

TALLINNA POLÜTEHNILISE  
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 404

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО  
**ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ**

XLII

(Полупроводниковые материалы Ш)

ТАЛЛИН 1976



Ep. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED  
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 404

1976

УДК 537.311.33

Сборник статей по  
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ

XLII

(Полупроводниковые материалы Ш)

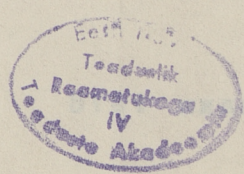
Таллин 1976

THE UNIVERSITY OF TEXAS AT AUSTIN  
LIBRARY

1954

THE UNIVERSITY OF TEXAS AT AUSTIN  
LIBRARY

1954



УДК 539.219.3

Х.А.Аарна, П.Л.Куук, П.Р.Кох, Т.В.Соорм

## РАСТВОРИМОСТЬ МЕДИ И СЕРЕБРА В СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

Исследование высокотемпературного равновесия дефектов в сульфиде кадмия с примесью меди или серебра (наиболее часто употребляемые акцепторные примеси для компенсации заряда доноров при изготовлении фоторезисторов на основе CdS) предполагает измерение не только высокотемпературной проводимости, но и растворимости легирующей примеси в зависимости от температуры и давления паров компонентов. Растворимость, измеренная неэлектрическими методами, охватывает примесь замещения ( $Cu_{Cd}$ ,  $Ag_{Cd}$ ) внедрения ( $Cu_i$ ,  $Ag_i$ ) и выделения второй фазы внутри кристалла ( $Cu_2S$ ,  $Ag_2S$ ), например, на дислокациях и межблочных поверхностях. Первые два вида дефектов электрически активны и проявляются в величине проводимости, особенно, если они являются доминирующими в уравнении электронейтральности. Кинетика растворения обычно определяется диффузией примеси из постоянного источника в кристалл [1-3], поэтому измерение растворимости - предельный случай по времени  $t > \frac{d^2}{\pi^2 D}$  [1,2], где  $t$  - время диффузии,  $d$  - толщина платевидного образца,  $D$  - коэффициент диффузии примеси в образце) измерения диффузии (распределение примеси стремится к равномерной, а концентрация ее - к предельной). Это отражается на том факте, что литературных данных по диффузии Cu и Ag в CdS гораздо больше, чем по их растворимости. В зависимости от условий эксперимента получены следующие энергии активации диффузии Cu в CdS: 1,05 эВ [4], 0,96 эВ [5], 0,77 эВ [6,7], 0,58 эВ [8] и Ag в CdS: 1,48 эВ [4], 1,1 эВ [9], 0,63 эВ [7]. Полагают, что высокие энергии активации характеризуют диффузию по вакансионному механизму, низкие - по межузельному. Особо малый активационный барьер 0,27 эВ получен для диффузии Cu в тонкие слои CdS [10]. Авторы [10] связывают эту энергию с диффузией по дислокациям и прочим несовершен-

ствам. Для растворимости Cu в CdS, определенной спектрографическим и колориметрическим методами [4], получено выражение (при  $T = 250-500$  °C):

$$\{Cu\} = 6,6 \cdot 10^{22} \exp\left(-0,505 \frac{\text{эВ}}{kT}\right),$$

В работе [II] для CdS имеется график  $\{Cu\}D^{1/2} = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ , наклон которого соответствует  $H + \frac{E}{2}$  ( $H$  - энтальпия растворения Cu в CdS,  $E$  - энергия активации диффузии Cu в CdS). Проведенный нами расчет на основе данных [II] показал, что  $H + \frac{E}{2} = 1,18$  эВ. Если принять  $E = 0,77$  эВ [6,7], то  $H = 0,80$  эВ.

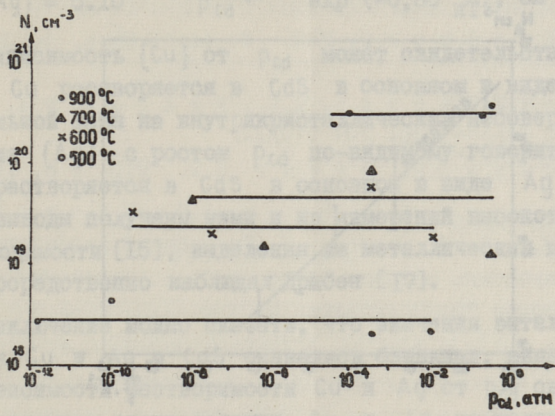
Для растворимости Ag в CdS получена энтальпия растворения 1,0-1,15 эВ [12]. Данные по зависимости растворимости Cu в CdS от давления паров компонентов отсутствуют. График  $\{Ag\} = f(p_{Cd})$  рассчитан в [13] по данным [12]: при  $p_{Cd} < 10^{-3}$  атм  $\{Ag\} = \text{const}$ , при  $p_{Cd} > 10^{-1}$  атм  $\{Ag\}$  резко падает с ростом  $p_{Cd}$ .

В настоящей работе исследована растворимость Cu и Ag в CdS в широком интервале температур и давлений паров кадмия.

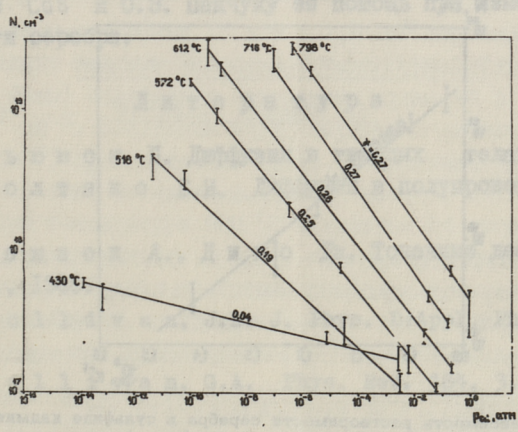
Объектами исследования использовались параллелепипеды  $15 \times 0,5 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>, вырезанные из монокристаллов CdS, выращенных методом сублимации. Медь наносилась на тщательно очищенную поверхность объектов вакуумным испарением, серебро (изотоп <sup>110</sup>Ag) - в виде раствора AgNO<sub>3</sub>. Диффузия проводилась в двухзонной ампуле с фиксированными температурой и давлением паров кадмия, см. например [15], в течение времени, обеспечивающего равномерное распределение диффузанта в кристалле. Затем кристаллы закалялись с температуры диффузии до комнатной. Избыток примеси удалялся с поверхности кристалла и определялась концентрация растворенной в объеме CdS примеси: в случае Cu - методом атомно-адсорбционной спектроскопии, Ag - методом меченых атомов.

В широком диапазоне  $p_{Cd} = 10^{-12}-10^0$  атм. растворимость Cu оказалась не зависящей от  $p_{Cd}$  (см. фиг. 1), растворимость же Ag уменьшилась с ростом  $p_{Cd}$  по степенному закону (см. фиг. 2):

$$\{Ag\} \sim p_{Cd}^{-8},$$

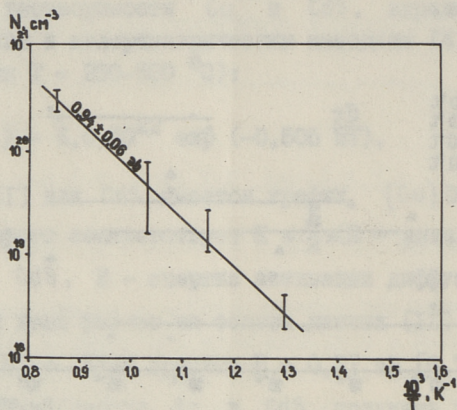


Фиг. 1. Зависимость растворимости меди в сульфиде кадмия от давления паров кадмия для различных температур.

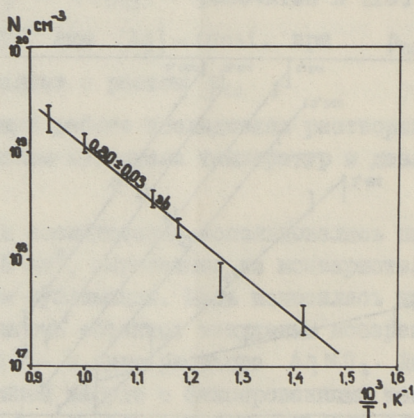


Фиг. 2. Зависимость растворимости серебра в сульфиде кадмия от давления паров кадмия для различных температур.

где  $\gamma \approx 0$  при  $T < 400$  °C и  $\gamma = 0,25$  при  $T = 600-800$  °C. По наклону зависимости логарифма растворимости от обратной температуры рассчитывались энтальпии растворения:  $(0,94 \pm 0,6)$  эВ для Cu (см. фиг. 3) и  $(0,80 \pm 0,03)$  эВ для Ag (см. фиг. 4). Полученные значения энтальпии несколько отличаются от литературных данных, приведенных выше. Продолжая прямые (фиг.



Фиг. 3. Зависимость растворимости меди в сульфиде кадмия от обратной температуры.



Фиг. 4. Зависимость растворимости серебра в сульфиде кадмия от обратной температуры ( $p_{Cd} = 10^{-6}$  атм).

3 и 4) до пересечения с одинарной осью (при  $\frac{10^3}{T} = 0$ ), получаем предэкспоненциальные множители  $3 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$  и  $1,6 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$  ( $p_{Cd} = 10^{-6}$  атм) для растворимости Cu и Ag соответственно. Вводя для растворимости Ag явную зависимость от  $p_{Cd}$  получаем окончательно:

$$\{Cu\} = 3 \cdot 10^{24} \exp\left(-0,94 \frac{\text{эВ}}{kT}\right), \text{ см}^{-3}$$



$$\{Ag\} = 5 \cdot 10^{21} \rho_{Cd}^{-1/4} \exp\left(-0,80 \frac{эВ}{kT}\right), \text{ см}^{-3}$$

Независимость  $\{Cu\}$  от  $\rho_{Cd}$  может свидетельствовать о том, что Cu растворяется в CdS в основном в виде скопленных отдельной фазы на внутрикристаллических несовершенствах. Уменьшение  $\{Ag\}$  с ростом  $\rho_{Cd}$  по-видимому говорит о том, что Ag растворяется в CdS в основном в виде  $Ag_{Cd}$ . Такого рода выводы получены нами и из измерений высокотемпературной проводимости [15], выделения же металлических примесей в CdS непосредственно наблюдал Дрибен [17].

В заключение можно сказать, что значения энтальпии растворения Cu и Ag в CdS оказались близкими, однако различие в зависимости растворимости Cu и Ag от  $\rho_{Cd}$  свидетельствует о различном распределении Cu и Ag по узлам, межузлиям и внутрикристаллическим выделениям.

Авторы благодарны Е.В. Маркову за предоставление монокристаллов CdS и О.Э. Панчуку за помощь при измерении растворимости серебра.

#### Л и т е р а т у р а

1. Шь ю м о н П. Диффузия в твердых телах. М., 1966.
2. Б о л т а к с Б.И. Диффузия в полупроводниках. М., 1961.
3. Д а м а с к А., Д и н с Дж. Точечные дефекты в металлах. М., 1966.
4. S u l l i v a n, J.L. J. Phys. D:Appl. Phys. 6, 552 (1973).
5. S u l l i v a n, G.A. Phys. Rev. 184, 3, 184 (1969).
6. С л а р к е, R.L. J. Appl. Phys. 30, 7, 957 (1959).
7. Б а р а н о в с к и й С.Н., Д е м и д е н к о М.В., Изв. Высш. Учебных заведений. Физика № 7, 12 (1970).
8. S z e t o, W., S o m o r j a i, G.A. J. Chem. Phys. 44, 9, 3490 (1966).
9. G l e i z e, A., С а в а н е - В р о у т у, E., J. Sol. State Chem. 14, 1 (1975).
10. З а л ю б и н с к а я Л.Н., В а к а р о в а И.С., Г а р т а к о в с к а я И.А. Неорг. материалы. 10, 6, 965(1974).

11. S h i m a, K. Jap. J. Appl. Phys. 15, 1, 195 (1976).
12. W o o d b u r y, H.H. J. Appl. Phys. 36, 2287(1965).
13. V u d y a n a t h, H.R., К р ö g e r, F.A. J. Phys. Chem. Solids, 36, 509 (1975).
14. Р у д ь Ю.В., С а н и н К.В., ПТЭ, № 5, 182(1969).
15. А а р н а Х.А., Э п и к А.И., К р э э к М.П., К у к к П.Л. В сб. тезисов III Всесоюзной конференции по физико-химическим основам легирования полупроводников и металлов. Москва 20-22 октября 1975, с. 110.
16. D r e e b e n, A. J. Electrochem. Soc. 115, 3, 279 (1968).

H. Aarna, P. Kukk, P. Koch, T. Soorm

Solubility of Copper and Silver  
in Cadmium Sulphide

Summary

The solubility of Cu and Ag in CdS has been determined as a function of temperature and partial pressure of components, using radiotracer techniques and atomic-absorption spectrometry. The following relationships were found:

$$\{Cu\} = 3 \cdot 10^{24} \exp(-0,94 \text{ eV}/kT), \text{ cm}^{-3}$$

$$\{Ag\} = 5 \cdot 10^{21} p_{Cd}^{-1/4} \exp(-0,80 \text{ eV}/kT), \text{ cm}^{-3}$$

Impurity distribution between substitutional sites, interstitial sites and precipitates is discussed.

УДК 621.315.592:546

Х.А.Аарна, М.П.Воогне, П.Л.Кукк

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАВНОВЕСИЕ ДЕФЕКТОВ В СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

Термодинамика дефектов в легированном сульфиде кадмия исследована в немногочисленных работах [1-3].

Целью настоящей работы являлось выяснение возможных квазихимических реакций (КХР) и оценка их термодинамических параметров на основе данных высокотемпературной проводимости монокристаллов сульфида кадмия с примесью разных металлов при фиксированном давлении компонентов.

