с монокристаллическими элементарными полупроводниками (Ge, Si) в качестве таких материалов можно применять порошки A_2B_6 .

Фотоуправляемость поглощения СВЧ-поля достигается введением в порошки A_2B_6 центров чувствительности, из которых при возбуждении освобождаются электроны, способные поглощать энергию СВЧ-поля. Одновременно центрами чувствительности вводятся центры быстрой рекомбинации, которые снижают время жизни неравновесных носителей [3]. Следовательно, для достижения высокой степени фотоуправления необходимо разработать технологии материалов, обеспечивающую в них высокую концентрацию центров чувствительности при одновременной низкой концентрации центров рекомбинации.

В данной работе проведено комплексное исследование порошков CdS и CdS_xSe_{1-x} . Измерялись поглощение СВЧ-поля в материалах, спектры возбуждения фототока при постоянном напряжении, люксамперные характеристики (ЛАХ) и спектры фотолуминесценции. Измерения поглощения СВЧ-поля ($f = 32,600$ GHz) проводились в тонких порошковых объектах толщиной ~ 180 мкм, расположенных продольно по оси СВЧ-поля, аналогично [4]. Интенсивность возбуждения при определении ЛАХ ослабляли с помощью нейтральных стеклянных светофильтров типа НС. Спектры фотолуминесценции снимались аналогично [5].

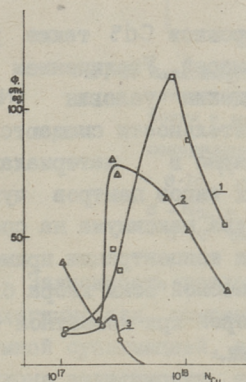
Перед легированием исходный порошок сульфида кадмия, полученный прямым синтезом в газовой фазе, подвергался очистке методом вакуумного отжига для удаления избытка компонентов [6]. Хлор вводился в эвакуированных запаянных ампулах при температуре 1070 К в виде хлористого кадмия. Медь и индий добавляли к легированным хлором материалам в виде водных растворов соответствующих нитратов. Легирование Cu и In проводилось термообработкой высушенных порошков при 1020 К в кварцевом реакторе при постоянном эвакуировании.

При вакуумном отжиге в исходном материале достигается структура дефектов, определяемая равновесием твердой фазы с газовой фазой, имеющей минимальное общее давление $P_{\text{мин}} = (P_{\text{Cd}} + P_{\text{S}_2})_{\text{мин}}$, определенное диссоциацией CdS [6]. Последующее легирование хлором приводит к образованию примесных донорных дефектов и к повышению концентрации собственных акцепторных дефектов. Концентрация свободных электронов изменяется незначительно, что подтверждается увеличением поглощения СВЧ-поля по сравнению с нелегированным CdS только на 10-50%. В результате легирования медью в режиме вакуумной сублимации концентрация собственных дефектов определяется разностью концентрации примесных доноров и акцепторов. Экспериментальным доказательством этого предположения являются кривые зависимости поглощения СВЧ-поля от концентрации меди ($\lg \lg G \sim \lg N_{\text{Cu}}$), которые в широком



Фиг. 1. Зависимость темного (1 и 3) и светового (2 и 4) поглощения СВЧ-поля в материалах CdS:Cu:Cl (дозированный $N_{\text{Cl}}^0 = 10^{19} \text{ см}^{-3}$) до (1 и 2) и после (3 и 4) отжига в атмосфере воздуха.

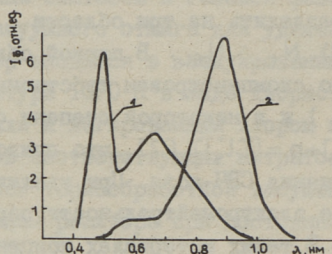
диапазоне при различных концентрациях донорных примесей $N_{Cl, Zn} = 3 \cdot 10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ имеют одинаковую форму и приближенно равные величины поглощения СВЧ-поля (фиг. 1). Такие графики можно разделить на три области 1) $N_{Cu} < N_{Cl}$; 2) $N_{Cu} \approx N_{Cl}$ и 3) $N_{Cu} > N_{Cl}$. В первой области активный хлор преимущественно скомпенсирован собственными акцепторами (например, V_{Cd}'') и в некоторой степени свободными электронами ($2[V_{Cd}''] + n = [Cl_s']$) [7], что приводит к увеличению темнового поглощения СВЧ-поля. При увеличении концентрации меди уравнение электронейтральности переходит в форму $[Cl_s'] = [Cu'_{Cd}]$. В таких материалах концентрации собственных дефектов и свободных электронов минимальные и наблюдаются максимальные значения фоточувствительности поглощения СВЧ-поля. В третьей области доминирует самокомпенсация меди по механизму $[Cu'_i] = [Cu'_{Cd}]$, определенная из высокотемпературных измерений проводимости кристаллов $CdS:Cu$ [8].