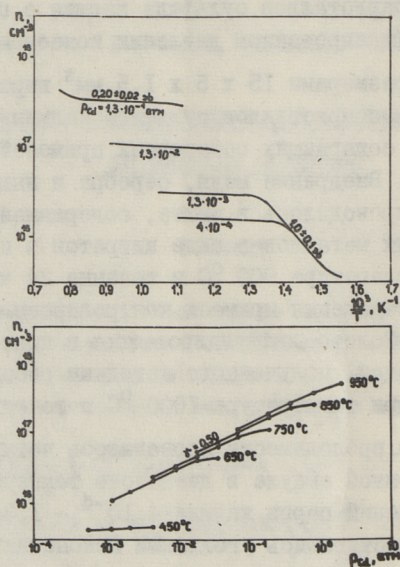
Образцы размерами 15 x 5 x 1,5 мм<sup>3</sup> вырезались из нелегированных монокристаллов сульфида кадмия (выращенных из паровой фазы) содержащих остаточных примесей в концентрации  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Внедрение меди, серебра и индия ( $5 \cdot 10^{17}$  -  $3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>) проводилось в шихте, содержащей определенное количество этих металлов в виде нитратов в потоке сероводорода при температуре 900 °C в течение 24 часов. Равномерность распределения примеси контролировалась химическим анализом. Золото диффундировалось в кристаллы из поверхностного слоя, полученного катодным распылением, в атмосфере серы при температуре 1000 °C в течение 100 часов.

Измерение проводимости проводилось четырехзондовым методом в двухзонной ампуле в диапазоне температур 350 - 1050 °C и давлений паров кадмия  $4 \cdot 10^{-4}$  - 1,3 атм. Омические контакты достигались угольными наконечниками, надетыми на волфрамовые проволоки.

При расчете концентрации свободных электронов  $n$  использовались значения подвижности, взятые из [4,5].

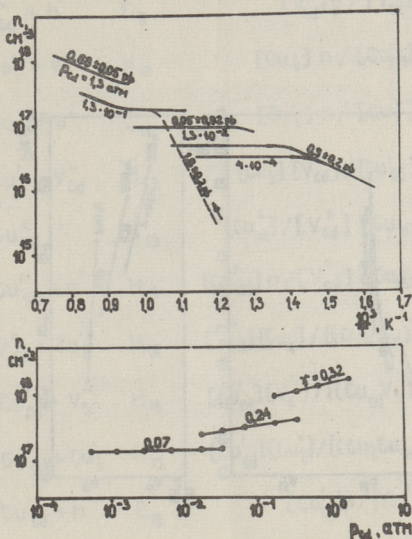
Графики зависимости логарифма концентрации свободных электронов от обратной температуры для CdS:Cu, CdS:Cu:In, CdS:Ag, CdS:Au и CdS могут быть разделены на 3

области, аппроксимируя  $\ln n = f (10^3/T)$  прямыми отрезками, наклон которых соответствует энергии активации проводимости  $\Delta E$ . I область:  $T > 800^\circ\text{C}$ ,  $\Delta E = 0,68 \pm 0,08$  эВ,  $n \sim p_{\text{Cd}}^{1/3}$  для всех образцов; II область:  $T = 500-800^\circ\text{C}$ ,  $\Delta E = 0,20 \pm 0,06$  эВ,  $n \sim p_{\text{Cd}}^{1/2}$  для  $\text{CdS:Cu}$  и  $\text{CdS:Cu:In}$ ;  $\Delta E = 0,05 \pm 0,02$  эВ,  $n \sim p_{\text{Cd}}^{1/4}$  для  $\text{CdS:Ag}$ ;  $\Delta E \approx 0$  для  $\text{CdS}$  и  $\text{CdS:Au}$ ; III область:  $T < 500^\circ\text{C}$ ,  $\Delta E = 1,0 \pm 0,1$  эВ для  $\text{CdS:Cu}$  и  $\text{CdS:Cu:In}$ ;  $\Delta E = 0,9 \pm 0,2$  эВ для  $\text{CdS:Ag}$ ;  $\Delta E \approx 0$  для  $\text{CdS}$  и  $\text{CdS:Au}$ ;  $n \sim p_{\text{Cd}}^0$  для всех образцов, см. фиг. 1-4. В случае  $\text{CdS:Ag}$  и  $\text{CdS:Au}$  при первом нагревании обнаруживается при  $T = 400-600^\circ\text{C}$  неравновесный (не повторяющийся при последующих циклах нагревания - остывания) участок с  $\Delta E = 1,8 \pm 0,2$  эВ для  $\text{CdS:Ag}$  и  $\Delta E = 1,6 \pm 0,4$  эВ для  $\text{CdS:Au}$ , см. фиг. 2 и 3.



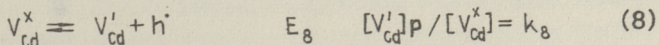
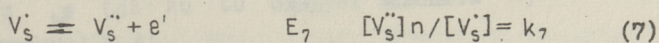
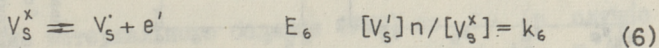
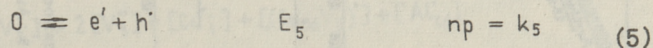
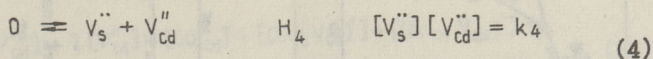
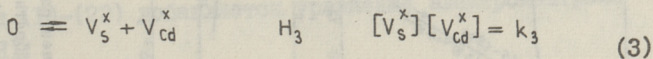
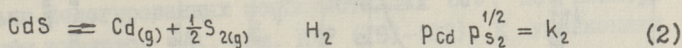
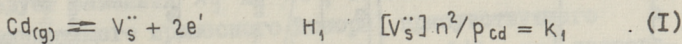
Фиг. 1. Зависимость концентрации свободных электронов  $\text{CdS:Cu}$  и  $\text{CdS:Cu:In}$  от обратной температуры (а) и давления паров кадмия (б).

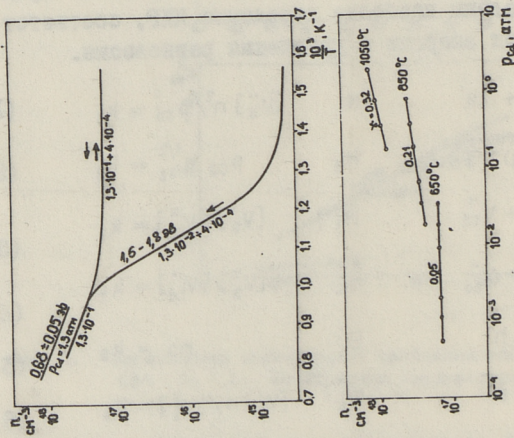
Обсуждение полученных результатов будет проведено на языке квазихимических реакций (КХР), в число которых кроме обычно используемых, см. например [1,6] включены КХР раство-



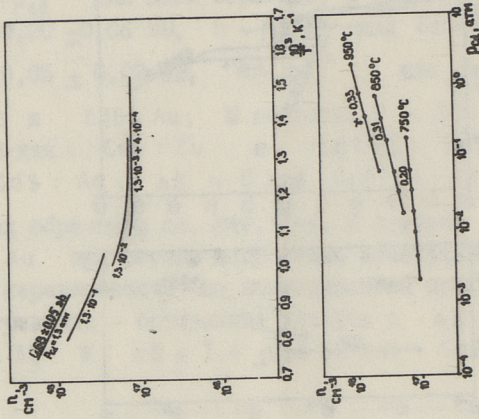
Фиг. 2. Зависимость концентрации свободных электронов CdS:Ag от обратной температуры (а) и давления паров кадмия (б).

рения примесей в электрически активной форме из твердой фазы, расположенной в основном на внутрикристаллических выделениях и входящей в понятие "химически растворенной примеси" [7]. Ниже приведены наиболее вероятные КХР, соответствующие энтальпии или энергии и уравнения равновесия.





Фиг. 3. Зависимость концентрации свободных электронов CdS: Au от обратной температуры (а) и давления паров кадмия (б).



Фиг. 4. Зависимость концентрации свободных электронов CdS от обратной температуры (а) и давления паров кадмия (б).

$$V'_{cd} = V''_{cd} + h' \quad E_9 \quad [V''_{cd}]p / [V'_{cd}] = k_9 \quad (9)$$

$$Cu_{(s)} = Cu'_i + e' \quad H_{10} \quad [Cu'_i]n / [Cu_{(s)}] = k_{10} \quad (10)$$

$$Cu^x_i = Cu_i + e' \quad E_{11} \quad [Cu_i]n / [Cu^x_i] = k_{11} \quad (11)$$

$$Cu'_{cd} = Cu'_i + V''_{cd} \quad H_{12} \quad [Cu'_i][V''_{cd}] / [Cu'_{cd}] = k_{12} \quad (12)$$

$$Cu_{(s)} + V^x_{cd} = Cu^x_{cd} \quad H_{13} \quad [Cu^x_{cd}] / [V^x_{cd}][Cu_{(s)}] = k_{13} \quad (13)$$

$$Cu_{(s)} + V''_{cd} = Cu'_{cd} + e' \quad H_{14} \quad [Cu'_{cd}]n / [V''_{cd}][Cu_{(s)}] = k_{14} \quad (14)$$

$$(Cu_i V_{cd})' = V''_{cd} + Cu'_i \quad H_{15} \quad [V''_{cd}][Cu'_i] / [(Cu_i V_{cd})'] = k_{15} \quad (15)$$

$$(Cu_{cd} V_s)' = Cu'_{cd} + V''_s \quad H_{16} \quad [Cu'_{cd}][V''_s] / [(Cu_{cd} V_s)'] = k_{16} \quad (16)$$

$$(Cu_i Cu_{cd})^x = Cu'_{cd} + Cu_i \quad H_{17} \quad [Cu'_{cd}][Cu_i] / [(Cu_i Cu_{cd})^x] = k_{17} \quad (17)$$

$$Cu^x_{cd} = Cu'_{cd} + h' \quad E_{18} \quad [Cu'_{cd}]p / [Cu^x_{cd}] = k_{18} \quad (18)$$

$$Al_{(s)} + V^x_{cd} = Al'_{cd} + e' \quad H_{19} \quad [Al'_{cd}]n / [V^x_{cd}][Al_{(s)}] = k_{19} \quad (19)$$

$$Al_{(s)} + V''_{cd} = Al'_{cd} + 3e' \quad H_{20} \quad [Al'_{cd}]n^3 / [V''_{cd}][Al_{(s)}] = k_{20} \quad (20)$$

$$(Cu_{cd} Al_{cd})^x = Cu'_{cd} + Al'_{cd} \quad H_{21} \quad [Al'_{cd}][Cu'_{cd}] / [(Cu_{cd} Al_{cd})^x] = k_{21} \quad (21)$$

$$(Al_{cd} V_{cd})' = Al'_{cd} + V''_{cd} \quad H_{22} \quad [Al'_{cd}][V''_{cd}] / [(Al_{cd} V_{cd})'] = k_{22} \quad (22)$$

В случае  $CdS:Ag$  и  $CdS:Au$  в КХР (10)–(18), (21)  $Cu$  следует заменить  $Ag$  и  $Au$ , соответственно. В качестве доминирующего примесного донора, присутствующего в специально нелегированных монокристаллах  $CdS$ , по паспортным данным является  $Al$ , см. КХР (19)–(22). К уравнениям равновесия (I)–(22) добавляется уравнение электронейтральности (УЭН):

$$\begin{aligned} n + [V'_{cd}] + 2[V''_{cd}] + [Cu'_{cd}] + [(Cu_i V_{cd})'] + [(Al_{cd} V_{cd})'] = \\ = p + [V^x_{cd}] + 2[V''_s] + [Cu_i] + [(Cu_{cd} V_s)'] + [Al'_{cd}] \end{aligned} \quad (23)$$

и уравнение материального баланса (УМБ) по  $Cu$  (в случае  $CdS:Ag$  и  $CdS:Au$   $Cu$  следует заменить  $Ag$  и  $Au$ , соответственно) и  $Al$ :

$$[Cu_{(s)}] + [Cu_{Cd}^x] + [Cu'_{Cd}] + [Cu_i^x] + [Cu_i] + [(Cu_{Cd} V_s)'] + 2[(Cu_{Cd} Cu_i)^x] + [(Cu_i V_{Cd})'] + [(Cu_{Cd} Al_{Cd})^x] = [Cu]_{tot} \quad (24)$$

$$[Al_{(s)}] + [Al'_{Cd}] + [(Cu_{Cd} Al_{Cd})^x] + [(Al_{Cd} V_{Cd})'] = [Al]_{tot} \quad (25)$$

Полученная система уравнений решается методом приближения Крегера-Броувера [8]. Приближенные уравнения электронейтральности и материального баланса, а также выражения для концентрации свободных электронов в случае  $CdS : Cu$  сведены в табл. I (в случае  $CdS : Ag$  и  $CdS : Au$   $Cu$  заменяется на  $Ag$  и  $Au$ , соответственно).

Для I области единственно возможным приближенным УЭН, обеспечивающим  $n \sim p_{Cd}^{1/3}$ , является

$$n = 2[V_s''] \quad (26)$$

Отсюда находим

$$H_I = 3 \Delta E = 3(0,68 \pm 0,08) = 2,04 \pm 0,24 \text{ эВ}, \quad (27)$$

что несколько превосходит величину  $1,75$  эВ, найденную в [6].

Для II области в случае  $CdS : Cu$  следует выбирать среди УЭН и УМБ, дающих  $n \sim p_{Cd}^{1/2}$ , см. табл. I. Наиболее естественно воспользоваться приближенным УЭН

$$[Cu'_{Cd}] = [Cu_i] \quad (28)$$

Тогда

$$H_I + H_{I2} - H_4 = 2 \Delta E = 2(0,20 \pm 0,06) = 0,40 \pm 0,12 \text{ эВ}. \quad (29)$$

Подставляя в (29) значения  $H_I$  из (27) и  $H_4 = 4,09$  эВ из [9], получаем энтальпию КХР (I2) смещения  $Cu$  из узла подрешетки кадмия в межузлье  $H_{I2} = (0,40 \pm 0,10) - (2,04 \pm 0,24) + 4,09 = 2,45 \pm 0,34$  эВ. (30)

Энтальпия КХР (I2)  $H_{I2}$  ранее из прямых измерений не определялась. Для энтальпии аналогичной КХР (I2) в случае  $ZnS$  получено значение  $2,94$  эВ [10]. В аналогичной ситуации в случае  $CdSe$  в [11] предложено УЭН

$$[(Cu_i V_{Cd})'] = [Cu_i], \quad (31)$$

исходя из наилучшего согласования комбинации известных величин энтальпий с экспериментальным значением энергии активации проводимости. Если же в нашем случае заменить (28) уравнением (31), то величину (30) пришлось бы приписать эн-



талийи КХР (I5). Таким образом,  $2,45 \pm 0,34$  эВ - энергия связи комплекса  $(Cu; V_{Cd})'$ . Расчет  $H_{I5}$  в кулоновском приближении дает  $H_{I5} \approx 1,5$  эВ, см. например [I2], что плохо согласуется с экспериментальным значением, поэтому УЭН (3I) в данном случае не подходит.

В случае  $CdS : Ag$  следует воспользоваться УЭН и УМБ, обеспечивающими  $n \sim p_{Cd}^{1/4}$ . Как явствует из таблицы I,  $n \sim p_{Cd}^{1/4}$  получается лишь при УМБ:

$$2 [Ag; Ag_{Cd}]^x = [Ag]_{tot} \quad (32)$$

$$[Al_{(s)}] = [Al]_{tot}, \quad (33)$$

т.е. серебро растворено в основном в виде ассоциата  $(Ag; Ag'_{Cd})^x$ , при комнатной температуре не дающего вклада в проводимость, а алюминий - в виде твердой фазы на внутрикристаллических несовершенствах. При этом УЭН приходится выбирать среди № I2 и I4, см. табл. I.

Принимая УЭН

$$n = [(Ag_{Cd} V_s)], \quad (34)$$

$$\text{получаем } H_I + H_4 + H_{I7} - H_{I2} - 2H_{I6} = 4(0,05 \pm 0,02) \text{ эВ} \quad (35)$$

Подставляя в (35) значения  $H_I$  из (27),  $H_4 = 4,09$  эВ [6],  $H_{I6} = 1,1$  эВ и  $H_{I7} = 0,75$  эВ [I2], получаем

$$\begin{aligned} H_{I2} &= -(0,20 \pm 0,08) - 2 \cdot 1,1 + (2,04 \pm 0,24) + 4,09 + 0,75 = \\ &= (4,48 \pm 0,32) \text{ эВ.} \end{aligned} \quad (36)$$

Принимая УЭН

$$n = [Ag;], \quad (37)$$

получаем

$$H_I + H_{I2} + H_{I7} - H_4 = 4(0,05 \pm 0,02) \text{ эВ,} \quad (38)$$

откуда

$$H_{I2} = (0,20 \pm 0,08) + 4,09 - (2,04 \pm 0,24) - 0,75 = (1,50 \pm 0,32) \text{ эВ.} \quad (39)$$

Более предпочтительным для энтальпии смещения  $Ag$  из узла подрешетки кадмия в межузлие по КХР (I2) кажется значение (39). Поэтому в случае  $CdS : Ag$  для II области следует пользоваться УЭН типа (37) при УМБ (32) и (33).

Для III области в случае  $CdS : Cu$ ,  $CdS : Cu : In$  и  $CdS : Ag$  по-видимому наиболее подходящим является УЭН типа

№ п/п	УЭН	Выражения	
		1	2
		$[Cu_{(s)}] = [Cu]_{tot}$ $[Al_{(s)}] = [Al]_{tot}$	$2 [(Cu_i Cu_{cd})^*] = [Cu]_{tot}$ $[Al_{(s)}] = [Al]_{tot}$
1	$[Cu'_{cd}] = [Al'_{cd}]$	$(k_{20}/k_{14})^{1/2}$	$(2k_{20}^2 k_{12} k_4 / k_1 k_{17} [Cu]_{tot} p_{cd})^{1/4}$
2	$2 [V''_{cd}] = [Al'_{cd}]$	$(k_{20}/2)^{1/3}$	1
3	$[Cu'_{cd}] = [Cu'_i]$	$(k_1 k_{12} p_{cd} / k_4)^{1/2}$	1
4	$[Cu'_{cd}] = 2 [V''_{(s)}]$	$(k_1^2 / k_4 k_{14})^{1/3} p_{cd}^{2/3}$	$\{(2k_1)^{1/2} k_{12}^{1/6} / (k_4 k_{17} [Cu]_{tot})^{1/6}\} p_{cd}^{1/2}$
5	$[V''_{cd}] = [V''_s]$	$(k_1 p_{cd})^{1/2} / k_4^{1/4}$	1
6	$n = [Al'_{cd}]$	$(k_4 k_{20} / k_1 p_{cd})^{1/2}$	1
7	$[(Cu_i V_{cd})'] = [Cu'_i]$	$(k_1 k_{15} p_{cd} / k_4)^{1/2}$	1
8	$[Cu'_{cd}] = [(Cu_{cd} V_s)']$	$(k_1 p_{cd} / k_{16})^{1/2}$	1
9	$[(Cu_i V_{cd})'] = [(Cu_{cd} V_s)']$	$(k_1 k_{14} k_{15} p_{cd} / k_{10} k_{16})^{1/2}$	1
10	$[(Cu_i V_{cd})'] = 2 [V''_s]$	$(2k_1^2 k_{15} / k_{10})^{1/3} p_{cd}^{2/3}$	$\{(2k_1)^{1/2} k_{15}^{1/6} / (k_4 k_{17} [Cu]_{tot})^{1/6}\} p_{cd}^{1/2}$
11	$[(Cu_i V_{cd})'] = [Al'_{cd}]$	$(k_{15} k_{20} / k_{10})^{1/2}$	$(2k_{20}^2 k_{15} k_4 / k_1 k_{17} [Cu]_{tot} p_{cd})^{1/4}$
12	$n = [(Cu_{cd} V_s)']$	$(k_4 k_{14} / k_{16})^{1/2}$	$(k_1 k_4 k_{17} [Cu]_{tot} p_{cd} / 2k_{12} k_{16}^2)^{1/4}$
13	$n = 2 [V''_s]$	$(2k_1 p_{cd})^{1/3}$	1
14	$n = [Cu'_i]$	$k_{10}^{1/2}$	$(k_1 k_{12} k_{17} [Cu]_{tot} p_{cd} / 2k_4)^{1/4}$
15	$n = [V'_s]$	$(k_1 p_{cd} / k_6)^{1/2}$	1
16	$[Cu'_{cd}] = [V'_s]$	$k_1 p_{cd} / (k_4 k_6 k_{14})^{1/6}$	$(2^2 k_1^3 k_{12} p_{cd}^3 / k_7^2 k_4 k_{17} [Cu]_{tot})^{1/4}$
17	$2 [V''_{cd}] = [V'_s]$	$\{k_4 p_{cd} / (2k_6 k_4)^{1/2}\}^{3/2}$	1
18	$[V'_cd] = [V'_s]$	$k_1 p_{cd} / (k_4 k_6 k_7)^{1/2}$	1
19	$[V'_cd] = [Cu'_i]$	$k_1 (k_7 p_{cd} / k_4 k_{10})^{1/2}$	$(k_1^3 k_9 k_{12} k_{17} [Cu]_{tot} p_{cd}^3 / 2k_4^3 k_5^2)^{1/4}$
20	$[V'_cd] = [Al'_{cd}]$	$(k_{20} / k_7)^{1/2}$	1

Примечание: цифра показывает выражением какого столбца следует пользоваться для n.

Таблица I

3	4	5
$[Cu'_{cd}] + [Cu_i] + [Cu_{cd} V_s] + [Cu_i V_{cd}] = [Cu]_{tot}$ $[Al(s)] = [Al]_{tot}$	$[Cu(s)] = [Cu]_{tot}$ $[Al'_{cd}] = [Al]_{tot}$	$2[Cu_i Cu_{cd}]^x = [Cu]_{tot}$ $[Al'_{cd}] = [Al]_{tot}$
$k_4 k_{20} / k_1 [Cu]_{tot} P_{cd}$	$k_1 k_{12} P_{cd} [Al]_{tot} / k_4 k_{10}$	$(2k_1 k_{12} P_{cd} / k_4 k_{17} [Cu]_{tot}^{1/2} [Al]_{tot})$
1	$(k_1 [Al]_{tot} P_{cd} / 2k_4)^{1/2}$	4
1	1	1
$(2k_1 P_{cd} / [Cu]_{tot})^{1/2}$	$(k_1^2 / k_4 k_{14})^{1/3} P_{cd}^{2/3}$	2
1	1	1
1	$[Al]_{tot}$	4
1	1	1
1	1	1
1	1	1
$(2k_1 P_{cd} / [Cu]_{tot})^{1/2}$	$(2k_1^2 k_{15} / k_{10})^{1/3} P_{cd}^{2/3}$	2
$k_4 k_{20} / k_1 [Cu]_{tot} P_{cd}$	$k_1 k_{15} [Al]_{tot} P_{cd} / k_4 k_{10}$	$(2k_1 k_{15} P_{cd} / k_4 k_{17} [Cu]_{tot}^{1/2} [Al]_{tot})$
$[Cu]_{tot}$	1	2
1	1	1
$[Cu]_{tot}$	1	2
1	1	1
$k_1 P_{cd} / k_7 [Cu]_{tot}$	1	2
1	1	1
1	1	1
$k_1 k_9 P_{cd} [Cu]_{tot} / k_4 k_5$	1	2
1	$k_1 k_9 [Al]_{tot} P_{cd} / k_4 k_5$	4

$$n = [Cu_i] \quad (40)$$

совместно с УМБ типа

$$[Cu_{(s)}] = [Cu]_{tot}, \quad (41)$$

$$[Al_{(s)}] = [Al]_{tot} \quad (42)$$

или

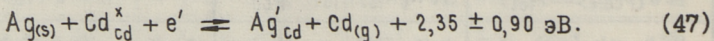
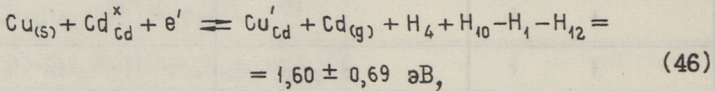
$$[Al'_{Cd}] = [Al]_{tot}. \quad (43)$$

Тогда для энтальпии растворения межузельных ионов по КХР типа (IO) получаем:

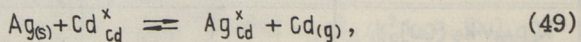
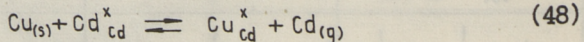
$$а) Cu \quad H_{IO} = 2(I,0 \pm 0,1) = 2,0 \pm 0,2 \text{ эВ}, \quad (44)$$

$$б) Ag \quad H_{IO} = 2(0,9 \pm 0,2) = 1,8 \pm 0,4 \text{ эВ}. \quad (45)$$

Комбинируя КХР (I), (4), (IO) и (I2), получаем КХР замещения кадмия медью (серебром), при этом акцепторные уровни заполняются электронами, поступившими в С-зону с доноров.



Как следует из (46) и (47), растворение  $Cu'_{Cd}$  энергетически более выгодно, чем растворение  $Ag'_{Cd}$ . В отсутствие свободных электронов (нескомпенсированных доноров не имеется) растворение меди и серебра происходит в виде  $Cu^x_{Cd}$  по КХР:



энтальпия которых превосходит энтальпию (46) и (47), соответственно, на величину энергии перевода электрона с  $Cu'_{Cd}$  и  $Ag'_{Cd}$ , соответственно, в С-зону (более 1 эВ [13]). Этим объясняется возрастание взаимной растворимости доноров и акцепторов.

Комбинируя (46) с (IO) и (I7), получаем КХР растворения Cu в виде  $(Cu_i; Cu_{Cd})^x$  и Ag в виде  $(Ag_i; Ag_{Cd})^x$ :

$$\begin{aligned} \text{Cu}_{(s)} = & \frac{1}{2} (\text{Cu}_i; \text{Cu}_{\text{Cd}})^x + \frac{1}{2} \text{Cd}_{(g)} + \frac{1}{2} (\text{H}_4 + 2\text{H}_{10} - \text{H}_1 - \\ & - \text{H}_{12} - \text{H}_{17}) = 1,42 \text{ эВ}, \end{aligned} \quad (50)$$

$$\text{Ag}_{(s)} = \frac{1}{2} (\text{Cu}_i; \text{Cu}_{\text{Cd}})^x + \frac{1}{2} \text{Cd}_{(g)} + 1,75 \text{ эВ}. \quad (51)$$

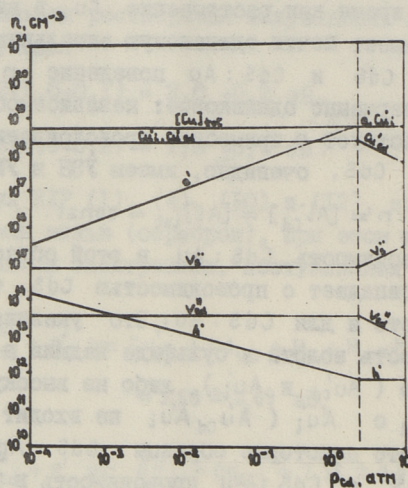
Сравнивая (46) с (50) и (47) с (51), видим, что Ag более выгодно растворяется в CdS в виде  $(\text{Ag}_i; \text{Ag}_{\text{Cd}})^x$ , чем  $\text{Ag}'_{\text{Cd}}$ , в то время как растворение Cu в виде  $(\text{Cu}_i; \text{Cu}_{\text{Cd}})^x$  и  $\text{Cu}'_{\text{Cd}}$  имеет почти одинаковую энтальпию.