Фиг. 2. Зависимость интенсивности полос ФЛ $CdS:Cu$ от концентрации меди. 1 - $\lambda_{max} = 815 \text{ нм}$; 2 - $\lambda_{max} = 516 \text{ нм}$; 3 - $\lambda_{max} = 1020 \text{ нм}$.

Спектры фотолуминесценции материалов (фиг. 2) также указывают на сложный характер изменения дефектной структуры варьированием N_{Cu} . Наблюдаются три типа центров излучательной рекомбинации. Концентрационное тушение фотолуминесценции начинается при более высоких концентрациях меди, чем исчезает фоточувствительность поглощения СВЧ-поля. Длинноволновое активаторное свечение меди ($\lambda_{max} = 1020 \text{ нм}$), обусловленное нейтральными ассоциатами [9], имеет максимальную интенсивность в компенсированных материалах и исчезает при

$N_{Cu} > N_{Cl}$. Возможно, что этот γ -центр является и центром чувствительности в CdS.

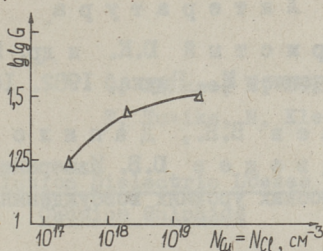


Фиг. 3. Спектральное распределение фототока в CdS:Cu:Cl. 1 - $N_{Cu} = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $N_{Cl} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$. 2 - $N_{Cu} = 2,10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $N_{Cl} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

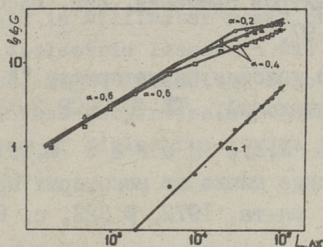
Спектральная чувствительность порошков CdS также управляется изменением концентрации примесей. Увеличением концентрации меди и хлора при соблюдении условия ($N_{Cu} < N_{Cl}$) максимумы спектральной чувствительности смещаются в длинноволновую область (фиг. 3). Вероятно в материалах

CdS:Cu:Cl имеется не менее двух типов центров чувствительности, поскольку наблюдается два максимума на спектрах. Смещение максимумов при повышении концентрации примесей может быть связано с образованием примесной зоны хлора близко под зоной проводимости [10], в которой при комнатной температуре электроны являются свободными.

Повышение концентрации примесей при соблюдении их равенства ($N_{Cu} = N_{Cl}$) в компенсированных порошках CdS:Cu:Cl приводит к увеличению фоточувствительности поглощения СВЧ-поля (фиг. 4). Порошки CdS, содержащие примесей более $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, изготовлены по технологии А-0, изложенной в [11]. Эксперименты подтверждают, что при легировании медью в режиме постоянного вакуирования при 1020 К медь связывается в материалы концентрации хлора $N_{Cl} \leq 5 \cdot 10^{18}$, что по-видимому является пределом растворимости хлора при данных условиях в материалах CdS:Cu:Cl.



Фиг. 4. Поглощение СВЧ-поля в компенсированных порошках $\text{CdS}:\text{Cu}:\text{Cl}$ при освещенности $5 \cdot 10^4$ лк.