В случае CdS и CdS: Au поведение  $n$  ( $10^3/T$ ) в II и III областях совершенно одинаковое: независимость  $n$  от  $T$  и  $p_{\text{Cd}}$  свидетельствует о примесном происхождении свободных электронов. В CdS, очевидно, имеем УЭН и УМБ:

$$n = [\text{Al}'_{\text{Cd}}] = [\text{Al}]_{\text{tot}} = \text{const}. \quad (52)$$

Поскольку проводимость CdS: Au в этой области температур практически совпадает с проводимостью CdS, то (52) по-видимому имеет место и для CdS: Au. Это указывает либо на малую растворимость золота в сульфиде кадмия в электрически активной форме ( $\text{Au}'_{\text{Cd}}$  и  $\text{Au}_i$ ), либо на высокую степень ассоциации  $\text{Au}'_{\text{Cd}}$  с  $\text{Au}_i$  ( $\text{Au}'_{\text{Cd}}\text{Au}_i$  не входит в УЭН). Следует заметить, что некоторые образцы CdS: Ag обнаруживали сходную с CdS и CdS: Au проводимость в рассматриваемом диапазоне температур, что говорит о завуалировании влияния электрически активного серебра на проводимость CdS проводимостью, обусловленной примесным донором типа Al. Таким образом, приходим к выводу, что при сравнимых концентрациях химически растворенной примеси концентрация  $\text{Cu}'_{\text{Cd}}$  намного превосходит концентрации  $\text{Ag}'_{\text{Cd}}$  и  $\text{Au}'_{\text{Cd}}$ . С другой стороны, химическая растворимость серебра  $\sim p_{\text{Cd}}^{-1/4}$ , меди  $\sim p_{\text{Cd}}^0$  [7], что свидетельствует о том, что серебро растворяется в основном в виде  $\text{Ag}'_{\text{Cd}}$  или  $\text{Ag}'_{\text{Cd}}\text{Ag}_i$ , а медь — в виде отдельной фазы  $\text{Cu}_{(s)}$  на внутрикристаллических выделениях, при этом абсолютная величина растворимости меди на несколько порядков превышает растворимость серебра в интересующем нас диапазоне  $p_{\text{Cd}} = 10^{-4} - 3 \cdot 10^0$  атм [7]. Объединяя результаты [7] и настоящей работы, можно заключить, что Ag (по-видимому и Au) растворяется в сульфиде кадмия преимущественно в виде  $(\text{Ag}_i; \text{Ag}_{\text{Cd}})^x$ .

Несколько неясным является наличие в случае  $CdS : Ag$  и  $CdS : Cu$  участка с наклоном 1,8 эВ и 1,6 эВ, соответственно, (см. фиг. 2 и 3), не повторяющегося однако при последующих измерениях. Можно было бы полагать, что имеем дело с кинетикой, однако для каждой точки удалось достигнуть постоянства от времени. Независимость  $n$  от давления паров кадмия не позволяет связать наклон этого участка с КХР типа (12).



Фиг. 5. Диаграмма Бrouwера для  $CdS : Cu$  при  $T = 800$  °С.

Диаграмма Бrouwера для  $CdS : Cu$  приведена на фиг. 5. Авторы благодарны Е.В. Маркову за предоставление монокристаллов сульфида кадмия.

### Л и т е р а т у р а

1. V y d u a n a t h, H.R., K r ö g e r, F.A., J. Phys. Chem. Solids, 36, 509 (1975).
2. W o o d b u r y, H.H. J. Appl. Phys. 36, 2287 (1965).
3. V y d u a n a t h, H.R., C h e r n, S.S., K r ö g e r, F.A. J. Phys. Chem. Solids, 34, 1317 (1973).
4. H a n d r o s, L.I., P e k a r, G.S., S h e i n k m a n, M.K., S h t r u m, E.L. Phys.-Stat. Sol. (a) 24, K167 (1974).

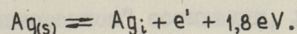
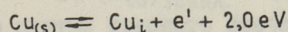
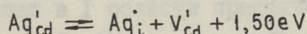
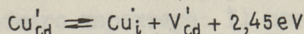
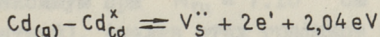
5. Handros, L.I., Peкар, G.S., Sheinkman, M.K., Shtрум, E.L. Phys. Stat. Sol. (a) 34, 397 (1976).
6. Кумар, V., Kröger, F.A. J. Sol. St. Chem. 2, 387 (1971).
7. Аарна Х.А., Кукк П.Л., Кох П.Р., Соорм Т.В. См. наст. сборник, с. 3.
8. Крегер Ф.А. ХИМИЯ несовременных кристаллов, "Мир", М., 1969.
9. Нершман, G.H., Kröger, F.A., J. Sol. St. Chem. 2, 483 (1970).
10. Кавай, Н., Кубониwa, S., Носхина, Т. Jap. J. Appl. Phys. 13, 1593 (1974).
11. Варгас, J., Nirk, T. Phys. Stat. Sol. (a) 33, 75 (1976).
12. Павелец А.М., Ермолович И.Б., Федорус Г.А., Шейнкман М.К., УФЖ 19, 3, 406 (1974).
13. Аарна Х.А., Ланговитс А.В., Кукк П.Л. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та," № 323, 45 (1972).

H. Aarna, M. Voogne, P. Kukk

High-temperature Equilibrium in Cadmium Sulphide

Summary

High-temperature conductivity measurements on undoped, Cu, Ag and Au doped CdS are carried out under cadmium pressure in a temperature range 350-1050 °C. The dopant incorporation mechanisms are discussed. The enthalpies of the following reactions are determined:





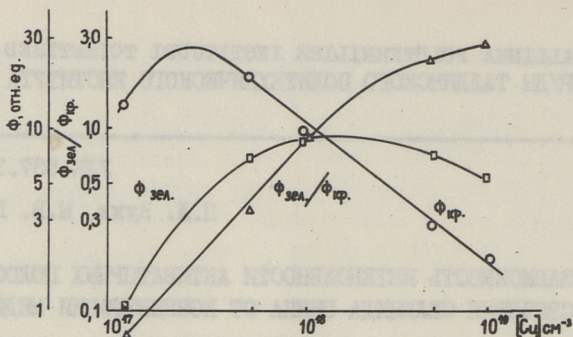


УДК 537.311.322

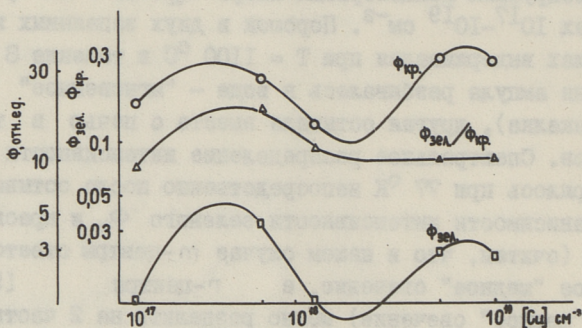
П.Л. Кукк, Н.В. Ряндур

ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ АКТИВАТОРНЫХ ПОЛОС  
 СВЕЧЕНИЯ СЕЛЕНИДА ЦИНКА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ

Исследовалась зависимость интенсивности зеленого (530 нм) и красного (630 нм) свечений  $ZnSe$  от дозируемой концентрации меди при постоянной дозируемой концентрации хлора. Дозируемая концентрация хлора  $N_{Cl} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , меди — в пределах  $10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Порошок в двух запаянных кварцевых ампулах выдерживался при  $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. Затем одна ампула разбивалась в воде — "мгновенное" охлаждение (закалка), другая остывала вместе с печью в течение 24-х часов. Спектральное распределение интенсивности свечения измерялось при  $77 \text{ }^\circ\text{K}$  непосредственно после остывания. График зависимости интенсивности зеленого  $\Phi_m$  и красного  $\Phi_r$  свечений (считая, что в нашем случае  $m$ -центры ответственны за зеленое "медное" свечение, а  $r$ -центры [5] — за красное "медное" свечение) можно разделить на 2 части: I  $N_{Cu} < 1,4 \cdot 10^{18}$  и II  $N_{Cu} > 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , см. фиг. I и 2. В случае I  $\Phi_m(N_{Cu})$  и  $\Phi_r(N_{Cu})$  отожженных и  $\Phi_r(N_{Cu})$  закаленных образцов имеют достаточно симбатный вид, причем максимум достигается при  $N_{Cu} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .  $\Phi_m(N_{Cu})$  закаленных образцов монотонно возрастает и достигает максимума при  $N_{Cu} = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Во втором случае  $\Phi_m(N_{Cu})$  и  $\Phi_r(N_{Cu})$  закаленных образцов монотонно спадают с ростом  $N_{Cu}$ , интенсивности тех же полос свечения отожженных образцов проходят максимум при  $N_{Cu} = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (вид кривых абсолютно симбатный). Анализ этих графиков приводит к следующим заключениям общего характера: I) поскольку интенсивность красного свечения в I области практически не зависит от режима остывания —  $\Phi_r(N_{Cu})_{\text{закал.}} \sim \Phi_r(N_{Cu})_{\text{отж.}}$ , то это указывает на то, что центры красного свечения либо полностью не закалялись при "мгновенном" остывании, либо полностью не отжигались при медленном остывании. С другой стороны извест-



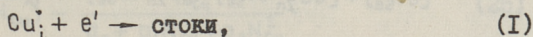
Фиг. 1. Зависимость интенсивности зеленого и красного полос свечения и их отношения для закаленного  $^{18}\text{ZnSe:3Cl:Cu}$  от концентрации меди при  $[\text{Cl}]_{\text{tot}} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .



Фиг. 2. Зависимость интенсивности зеленого и красного полос свечения и их отношения для отожженного  $^{18}\text{ZnSe:3Cl:Cu}$  от концентрации меди при  $[\text{Cl}]_{\text{tot}} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

но, что  $\text{Cu}$  в  $\text{A}^{2}\text{B}^6$  при малых концентрациях растворяется в основном в виде  $\text{Cu}'_{\text{A}}$ , при больших - в виде  $\text{Cu}_i$  [2,3].  $\text{Cu}'_{\text{Zn}}$  входит в состав как зеленых, так и красных "медных" центров свечения, [1, 8], изолированный  $\text{Cu}_i$  считается центром безызлучательной рекомбинации, когда  $N_{\text{Cu}} > N_{\text{D}}$  [4];  $\text{Cu}_i$ , будучи глубоким нескомпенсированным донором, вполне отвечает требованиям, предъявляемым в [5] к  $\delta$ -центру. В качестве рабочей гипотезы можно предложить, что основное расхождение между люминесцентными свойствами закаленных и отожженных образцов связано с  $\text{Cu}_i$ : при закалке не успевает ни выделить-

ся из ZnSe, ни ассоциироваться с противоположно заряженными дефектами, например,  $Cu'_{zn}$ ; при отжиге избыточная неравновесная для комнатной температуры часть  $Cu_i$  частично уходит на стоки:



частично захватывается отрицательно заряженными дефектами. Действительно, в отожженных порошках ZnSe : Cu : Cl при  $N_{Cu} > 10^{18}$  в микроскопе отчетливо наблюдалась отдельная фаза выделившейся меди в виде мелких блестящих частиц.

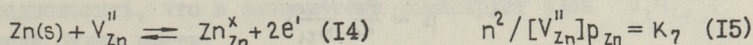
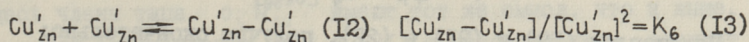
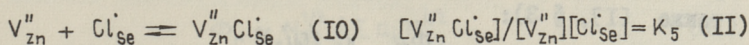
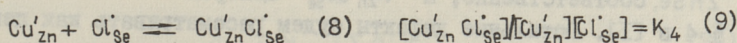
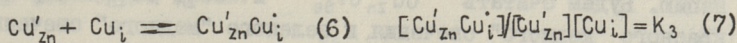
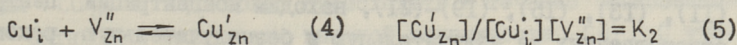
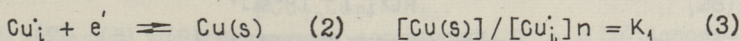
Существенный параметр - отношение интенсивности зеленого и красного свечений  $\beta = \Phi_m / \Phi_r$ , в случае закалки имеет вид:

$$N_{Cu} \text{ при } N_{Cu} < 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3},$$

$$N_{Cu}^{1/2} \text{ при } N_{Cu} > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3},$$

в случае же отжига:  $\beta = \text{const}$  при  $N_{Cu} > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Для объяснения наблюдаемых зависимостей  $\Phi_m, \Phi_r$  и  $\beta$  от  $N_{Cu}$  исходим из квазикимических реакций с участием примесей (справа выписаны соответствующие уравнения равновесия):



Уравнение электронейтральности:

$$n + [Cu'_{zn}] + 2[V_{zn}''] + 2[Cu'_{zn} - Cu'_{zn}] + [V_{zn}'' Cl_{se}] = p + [Cl_{se}] + [Cu_i] \quad (16)$$

Уравнения материального баланса:

$$[Cl'_{Se}] + [Cu'_{Zn} Cl'_{Se}] + [V''_{Zn} Cl'_{Se}] = N_{Cl} = 10^{18} \text{ см}^{-3} \quad (I7)$$

$$[Cu(s)] + [Cu'_{Zn}] + [Cu_i] + [Cu'_{Zn} Cl'_{Se}] + 2[Cu'_{Zn} Cu_i] + 2[Cu'_{Zn} - Cu'_{Zn}] = N_{Cu} \quad (I8)$$

Считая  $p_{Zn} = \text{const}$ , имеем систему из 10 уравнений с 10 неизвестными. Воспользуемся приближением Броувера не только в уравнении электронейтральности (I6), но и в уравнениях материального баланса (I7) и (I8). В случае закалки при  $N_{Cu} < N_{Cl}$  разумно полагать, что медь в основном располагается в узлах подрешетки цинка в изолированном виде (ассоциация мало вероятна при  $T_{\text{зак.}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), т.е. (I8) переходит в:

$$[Cu'_{Zn}] = N_{Cu} \quad (I9)$$

По аналогичным соображениям упрощается и (I7):

$$[Cl'_{Se}] = N_{Cl} \quad (20)$$

Так как  $N_{Cu} < N_{Cl}$ , то заряд  $Cl'_{Se}$  компенсируется в основном  $V''_{Zn}$ :

$$2[V''_{Zn}] = [Cl'_{Se}] \quad (21)$$

Решая упрощенную систему уравнений (3), (5), (7), (9), (II), (I3), (I5), (I9)–(21), находим концентрации центров, ответственных за излучательную и безызлучательную рекомбинацию. Будем считать  $Cu'_{Zn} Cl'_{Se}$  и  $Cu'_{Zn} - Cu'_{Zn}$  центрами красного "медного" свечения и зеленого "медного" свечения ZnSe, соответственно, а  $V''_{Zn} Cl'_{Se}$  центром SA-свечения, см. § 4 в [I]. Остальные дефекты будем рассматривать как центры безызлучательной рекомбинации. Вычислим сначала  $\beta$  (см. также [I], § 3):

$$\beta = \frac{\Phi_m}{\Phi_r} \sim \frac{\kappa_6}{\kappa_4} \frac{[Cu'_{Zn}]}{[Cl'_{Se}]} \quad (22)$$