Фиг. 5. Зависимость поглощения СВЧ-поля от интенсивности возбуждающего излучения в материалах $\text{CdS}:\text{Cu}:\text{Cl}$, содержащих $N_{\text{Cu}}^3 = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $\alpha - N_{\text{Cu}} = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; $\Delta - N_{\text{Cu}} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$; $\square - N_{\text{Cu}} = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; $\bullet - N_{\text{Cu}} = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Зависимость поглощения СВЧ-поля от уровня возбуждения аналогична для компенсированных материалов, полученных вакуумной сублимацией, и для порошков А-О (фиг. 5). Излом наклона зависимости наблюдается при освещенности $\sim 10^4$ лк. Излом на характеристиках $\lg \lg G \sim \lg L$ свидетельствует о перемене доминирующего механизма рекомбинации при повышении интенсивности возбуждения. Использование порошков CdS в вышеприведенных целях требует разработки материалов, у которых излом наклона зависимости $\lg \lg G \sim \lg L$ наблюдается при более высоких уровнях возбуждения.

На основе полученных результатов можно сделать следующий вывод:

степень фотоуправления СВЧ-поглощения определяется величинами и соотношением концентрации легирующих примесей.

Л и т е р а т у р а .

1. К о в н е р и с т ы й Д.К. и др. Материалы, поглощающие СВЧ-излучение. М., Наука, 1982. 164 с.
 2. А х м а н а е в В.Б., Д а н и л о в Г.Н., Л и с в и к Д.В., М е д в е д е в Ю.В. Измерение фотопроводимости на СВЧ при высоких уровнях возбуждения. ФТП, 1978, с. II-14.
 3. Ш е й н к м а н М.К., К о р с у н с к а я Н.Е., М а р к е в и ч И.В., Т о р ч и н с к а я Т.В. Механизмы излучательных и безызлучательных переходов в соединениях $A_{1-x}B_xVI$ и природа центров свечения. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, 40, II, 2290-97.
 4. Технические условия на материалы "А-0" полупроводниковый фоточувствительный, ТУ 40 ЭССР 2-74.
 5. Р я н д у р Н.В., Н ы г г е с М.Т., В а р в а с Ю.А. Очистка селенида цинка от некоторых примесей. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1972, № 323, с. 89-95.
 6. М е л л и к о в Э.Я., Х и й е Я.В., К у к к П.Л., К а р п е н к о И.В. Влияние вакуумного отжига на электрофизические свойства порошкообразных CdS и CdSe. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1982, 18, 3. 363-365.
 7. Г у р в и ч А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров, М., 1982. 337 с.
 8. К у к к Р., А а г н а Н., В о о г н е М. High temperature point defects in CdS:Cu. - Phys. Stat. Sol. (a), 1981, v. 63, 2, p. 389-396.
 9. К у к к Р., Е р м А. The structure of radiative and non-radiative recombination centres in activated CdS Phosphors. - Phys. Stat. Sol. (a), 1981, v. 67, p. 395-406.
 10. К h v o s t o v V., М о и н М., S a l k o v E. Band-to-band emission from heavily doped CdS. - Phys. Stat. Sol., 1974, 26, p. 261-265.
- II. В е с е л ь Э.П., К р у н к с М.И., Х и й е Я.В., М е л л и к о в Э.Я. Влияние условий термической обработки на образование фоточувствительности в порошках CdS. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 404, с. 87-94.