Подставляя (I9) и (2I) в (22), получим окончательно:

$$\beta \sim \frac{\kappa_6}{\kappa_4} \frac{N_{Cu}}{N_{Cl}} \quad (23)$$

что в действительности и наблюдается, см. фиг. I. Далее находим  $\Phi_m$  и  $\Phi_r$ :

$$\Phi_m(N_{Cu}) \sim \frac{N_{Cu}^2}{a_0 + a_1 N_{Cu} + a_2 N_{Cu}^2} \quad (24)$$

где  $\alpha_0$  - относительный поток рекомбинации (ОПР) через центры, концентрация которых не зависит от  $N_{Cu}$ ;  $\alpha_1 N_{Cu}$  - ОПР через центры, концентрация которых  $\sim N_{Cu}$ ;  $\alpha_2 N_{Cu}^2$  - ОПР через центры, концентрация которых  $\sim N_{Cu}^2$ .

$$\Phi_r(N_{Cu}) \sim \frac{N_{Cu}}{\alpha_0 + \alpha_1 N_{Cu} + \alpha_2 N_{Cu}^2}. \quad (25)$$

Аналогичные (23), (24) и (25) выражения по зависимости от  $N_{Cu}$  получаются и в случае замены  $Cu'_{Zn} - Cu'_{Zn}$  на  $Cu'_{Zn} Cu'_i$ . Отметим, что (24) и (25) при подобающем выборе параметров могут достаточно хорошо описывать соответствующие экспериментальные кривые, см. фиг. I. Например, в интервале  $N_{Cu} = 5 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  интенсивность красного свечения спадает монотонно с наклоном около  $-1$ , в то время как интенсивность зеленого свечения переходит на плато. Действительно, полагая, что в знаменателе доминирует  $\alpha_2 N_{Cu}^2$ , получаем

$$\Phi_m = \text{const} \quad (26)$$

$$\Phi_r \sim N_{Cu}^{-1}. \quad (27)$$

Во II области ( $N_{Cu} > N_{Cu}$ ) как показывает анализ, единственная возможность получить зависимость  $\beta \sim N_{Cu}^{1/2}$  заключается в замене (18) приближением:

$$[Cu'_{Zn} Cu'_i] = N_{Cu}, \quad (28)$$

что означает высокую степень ассоциации  $Cu'_{Zn}$  с  $Cu'_i$ . Ассоциация  $Cu'_{Zn}$  с  $Cu'_i$  может происходить в течение "мгновенного" остывания вследствие высокой подвижности  $Cu'_i$ . С учетом (28) будем иметь:

$$\beta = \frac{K_6}{K_4} N_{Cu}^{1/2} \quad (29)$$

$$\Phi_m \sim N_{Cu} / \sum \alpha_i N_{Cu}^{i/2} \quad (30)$$

$$\Phi_r \sim N_{Cu}^{1/2} / \sum \alpha_i N_{Cu}^{i/2}. \quad (31)$$

Здесь члены типа  $\alpha_i N_{Cu}^{i/2}$  имеют тот же смысл, что и выше.

Для согласования (30) и (31) с экспериментом следует предположить, что в знаменателе доминирует член  $\alpha_3 N_{Cu}^{3/2}$ , тогда будем иметь:

$$\Phi_m \sim \frac{N_{Cu}}{\alpha_3 N_{Cu}^{3/2}} \sim N_{Cu}^{-1/2} \quad (32)$$

$$\Phi_r \sim \frac{N_{Cu}^{1/2}}{a_3 N_{Cu}^{3/2}} \sim N_{Cu}^{-1}. \quad (33)$$

Представляет интерес природа дефекта, концентрация которого  $\sim N_{Cu}^{3/2}$ . Нетрудно показать, что он должен компониться из 3-х изолированных дефектов меди, например  $Cu'_{Zn} - Cu'_{Zn} - Cu'_{Zn}$ ,  $Cu'_{Zn} - Cu'_{Zn}Cu'_i$ ,  $Cu'_{Zn}Cu'_i_2$  и т.д. Так как концентрация тройного ассоциата при закалке не может быть слишком большой, то он для принятия на себя основного рекомбинационного потока должен обладать большими сечениями захвата как электронов, так и дырок ( $C_n$  и  $C_p$  одного порядка величины), т.е. играть роль  $s$ -центра (электрон захватывается в притягивающем кулоновском поле), см. [5]. Этому требованию наилучше отвечает  $(Cu'_{Zn}Cu'_i_2)$ , в котором  $Cu'_{Zn}$  окружен двумя ионами меди в соседних межузельных пустотах. Электрон захватывается на положительно заряженный центр с сечением захвата, сравнимым с таковым для дырки.

При отжиге в I области (см. фиг. 2) картина чрезвычайно сложна: ни одна из приведенных 3-х функций  $\beta$ ,  $\Phi_m$  и  $\Phi_r$  не имеет монотонной зависимости от  $N_{Cu}$ . Этот случай вряд ли поддается столь элементарному расчету (по теории Крегера-Броувера), так как дефекты, обуславливающие зеленое и красное свечения  $ZnSe : Cu : Cl$  и безызлучательную рекомбинацию, по-видимому, при конечной продолжительности остывания (около 24 часа) отжигаются лишь частично ввиду достаточно высокой энергии активации соответствующих квазихимических реакций. Однако во II области картина несколько проясняется; функции  $\Phi_m(N_{Cu})$  и  $\Phi_r(N_{Cu})$  абсолютно симпатны, что приводит к  $\beta = const$ . Отсюда следует, что числители  $\Phi_m$  и  $\Phi_r$  должны иметь одинаковую зависимость от  $N_{Cu}$ . Поскольку при  $N_{Cu} \gg N_{Cl}$  разумно ожидать высокой степени ассоциации  $Cu'_{Zn}$  с  $Cl'_{Se}$ , т.е.

$$[Cu'_{Zn}Cl'_{Se}] = N_a = const, \quad (34)$$

что в свою очередь для удовлетворения  $\beta = const$  требует постоянства от  $N_{Cu}$  и концентрации центров зеленого свечения:

$$[Cu'_{Zn} - Cu'_{Zn}] = const. \quad (35)$$

Возникает вопрос, чем компенсируется двойной заряд  $Cu'_{Zn} - Cu'_{Zn}$ ? Поскольку основной уровень  $Cu'_{Zn}Cl'_{Se}$  вы-

ше основного уровня  $Cu'_{Zn} - Cu'_{Zn}$ , то разумно полагать, что с понижением температуры электроны с центров красного свечения переходят на центры зеленого свечения, тем самым обеспечивая и отрицательный заряд последних:

$$2Cu'_{Zn}Cl'_{Se} + Cu^x_{Zn} - Cu^x_{Zn} \rightarrow 2Cu^x_{Zn}Cl'_{Se} + Cu'_{Zn} - Cu'_{Zn}. \quad (36)$$

Таким образом, компенсация заряда выражается:

$$2[Cu'_{Zn} - Cu'_{Zn}] = [Cu^x_{Zn}Cl'_{Se}] = N_{Cl}. \quad (37)$$

Отсюда следует, учитывая (34) и (36), что (35) действительно будет выполняться. Вид функций  $\Phi_m(N_{Cu})$  и  $\Phi_r(N_{Cu})$  определяется знаменателем  $(\sum a_i N_{Cu}^{i/2})$ .

Итак, обсуждение зависимости интенсивности активаторных полос свечения  $ZnSe:Cu:Cl$  от концентрации меди приводит к следующим выводам:

1) подтверждается предположение [6], что центром красного свечения является  $Cu'_{Zn}Cl'_{Se}$ ;

2) для центра зеленого свечения  $ZnSe:Cu:Cl$  лучше подходит  $Cu'_{Zn} - Cu'_{Zn}$ , предложенный Гурвичем [7], чем  $Cu'_{Zn}Cu_i$  [8,9];

3) при  $N_{Cu} < N_{Cl}$  медь растворяется в  $ZnSe$  в основном в узлах подрешетки цинка; при  $N_{Cu} > N_{Cl}$  медь частично занимает межузлия;

4) эффективным  $s$ -центром безызлучательной рекомбинации при высоких концентрациях меди ( $\{Cu\} \gg \{Cl\}$ ) возможно является  $Cu_i:Cu'_{Zn}Cu_i$  - медь замещения, окруженная двумя межузельными ионами меди в соседних межузлиях.

## Л и т е р а т у р а

1. H a g s t o n, W.E. Sol. St. Phys. 6, 797 (1973).
2. Д в о р ж а к Л., К у п к а З. Acta UPOL, Fac. RN 41, 15 (1973).
3. D v o r a k, L., Acta UPOL, Fac. RN 27, 235 (1968).
4. K a w a i, H., K o b o n i w a, S., H o s h i n a, T. Jap. J. Appl. Phys. 13, 10, 1593 (1974).
5. Ш е й н к м а н М.К. Сб. "Электролюминесценция твердых тел", Киев, 1971, 77.

6. Prener, J.S., Williams, F.E. J. Chem. Phys. 25, 361 (1956).

7. Гурвич А.М. Успехи химии 35, 8, 1495 (1966).

8. Riehl, N., Ortmann, H. Ann. Phys. 7F 4, 3 (1959).

9. Urabe, K., Shionoya, S., Suzuki, A. J. Phys. Soc. Jap. 25, 1611 (1968).

P. Kukk, Õ. Rändur

Dependence of the Intensity of Activated Emission  
Bands in Zink Selenide on the Concentration of  
Copper

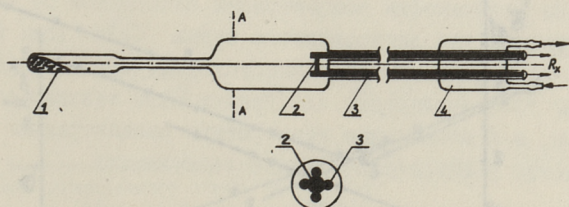
Summary

In this article the photoluminescence of ZnSe alloyed with copper and chlorine is given depending on the concentration of copper in the interspace  $10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  at which  $\{\text{Cl}\} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . In the powders  $\{\text{Cu}\} < \{\text{Cl}\}$  the photoluminescence does not depend much on the cleaning condition. At the high concentration of copper a part of it dissolves interstitial in the shape of  $\text{Cu}_i^+$  that acts as extinguishing centre. At slow cooling  $\text{Cu}_i^+$  partly diffuses out of the crystal, partly forms associating extinguishing centres in the shape of  $\text{Cu}_i^+ \text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{Cu}_i^+$ .



ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ.  
 СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Большинство физических свойств монокристаллов CdSe определено собственными и примесными дефектами кристаллической решетки. Особенно важно учитывать взаимодействие собственных и примесных дефектов в легированных кристаллах. Основным методом исследования дефектов кристаллической решетки в последнее время является метод нагрева образцов в парах компонентов с непосредственным измерением электропроводности. К настоящему моменту поведение собственных дефектов в нелегированном CdSe изучено многими авторами [1-3, 8], меньше имеется литературных данных о дефектной структуре легированных монокристаллов, особенно в атмосфере паров селена [2, 4, 8].



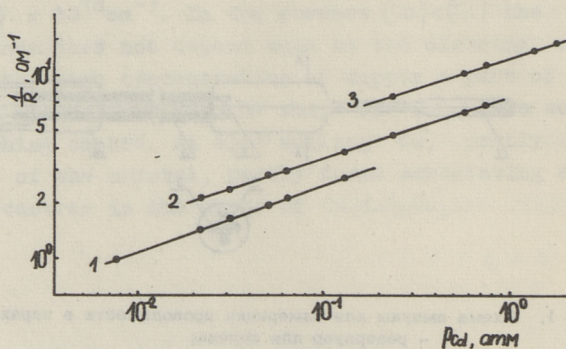
Фиг. 1. Схема ампулы для измерения проводимости в парах селена:

- 1 - резервуар для селена;
- 2 - монокристалл;
- 3 - графитовые электроды;
- 4 - водяная рубашка.

В последнее время появились в литературе и сведения о получении дырочной проводимости в CdSe [5, 6]. Целью настоящей работы было исследование поведения меди в моно-

кристаллах CdSe, а также измерение высокотемпературной проводимости нелегированных монокристаллов CdSe (в основном с целью оценки чистоты образцов). Исследования проведены на монокристаллах CdSe, выращенных из расплава методом Бриджмена. Медь введена диффузией из порошка в течение 10 часов при температуре 900 °С. Для нагрева образцов использовалась двухзонная печь. Температуры регулировались терморегуляторами с точностью  $\pm 1$  град. Для измерения высокотемпературной проводимости в парах компонентов использовались закрытые кварцевые ампулы, аналогичные использованным в работе [7]. На фиг. 1 изображена ампула для измерения проводимости в парах селена. Монокристалл зажимается между 4 графитовыми стержнями и получается омичный контакт между кристаллом и электродами. Графитовые стержни находятся в кварцевых трубках, которые с одной стороны впаяются к основной ампуле, а верхняя часть кварцевых трубок окружена водяной рубашкой. Водяная рубашка служит для конденсации паров селена, чтобы агрессивные пары не попадали на выходные вольфрамовые контакты. Для обеспечения вакуумноплотности ампула закрыта в холодной части эпоксидной смолой.

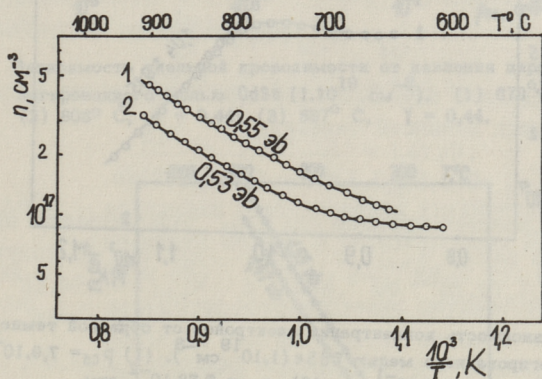
Высокотемпературная проводимость  $\sigma$  измерялась в парах кадмия четырехзондовым методом, в парах селена методом Ван-дер-Пау и выражается соответственно



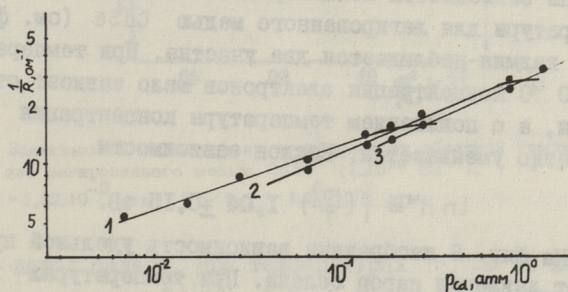
Фиг. 2. Зависимость проводимости от давления паров кадмия для нелегированного CdSe  
 (1) 700 °С,  $\gamma = 0,35$ ; (2) 800 °С  $\gamma = 0,33$ ; (3) 900 °С,  $\gamma = 0,34$ .

$$\sigma \sim p_{Cd}^{\gamma} \quad \text{и} \quad \sigma \sim p_{Se_2}^{-\gamma/2}$$

Значения концентрации электронов  $n$  рассчитаны использованием температурной зависимости подвижности по данным [3]. На фиг. 2 изображена зависимость проводимости от давления паров кадмия для нелегированного CdSe. Показатель степени  $\gamma \approx 0,33$ . Зависимость концентрации электронов от обратной температуры при фиксированном давлении паров кадмия для нелегированного CdSe изображена на фиг. 3. На зависимостях наблюдается два участка. При температурах  $> 700^\circ\text{C}$  на-

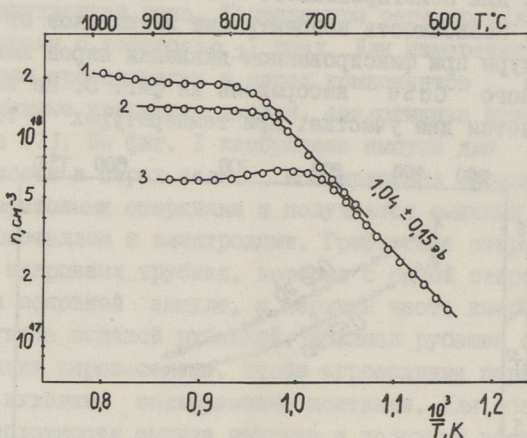


Фиг. 3. Зависимость концентрации электронов от обратной температуры для нелегированного CdSe.  
1 -  $p_{Cd} = 1,315 \cdot 10^{-1}$  атм; 2 -  $p_{Cd} = 3,95 \cdot 10^{-2}$  атм.



Фиг. 4. Зависимость проводимости от давления паров кадмия для легированного медью CdSe ( $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). (1)  $700^\circ\text{C}$ ,  $\gamma = 0,32$ ; (2)  $800^\circ\text{C}$ ,  $\gamma = 0,44$ ; (3)  $900^\circ\text{C}$ ,  $\gamma = 0,42$ .

клон зависимости  $\ln n = f\left(\frac{10^3}{T}\right) 0,55 \pm 0,1$  эВ, с понижением температуры наклон приближается к 0. На фиг. 4 изображена зависимость проводимости от давления паров кадмия для легированного медью CdSe. В данном случае показатель степени  $\gamma$  больше, чем у нелегированного CdSe и приближается к  $1/2$ .



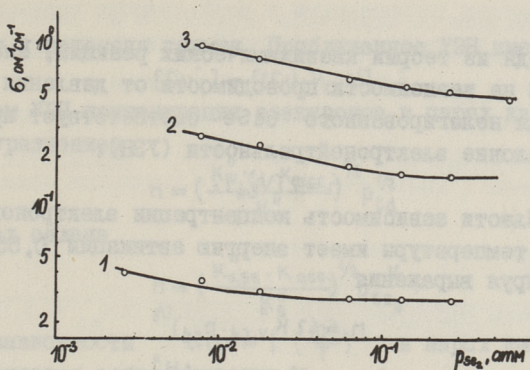
Фиг. 5. Зависимость концентрации электронов от обратной температуры для легированного медью CdSe ( $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). (1)  $p_{\text{Cd}} = 7,9 \cdot 10^{-1}$  атм; (2)  $p_{\text{Cd}} = 3,6 \cdot 10^{-1}$  атм; (3)  $p_{\text{Cd}} = 8,58 \cdot 10^{-2}$  атм.

На зависимости концентрации электронов от обратной температуры для легированного медью CdSe (см. фиг. 5) в парах кадмия наблюдается два участка. При температурах  $> 800^\circ\text{C}$  концентрация электронов мало зависит от температуры, а с понижением температуры концентрация электронов резко уменьшается. Наклон зависимости

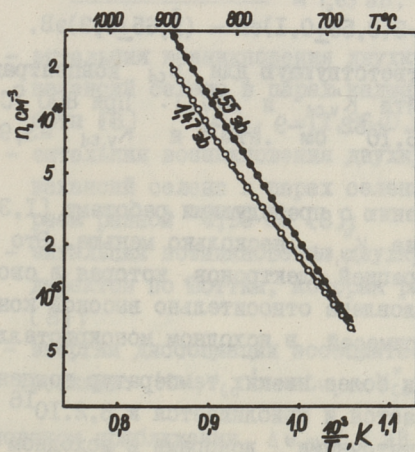
$$\ln n = f\left(\frac{10^3}{T}\right) 1,04 \pm 0,15 \text{ эВ.}$$

На фиг. 6 изображена зависимость удельной проводимости от давления паров селена. При температурах  $> 800^\circ\text{C}$   $\gamma$  приближается к  $1/2$ . С повышением давления паров селена электропроводность перестает зависеть от давления.

На фиг. 7 изображена зависимость концентрации электронов от обратной температуры для CdSe, легированного



Фиг. 6. Зависимость удельной проводимости от давления паров селена для легированного медью CdSe ( $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). (1)  $679^\circ \text{C}$ ,  $\gamma = 0,28$ ; (2)  $803^\circ \text{C}$ ,  $\gamma = 0,44$ ; (3)  $887^\circ \text{C}$ ,  $\gamma = 0,44$ .



Фиг. 7. Зависимость концентрации электронов от обратной температуры для легированного медью CdSe ( $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ).  $\bullet$  -  $p_{\text{Se}_2} = 1,32 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$ ;  $\circ$  -  $p_{\text{Se}_2} = 1,39 \cdot 10^{-1} \text{ атм}$ .

медь в парах селена. При температурах  $> 700^\circ \text{C}$  наклон зависимости  $\ln n = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$   $1,5 \pm 0,1 \text{ эВ}$ , с понижением температуры уменьшается.

Анализ результатов эксперимента проведен на языке квазихимических реакций и соответствующих им констант равновесия, предполагая существование дефектов по Шоттки.

Исходя из теории квазихимических реакций, значению  $\gamma = 0,33$  на зависимости проводимости от давления паров кадмия для нелегированного CdSe соответствует приближенное условие электронейтральности (УЭН):

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

В этой области зависимость концентрации электронов  $n$  от обратной температуры имеет энергию активации  $0,55 \pm 0,1$  эВ и комбинируя выражения

$$n = (2 K_{V,Cd}'' \cdot p_{Cd})^{1/3}$$

и

$$K_{V,Cd}'' = K_{V,Cd}''^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{V,Cd}''}{KT}\right),$$

можно определить энтальпию реакции образования двухкратно заряженных вакансий селена.

$$\Delta H_{V,Cd}'' = 3(0,55 \pm 0,1) \text{ эВ} = (1,65 \pm 0,3) \text{ эВ}.$$

Рассчитав соответствующую для  $p_{Cd}$  концентрацию электронов, можно найти  $K_{V,Cd}''$  и  $K_{V,Cd}''^0$ . При  $800^\circ\text{C}$  получим  $K_{V,Cd}'' = 6,76 \cdot 10^{52} \text{ см}^{-9} \cdot \text{атм}^{-1}$  и  $K_{V,Cd}''^0 = 3,94 \cdot 10^{60} \text{ см}^{-9} \cdot \text{атм}^{-1}$ .

По сравнению с предыдущими работами [1,3,8], полученное значение  $K_{V,Cd}''$  несколько меньше. Это связано с малой концентрацией электронов, которая в свою очередь может быть обусловлена относительно высокой концентрацией остаточных примесей в исходном монокристалле.

В области более низких температур концентрация электронов уменьшается и приближается к  $8,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Это связано с "остаточными" донорами в исходном нелегированном монокристалле, а приближенное УЭН имеет вид

$$n = [D'],$$

где  $[D']$  — концентрация "остаточных" доноров.

Для монокристаллов CdSe, легированных медью  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в парах кадмия и селена при температуре около  $800^\circ\text{C}$   $\gamma$  приближается к  $1/2$ . Это указывает на то, что при данных условиях в монокристалле CdSe являются доминирующими дефекты, содержащие примесь меди.

Результаты эксперимента в этой области можно объяснить, используя модель Т.Нирка [8]. Доминирующими дефектами являются межузельная медь и ассоциаты, состоящие из межузель-

ной меди и вакансии кадмия. Приближенное УЭН имеет вид

$$[Cu_i^+] = [(Cu_i V_{Cd})'].$$

При таком УЭН концентрация электронов в парах кадмия выражается уравнением

$$n = \left( \frac{K_{V,Cd}'' \cdot K_{acc}}{K_s''} \right)^{1/2} p_{Cd}^{1/2}$$

и в парах селена

$$n = \left( \frac{K_{V,Se}'' \cdot K_{acc}}{K_s''} \right)^{1/2} p_{Se_2}^{-1/4}.$$

Наклон зависимости  $\ln n = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$  в парах кадмия и селена равняется соответственно

$$\frac{\Delta H_{V,Cd}'' - \Delta H_s'' + \Delta u}{2} \approx 0,08 \text{ эВ}$$

и

$$\frac{\Delta H_{V,Se}'' - \Delta H_s'' + \Delta u}{2} \approx 1,63 \text{ эВ},$$

где  $\Delta H_{V,Cd}''$  - энтальпия возникновения двукратно заряженных вакансий селена в парах кадмия. По данным работы [8]  $\Delta H_{V,Cd}'' = (1,86 \pm 0,09) \text{ эВ}$ ;

$\Delta H_{V,Se}''$  - энтальпия возникновения двукратно заряженных вакансий селена в парах селена.  $\Delta H_{V,Se}''$  выбран равно  $4,95 \text{ эВ}$  [8];

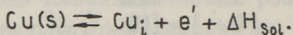
$\Delta H_s''$  - энтальпия возникновения двукратно заряженных дефектов по Шоттки, которая равняется  $2,8 \text{ эВ}$  [8];

$\Delta u$  - энергия диссоциации ассоциата  $(Cu_i V_{Cd})'$  по реакции:  $(Cu_i V_{Cd})' \rightarrow Cu_i + V_{Cd}''$ .

В кулоновском приближении  $\Delta u \approx 1,1 \text{ эВ}$ . Как видно на фиг. 5 и 7, экспериментальные результаты хорошо согласуются с рассчитанными теоретическими.

На зависимостях проводимости от давления паров кадмия с повышением давления паров кадмия появляется участок, где электропроводность перестает зависеть от давления. На зависимостях концентрации электронов от обратной температуры около точки, которая соответствует изменению  $\gamma$  от  $1/2$  к  $0$  наблюдается резкое уменьшение концентрации электронов с уменьшением температуры. Наклон зависимости  $\ln n = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$  в этой области  $1,04 \pm 0,15 \text{ эВ}$ .

Результаты эксперимента в этой области можно объяснить растворением электрически активной меди по реакции



Приближенное УЭН:

$$n = [\text{Cu}_i]$$

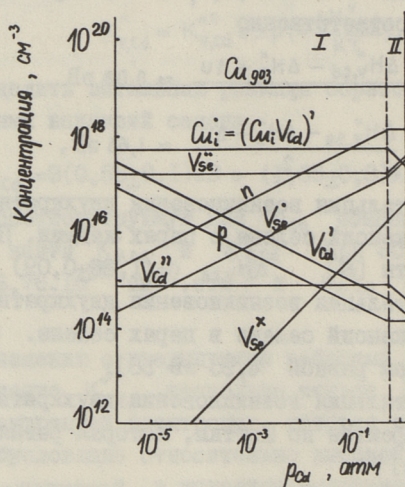
и наклон зависимости

$$\ln n = f\left(\frac{10^3}{T}\right) \quad \text{выражается}$$

$$\frac{\Delta H_{\text{sol.}}}{2},$$

где  $\Delta H_{\text{sol.}}$  - энтальпия растворения электрически активной меди в решетке CdSe.

По нашим экспериментальным данным  $\Delta H_{\text{sol.}} \approx 2,08 \pm 0,3$  эВ.



Фиг. 8. Зависимость вычисленных концентраций дефектов в легированном медью CdSe ( $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) от давления паров кадмия при  $800^\circ \text{C}$ .  
 I - область, где УЭН  $[\text{Cu}_i] = [(\text{Cu}_i \text{V}_{\text{Cd}})']$   
 II - область, где УЭН  $n = [\text{Cu}_i]$ .

На основании полученных результатов методом Бrouwera рассчитана зависимость концентрации собственных и примесных дефектов от давления паров кадмия при температуре  $800^\circ \text{C}$  (см. фиг. 8). Необходимые величины энергии ионизации приведены в таблице I.

Как видно из приведенной диаграммы, в широком интервале давлений паров кадмия доминирующими дефектами являются меж-



узельная медь и ассоциаты, состоящие из межузельной меди и вакансии кадмия. Концентрация этих дефектов определена растворимостью электрически активной меди в CdSe. Так как уровень дозируемой меди расположен на диаграмме значительно выше уровня  $[Cu_i] = [(Cu_i V_{Cd})']$ , то по-видимому не вся медь находится при данных условиях в электрически активной форме.

Т а б л и ц а I

Реакция	Параметр реакции	Значение E или $\Delta H$ при 20 °C, эВ	Значение E или $\Delta H$ при 800 °C, эВ	Литературный источник
$0 = e' + h^{\cdot}$	E	1,84	1,35	9
$V_{Se}^x = V_{Se}^{\cdot} + e'$	E <sub>I</sub>	0,03	0,023	10
$V_{Se}^{\cdot} = V_{Se}^{\cdot\cdot} + e'$	E <sub>2</sub>	0,12	0,088	10
$V_{Cd}^x = V_{Cd}^{\cdot} + h^{\cdot}$	E <sub>3</sub>	0,6	0,44	11
$V_{Cd}^{\cdot} = V_{Cd}^{\cdot\cdot} + h^{\cdot}$	E <sub>4</sub>	1,5	1,1	10
$0 = V_{Cd}^{\cdot\cdot} + V_{Se}^{\cdot\cdot}$	$\Delta H_s^{\cdot\cdot}$	—	2,8	8
$Cd(r) = Cd_{Cd}^x + V_{Se}^{\cdot\cdot} + 2e'$	$\Delta H_{V,Cd}^{\cdot\cdot}$	—	1,86	8

Из приведенной диаграммы также видно, что с повышением давления паров селена не исключена возможность появления дырочной проводимости.