O. Palmre, E. Mellikov, J. Hiie,
T. Tuvike, N. Klepikova

UHF Radiation Dielectric Losses in Doped
Cadmium Sulphide

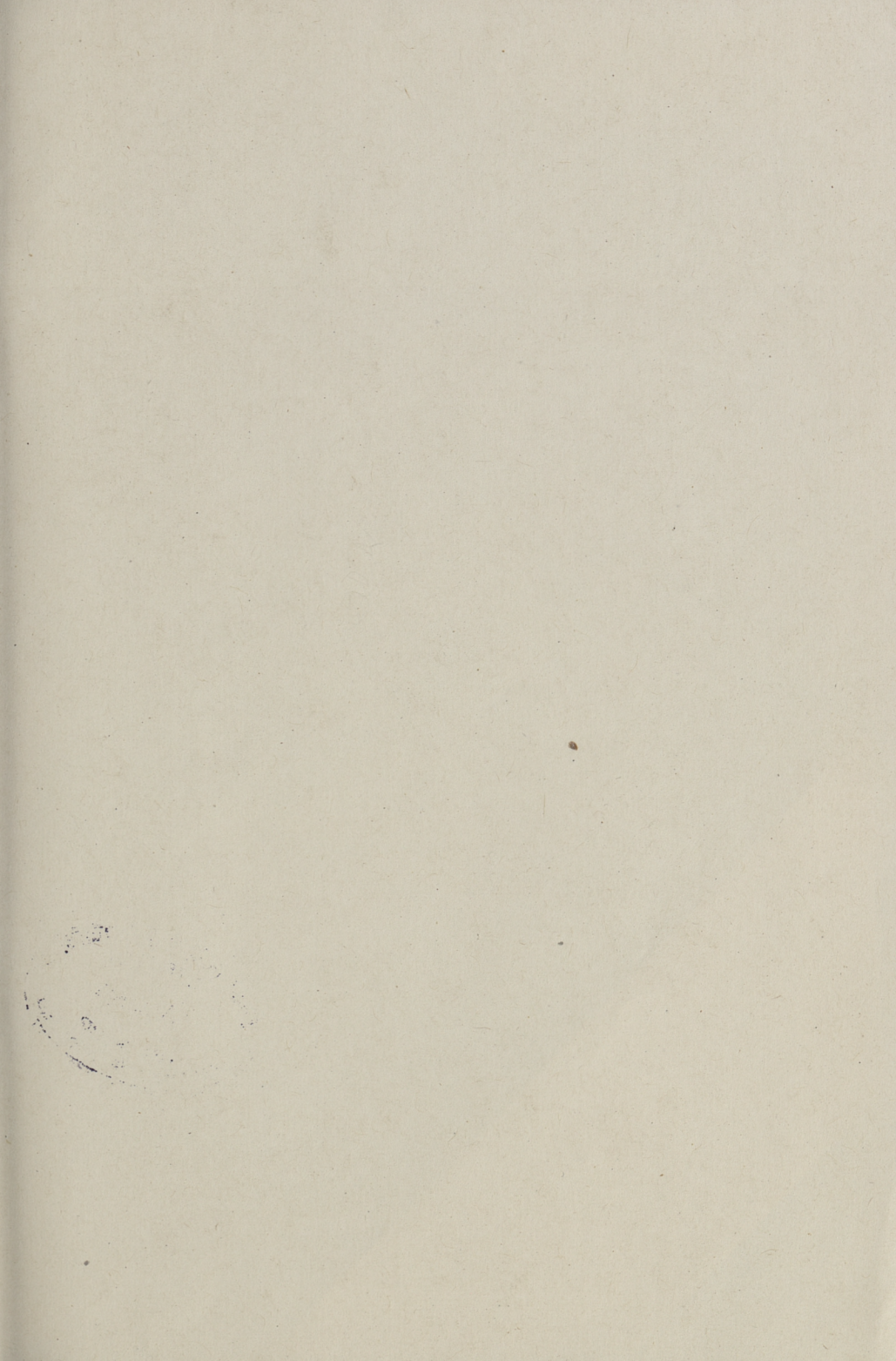
Summary

The aim of this paper is to present the main photoelectric characteristics of CdS layers measured by the contactless method in millimeter range of microwave. Dark G_D and light G_L dielectric losses in the layers vary with doping conditions, light intensity. Spectral sensitivity and photoluminescence properties were measured. The various mechanisms of dielectric losses in these processes have been discussed.

С о д е р ж а н и е

1. Нирк Т.В., Эпик А.И. Равновесная структура дефектов в CdSe:Al.....	3
2. Крусток Ю.И., Мядассон Я.Э. Концентрационная зависимость отдельных подполос спектров фотолюминесценции ZnS:Cu:Cl	II
3. Лотт К.П., Вишняков А.В., Раукас М.М. Растворимость галлия в сульфиде цинка.....	17
4. Лотт К.П., Вишняков А.В., Раукас М.М. Растворимость индия в сульфиде цинка.....	29
5. Тюрн Л.И. Обработка данных высокотемпературной электропроводимости селенида кадмия на ЭВМ.....	35
6. Ильина Н.О., Варема Т.Р. Микрофотопреобразователи на базе монокристаллического сульфида кадмия.....	41
7. Крункс М.И., Мелликов Э.Я., Сорк Э.Э., Видревич М.Б. Структурные и оптические свойства химически пульверизованных пленок сульфида кадмия.....	49
8. Палмре Н.В., Мелликов Э.Я., Хийе Я.В., Тувики Т.А., Клепикова Н.В. Поглощение СВЧ-излучения в примесном сульфиде кадмия.....	59





EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU



1 0200 00089522 1

Цена 55 коп.