В итоге отметим, что измерение высокотемпературной проводимости является удобным методом для оценки монокристаллов с точки зрения "чистоты". Относительно меди можно сделать вывод, что при температурах около 800 °C медь действует как донорная примесь, однако надо учитывать, что не вся введенная при легировании медь содержится в кристалле. В электрически активной форме.

Авторы выражают благодарность А.А. Давыдову за любезно представленные монокристаллы CdSe.

## Л и т е р а т у р а

1. Callister, W.D. jr., Varotto, C.F., Stevenson, D.A. Phys. Stat. Sol. 1970, 38, K45.
2. Callister, W.D. jr., Varotto, C.F., Stevenson, D.A. J. Solid State Chem. 1972, 2, 369-381.
3. Smith, F.T.I. Solid State Commun. 1970, 8, 263.
4. Callister, W.D. jr., Varotto, C.F., Stevenson, D.A. Phys. Stat. Sol. (a), 1972, 12, 267.
5. Baubinas, R., Gintilas, S., Martinaitis, A., Sakalas, A. Phys. Stat. Sol. (a), 1975, 29, K181.
6. Baubinas, R., Martinaitis, A., Sakalas, A. Phys. Stat. Sol. (a), 1975, 30, K181.
7. Нирк Т.Б., Ныгес М.Т., "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1972, 323, 71.
8. Vargas, J., Nirk, T. Phys. Stat. Sol. (a), 1976, 33, 75.
9. Ray, B. II-VI Compounds, Pergamon Press. Oxford 1969.
10. Kröger, F.A. J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26, 1070.
11. Bube, R.H. J. Appl. Phys., 1964, 35, 586.

The Defect Structure Investigation of CdSe

## Summary

The high-temperature conductivity of undoped and Cu-doped CdSe is measured in cadmium and selenium atmosphere over the temperature range 700 to 1000 °C. For undoped CdSe at temperatures between 700 and 900 °C in cadmium atmosphere the dominant electrically active defects are doubly ionized native donor defects ( $V_{Se}^{''}$  or  $Cd_i^{''}$ ) with an incorporation energy ( $1.65 \pm 0.3$ ) eV.

For Cu-doped CdSe ( $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) in cadmium and selenium atmosphere above 700 °C the dominant electrically active defects are single ionized Cu interstitials and cadmium vacancies associated with Cu interstitials. It is proposed that a part of the Cu is under the experimental conditions in electrically passive form. We have found the enthalpy of solution of the electrically active Cu  $\Delta H_{sol}$  ( $2.08 \pm 0.3$ ) eV. For Cu-doped CdSe the Brouwer approximation diagram is calculated at 800 °C.



УДК 546.311.621.383

Э.Я.Мелликов, Я.В.Хийе,  
И.В.Карпенко, К.Н. Пучкова,  
Н.В.Ряндур, М.И.Крункс, Э.П.Веель  
Л.И.Турн

УЛУЧШЕНИЕ ОДНОРОДНОСТИ ИСХОДНЫХ ПОРОШКОВЫХ  
МАТЕРИАЛОВ CdS, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ВАКУУМНОМ  
НАПЫЛЕНИИ ПЛЕНОК

Возрастающее энергопотребление при одновременном истощении топливных ресурсов выдвигает проблему источников и способов получения энергии нехимическим путем. Преобразование солнечной энергии в электрическую является одним из перспективных, поскольку любые гелиоустановки не имеют вредных отходов, просты и надежны в эксплуатации, не нарушают естественные пропорции в природе. Использование солнечных батарей на основе монокристаллического кремния и арсенида галлия для питания космических аппаратов продемонстрировало возможности и преимущества фотоэлектрического способа получения энергии. Однако ввиду высокой стоимости существующих монокристаллических фотопреобразователей их применение в наземных энергетических установках экономически невыгодно. Поиски более дешевых фотопреобразователей стимулировали разработку тонкопленочных фотопреобразователей на основе соединений  $A^2B^6$ . Наибольшие успехи были достигнуты при создании гетероперехода CdS -  $Cu_2S$  [1, 2, 3]. Базой в этих элементах являются поликристаллические пленки CdS толщиной 20-30 мкм, полученные вакуумным напылением особоочищенного сульфида кадмия. Применение последнего материала вместо "лжминофорного" сульфида кадмия позволило заметно улучшить параметры тонкопленочных фотоэлементов [1, 2].

Однако обнаружено, что CdS марки "осч" сильно различается от партии к партии: скорость испарения порошков

Т а б л и ц а I

Параметры исходных материалов

№ завод- ских партий	Медиан- ный диа- метр мкм	Ток мкА при $U = 300$ В	Диэлектрические потери		Интенсивность лиминесценции (отн. ед.)		
			световые 30000 лк дБ	темновые 30 лк дБ	краевая полоса $\lambda =$ 514 нм	СА-полоса $\lambda = 720-$ 740 нм	аномальная краевая полоса $\lambda = 580-$ 590 нм
43	43	5,4	полностью поглощает		16	0,4	-
57	33	0,07	0,07	3,0	15	-	2,2
30	40	-	н.и. x	н.и.	22	0,1	2
71	37	0,08	н.и.	н.и.	3,3	-	13
60	31	0,065	н.и.	н.и.	7	-	3
78	36,5	0,19	н.и.	н.и.	12	0,15	-
79	32	0,07	8,5	4,5	н.и.	н.и.	н.и.
15	29	1,25	-	-	н.и.	н.и.	н.и.

x - не измерялись

зависит от стехиометрии материала [4], это усложняет воспроизводимое напыление пленок и требует корректировки режима получения пленки при смене партии порошка. В результате снижается воспроизводимость и контролируемость процесса, что является отрицательным фактором при массовом выпуске тонкопленочных фотопреобразователей.

Настоящая работа преследует цель разработки методики предварительного отжига исходных порошков промышленного CdS марки "осч" для получения однородного материала, не требующего корректировки установленного режима напыления пленок CdS.

### Аппаратура и методика эксперимента

Вакуумный отжиг материалов был проведен по методике, описанной в [4]. Анализ исходных и обработанных материалов производился по электропроводности, гранулометрическому составу, спектру фотолуминесценции, диэлектрическим потерям, а также по свойствам готовых фотопреобразователей на пленках, полученных из анализируемых порошков. Электропроводность порошков измерялась при постоянном напряжении методом столбика под давлением [4], гранулометрический состав - седиментометрическим методом.

Спектры фотолуминесценции определялись при температуре жидкого азота по методике [5], диэлектрические потери в СВЧ поле ( $\eta = 32,600 \text{ GHz}$ ) измерялись по [6]. Фотопреобразователи CdS - Cu<sub>2</sub>S изготовлялись и измерялись во ВНИИИТ по [1, 2, 3].

### Результаты и их обсуждение

Некоторые характеристики исходных материалов CdS даны в таблице I. Как видно из таблицы I, все исходные материалы имеют почти одинаковые медианные диаметры, но сильно различаются по электропроводности и диэлектрическим потерям. Полное поглощение СВЧ поля материалом партии 43 обусловлено наличием избыточного металлического кадмия в порошке в виде отдельной фазы [4, 6].

Все материалы имели сильную краевую и очень слабую т.н. SA-полосу фотолуминесценции. SA-полоса фотолуминесцен-

ции связана с растворенным в кристаллической решетке хлором [5]. У некоторых материалов наблюдалась т.н. "аномальная" полоса краевого излучения ( $\lambda = 580-590$  нм), которую в [8] связывают с растворенным в CdS кислородом. Загрязнение исходных материалов кислородом может быть обусловлено или диффузией кислорода через кварцевые стенки реактора синтеза при высоких температурах [7] или попаданием воздуха в неостывший реактор синтеза при раннем вскрытии камеры. Содержание кислорода в исходном материале, кроме влияния на скорость сублимации, ухудшает свойства полученных пленок их окислением.

В таблице 2 представлена зависимость скорости сублимации от температуры вакуумного отжига. Таблица 2  
Зависимость количества пересублимированного за один час материала в граммах от температуры обработки (вес исходной навески 50 г)

Партия	Температура °С			
	730	850	700	800
73	4,0	17,5		
65			0,5	10,9

Результаты вакуумного отжига некоторых материалов представлены в таблицах 3, 4, 5 и на фиг. 1 и 2.

Таблица 3  
Зависимость количества пересублимированного материала в граммах от продолжительности вакуумного отжига при 720 °С

Продолжительность сублимации, мин	П а р т и я				
	34	72	79	78	12
0-60	3,9	4,52	2,1	1,55	2,7
60-120	5,78	5,35	2,28	1,75	5,75
120-180	5,05	6,2	1,93	1,82	3,55
180-240	5,48	6,3	4,1	5,02	4,6

Как видно из таблицы 3 и фиг. 1 и 2, скорость сублимации порошка повышается с увеличением продолжительности вакуумного отжига до достижения постоянной величины. Если скорость сублимации и электропроводность исходных материалов на



начальном этапе сублимации являются различными для разных партий, то после четырехчасового вакуумного отжига эти параметры становятся сравнимыми для всех партий. После первых часов сублимации материалы покрываются темным налетом, толщина которого зависит от исходной партии. В процессе отжига толщина темного налета уменьшается. Как было показано в [4], этот темный налет имеет металлическое происхождение, т.е. является избыточным кадмием. Появление темного налета коррелирует с начальным повышением электропроводности (табл. 4), что можно объяснить шунтированием электродов избыточным кадмием.

Т а б л и ц а 4  
Зависимость тока через образец в мка при  
 $U = 300 \text{ В}$  от продолжительности сублимации  
при  $720 \text{ }^\circ\text{C}$

Продолжительность отжига, час	П а р т и я					
	34	72	79	78	12	15
без отжига	0,22	0,11	0,07	0,19	0,32	1,25
1	4,1	1,7	0,08	0,11	0,34	1,0
2	23,6	1,0	0,08	0,1	0,29	0,6
3	13,6	0,33	0,19	0,1	0,21	0,2
4	7,2	0,12	0,19	0,09	0,1	0,12

На исчезновение отдельной фазы кадмия указывает и уменьшение диэлектрических потерь с увеличением продолжительности вакуумного отжига (табл. 5).

Исчезновение СА-полосы и "аномальной" полосы краевого излучения в процессе вакуумного отжига (табл. 5) указывает на дополнительную очистку материала от примесей хлора и кислорода. Тонкопленочные фотопреобразователи были изготовлены по единому технологическому циклу как на пленках CdS, полученных из заводских партий порошков, так и из отожженных материалов. Сравнительные характеристики фотопреобразователей на тех и других пленках приведены в табл. 6.

Последовательность изготовления фотопреобразователей описана в [1, 2]. Из каждой пленки на молибденовой подложке вырезалось восемь одинаковых элементов размером

24x32мм<sup>2</sup>. Пленки получались при одном и том же режиме напыления (температура подложки 300 °С). Гетеропереход  $Cu_2S - CdS$  осуществляется так называемым "химическим" способом [1]. Верхний электрод в виде сетки выполнялся напылением меди в вакууме. В табл. 6 приведены усредненные значения (в пределах одной партии элементов из 8 штук) фотовольтаических параметров: напряжение холостого хода ( $U_{ХХ}$  в мВ) и тока короткого замыкания ( $J_{кз}$  в мА) при освещении лампой накаливания через водяной фильтр с интенсивностью падающего света 55 мВт/см<sup>2</sup>.

Т а б л и ц а 5

Интенсивность люминесценции и диэлектрические потери в зависимости от продолжительности отжига при 720 °С (партия 43)

Продолжительность отжига, час	Фотолюминесценция (в отн. ед.)			Диэлектрические потери	
	краевая полоса $\lambda = 514$ нм	СА-полоса $\lambda = 720-740$ нм	аномальная краевая полоса $\lambda = 580-590$ нм	темновые (при 30 люкс), дБ	световые (при 30000 люкс), дБ
-	16	0,4	I	полностью поглощает	
1	28	0,1	I	полностью поглощает	
2	5,5	-	I	6,7	2,5
3	26	-	0,2	5,7	3,0
4,25	16	-	-	не измерялась	

Как следует из данных таблицы 6, толщина пленок  $CdS$ , полученных из обработанных порошков, несколько меньше при одном и том же режиме напыления. Однако при этом разброс по толщине от пленки к пленке становится значительно меньше.

Относительно значений фотовольтаических параметров можно отметить следующее: напряжение холостого хода практически не различается для элементов на обоих видах пленок, а ток короткого замыкания у элементов на пленках из обработанного материала несколько выше, что также объясняется значительно меньшим разбросом параметров элементов в пределах одного напыления.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

№ завод- ских партий	Без обработки		С обработкой				усредненные параметры $U_{xx}/J_{kz}$ [мВ] [мА]
	№ про- цесса	толщина CdS мкм $\delta$	усреднен- ные пара- метры $U_{xx}/J_{kz}$ [мВ] [мА]	режим отжига порошка	№ про- цесса	толщина пленки CdS мкм $\delta$	
43	579	17,5	460/31,5	730 °C 5,25 ч.	576	13,4	450/37,6
73	581	15,0	450/30,0	--	577	13,6	462/29
	583	18,6	455/25	730 °C 5 ч.	584	14,1	450/28
65	592	14,8	440/28,6	700 °C 7 ч.	596	13,7	437/29
65	594	17,4	460/24	800 °C 2,5 ч.	600	13,7	485/36

1. Оптимальная температура вакуумного отжига сульфида кадмия рассматриваемой квалификации лежит в интервале 700–750 °С.

2. Вакуумный отжиг с продолжительностью более 4-х часов гарантирует получение материала постоянного состава.

3. Кроме влияния на стехиометрию, вакуумный отжиг очищает порошкообразный CdS от хлоридов и кислорода.

4. Вакуумный отжиг исходных материалов значительно повышает воспроизводимость технологического процесса изготовления фотопреобразователей с высокими фотовольтаическими параметрами.

### Л и т е р а т у р а

1. Жукова В.Н., Карпенко И.В., Ксендзацкая Ю.Н., Тыквенко Р.Н. "Электротехническая промышленность", сер. "Хим. и физ. источники тока", вып. 3, 21 (1970).

2. Карпенко И.В., Ксендзацкая Ю.Н., Тыквенко Р.Н. Труды II Всесоюзного совещания по использованию солнечной энергии, 17–21 июня 1969, секц. С–I, Ереван, 1969, с. 139.

3. Андрианов К.А., Дмитриев В.А., Карпенко И.В., Ксендзацкая Ю.Н., Макарова Л.И. "Теллотехника", 1975, 2, 74.

4. Хийе Я.В., Мелликов Э.Я., Бузмакова Н.М. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", № 323, 23 (1972).

5. Ряндур Н.В., Ныгес М.Т., Варвас Ю.А. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", № 323, 89 (1972).

6. Крункс М.И. и др. См. наст. сб., с. 63.

7. Тесс Д., Ормонт Б.Ф. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 2, 70 (1966).

8. Van Doorn, C.Z. Solid State Commun. 3, 355 (1965).

E. Mellikov, J. Hiie, I. Karpenko, K. Puschkova,  
Y. Randur, M. Krunks, E. Veel, L. Turn

The Improvement of the Homogeneity of CdS Initial Powders  
for Producing Films by Vacuum Evaporation

Summary

Different methods were studied for homogenization of CdS powder to be used for producing basic films of CdS-Cu<sub>2</sub>S photo-electric cells.

It became evident that vacuum sublimation in the course of 4 hours at the temperature 700 °C guaranteed a material of conductance and photoluminescence that did not depend on the corresponding parameters of primary materials.

It was concluded that vacuum sublimation made it possible to purify primary materials of not-reacted components as well as of the additions of chlorine and oxygen.



УДК 621.315.592:546.28

Э.Я.Мелликов

МЕХАНИЗМ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОРОШКА CdS В  
ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ПЛАВНЯХ

Работ по изучению рекристаллизации порошков CdS в галогенидных плавнях довольно много [1-8]. Изучены кинетика рекристаллизации [2, 4-8] и механизм рекристаллизации [1, 3]. Показано, что в полученные рекристаллизационные порошки срачивается галоидный донор из плавня [II]. Более совершенные и свободные от галоидных доноров кристаллические порошки можно получить, используя в качестве плавня полисульфиды щелочных металлов [9-10]. Настоящая работа имеет цель изучения механизма рекристаллизации порошков CdS в зависимости от количества полисульфидного плавня ( $\text{Na}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_5$ ,  $\text{K}_2\text{S}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_5$ ,  $\text{K}_2\text{S}_6$ ).

Аппаратура и методика эксперимента

Исходными основными материалами служили разные партии дезоксидированного и дехлорированного лимнофорного сульфида кадмия [13, 19]. Полисульфиды натрия и калия синтезировались, исходя из соответствующего моносulfида и серы по [14]. Ампулы для рекристаллизации перед заполнением травились в смеси концентрированных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HF}$  (1:1), промывались бидистиллированной водой и прокаливались в кислородно-пропановом пламени до белого каления. Заполненные ампулы отпаивались под вакуумом  $10^{-4}$  тор. Рекристаллизация проводилась в закрытых кварцевых ампулах навесками CdS по 30 грамм при температурах 400-850 °C с продолжительностью от 1 до 15 часов. Рекристаллизованный сульфид кадмия отделялся от плавня по методике, описанной в [15].

Для полученных материалов измерялись удельная поверхность методом воздухопроницаемости [16] при разных давлениях предварительного прессования порошка от 0 до  $25 \text{ кг/см}^2$ , гранулометрический состав седиментометрически, методом непрерывного взвешивания осадка [17]. Электропроводность материалов измерялась методом порошкового столбика. Измерение люминесцентных характеристик проводилось Н.Ряндур по методике [18] при температуре кипения жидкого азота. Рентгеноструктурный анализ проводился на установке УРС-50 ИМ. Морфология зерен исследовалась на сканирующих электронных микроскопах JS M-2 и JS M-У3.

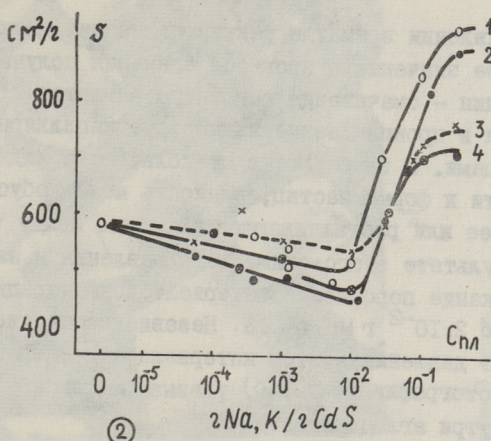
### Результаты и их обсуждение

На фиг. 1 представлены зависимости удельной поверхности порошков  $\text{CdS}$ , полученных рекристаллизацией в  $\text{Na}_2\text{S}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_5$ , от концентрации плавня. На основе представленных на фиг. 1 данных и микрофотоснимков (фиг. 3) весь диапазон содержания плавня можно разделить на два участка. С изменением природы полисульфидного плавня и температуры рекристаллизации концентрационные границы этих участков изменятся.

Первая область, простирающаяся от нуля до  $2 \cdot 10^{-2} \text{ г Na/г CdS}$ , характеризуется спекающим действием и разделяется по механизму спекания на две части. При концентрациях плавня до  $2 \cdot 10^{-4} \text{ г Na/г CdS}$ , когда плавень в паровой фазе, происходит твердофазное спекание основного вещества. Процессы твердофазного спекания достаточно подробно изучены для металлических и керамических систем [20, 21] и показано, что в области высоких температур, когда диффузионная подвижность атомов и упругость паров достаточно велики, спекание порошков обусловлено лишь кривизной поверхности приконтактной перешейки. Микроскопические исследования дают основание утверждать, что конкретным молекулярным механизмом спекания порошка  $\text{CdS}$  является механизм переноса веществ через газовую фазу.

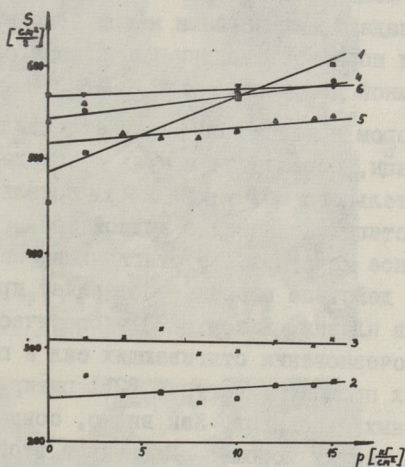
В этом участке концентрации плавня скорость переноса массы мала и спекание слабое. Подтверждением этого служит наблюдаемая на фиг. 2 сильная зависимость удельной поверх-





Фиг. 1. Зависимость удельной поверхности порошка от концентрации плавня:

- |                               |                              |
|-------------------------------|------------------------------|
| 1 - $\text{Na}_2\text{S}_4$ , | 3 - $\text{K}_2\text{S}_6$ , |
| 2 - $\text{Na}_2\text{S}_5$ , | 4 - $\text{K}_2\text{S}_4$ . |



Фиг. 2. Зависимость удельной поверхности от давления предварительного уплотнения порошка. Концентрация плавня

- |                            |                            |
|----------------------------|----------------------------|
| 1 - 0;                     | 4 - $2,23 \cdot 10^{-2}$ ; |
| 2 - $1,17 \cdot 10^{-3}$ ; | 5 - $1 \cdot 10^{-1}$ ;    |
| 3 - $2,3 \cdot 10^{-3}$ ;  | 6 - $2,16 \cdot 10^{-1}$ . |

ности порошка от давления на образец. В процессе рекристаллизации материал сохраняет свою агломератную структуру, происходит только некоторый рост первичных кристаллов внутри агломератов от 2-3 мкм исходного материала до 3-5 мкм у рекристаллизованного порошка (фиг. 3а).

При появлении в ампуле рекристаллизации жидкой фазы плавня особое значение в процессе спекания получают капиллярные явления — смачивание основного вещества жидкой фазой плавня и проникновение жидкости в капиллярные щели между частицами. В зависимости от количества жидкой фазы, смачиваемости и формы частиц, жидкость может обуславливать или сжимающее или расталкивающее давление между частицами [21]. В результате этого сжимающего давления и наблюдается сильное спекание порошков в интервале концентрации плавня от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  г Nd/г CdS. Независимость удельной поверхности от давления в этом интервале концентраций (фиг. 2) и микрофотографии (фиг. 3, б) указывают также на сильное спекание внутри агломератов.

Размеры первичных кристаллов увеличиваются до 5–10 мкм при относительном постоянстве размеров агломератов. Сохраняются границы между отдельными зернами в агломерате, но они уже не совпадают с границами между исходными зернами. Микрофотографии порошков типичны для случая спекания по механизму объемной диффузии.

При некотором критическом количестве жидкости сила, сжимающая частицы, обращается в нуль и при дальнейшем увеличении относительного объема жидкости появляется сила, отталкивающая частицы. Количество жидкой фазы, при котором происходит полное исчезновение стягивающих сил наблюдается диспергирующее действие плавня, составляет примерно 8 объемных процентов плавня. Лыков [23] теоретически оценил концентрацию исчезновения стягивающих сил и получил величину 4 объемных процента. Гегузин [21] цитирует величину больше 5 объемных процентов. Как видно, совпадение наших и литературных данных хорошее. Плавень в этой области концентрации способен диспергировать агломераты исходного материала (2–3 мм) до размеров первичных частиц (2–3 мкм) (см. фиг. 2 и 3). Рост одних кристаллов в этой области концентрации плавня происходит за счет других переносом вещества через жидкую фазу.

Главным требованием для наблюдения диспергирующего действия плавня является хорошая смачиваемость основного вещества плавнем. В системах с хорошей смачиваемостью удельная свободная межфазная энергия границы раздела твердой фазы со



а)



б)



в)

Фиг. 3. Порошок CdS, прокаленный при 750° С в течение 3 часов  
(плавень  $\text{Na}_2\text{S}_5$ ).

- а)  $[\text{Na}] = 0$  (Увеличение 200 х);  
 б)  $[\text{Na}] = 2,8 \cdot 10^{-3}$  г Na / г CdS (Увеличение 200 х);  
 в)  $[\text{Na}] = 2,2 \cdot 10^{-1}$  г Na / г CdS (Увеличение 2000 х).

средой ( $\sigma_{L-s}$ ) должна составлять менее половины средней энергии межзеренной границы ( $\sigma_{gb}$ ). Как показывают представленные результаты, эти критерии выполняются (наблюдается диспергирующее действие) для всех полисульфидных плавней. Степень диспергирования твердой фазы с жидкостью связывает с растворимостью жидкой фазы в твердой [24] и кинетическими эффектами распределения жидкой фазы [25]. Удельная поверхность не зависит от прилагаемого к образцу давления в этой области концентраций (фиг. 2), что указывает на отсутствие спекшихся агломератов.

Параллельно изменению механизмов роста и спекания в зависимости от концентрации плавня изменяется и морфология кристаллов. Порошки, полученные в области концентраций плавня, где доминирует спекающее действие плавня, имеют сильно выраженную агломератную структуру, причем форма кристаллов в агломерате сферическая или овальная (фиг. 3, б). Кристаллы, полученные при диспергирующем действии полисульфидных плавней, многогранники, в основном гексагональные пирамиды и призмы (фиг. 3, в).

Порошки, полученные при концентрациях плавня, где доминирует его спекающее действие неоднородные как по гранулометрическому составу, так и по электрическим и оптическим свойствам. На фиг. 4, а видно неравномерное распределение катодолюминесценции



а)

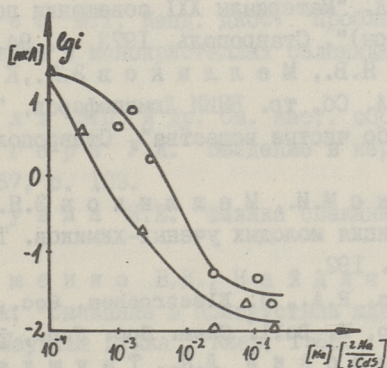


б)

Фиг. 4. Распределение катодолюминесценции порошков, прокаленных при  $750^{\circ}\text{C}$ . (плавень  $\text{Na}_2\text{S}_4$ )  
 а)  $[\text{Nd}] = 0$  (Увеличение 100 х);  
 б)  $[\text{Nd}] = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ г Na/г CdS}$ . (Увеличение 100 х).

долюминесценции порошка из этой области концентрации плавня. В то время порошки, полученные при диспергирующем действии плавня, обладают равномерным распределением катодолюминесценции (фиг. 4, б).

Электропроводность материалов уменьшается при повышении концентрации плавня (фиг. 5).



Фиг. 5. Зависимость электропроводности от концентрации и природы полисульфидного плавня.

Фотолюминесценция материалов характеризовалась интенсивностью краевого и т.н. SA-излучения. С увеличением концентрации плавня интенсивность SA-полосы уменьшается, а интенсивность краевого излучения остается постоянной. Закономерности электропроводности и люминесценции можно объяснить растворением натрия в подрешетке кадмия и связыванием в ассоциат  $(Na_{Cd}Cl_s)^x$  хлоридных доноров, имеющих в исходном материале.

### Выводы

1. Механизм рекристаллизации, морфология кристаллов и гомогенность легирования определяются наличием и концентрацией жидкой фазы плавня в системе.

2. При рекристаллизации в открытой системе механизм рекристаллизации не является однозначным, а изменяется с концентрацией плавня.

## Л и т е р а т у р а

1. Te Velde, T.S., van. Helde n, G.W.M.T. Philips techn. rev., 29, 238 (1968).
2. Х и й е Я.В., М е л л и к о в Э.Я., К р у н к с М.И. "Материалы XXI совещания по люминесценции (кристаллофосфоры)". Ставрополь, 1973, с. 93.
3. Х и й е Я.В., М е л л и к о в Э.Я., К р у н к с М.И., В а р в а с Ю.А. "Материалы XXI совещания по люминесценции (кристаллофосфоры)". Ставрополь, 1973, с. 94.
4. Х и й е Я.В., М е л л и к о в Э.Я., К р у н к с М.И., В а р в а с Ю.А. Сб. тр. ВНИИ Люминофоров, "Люминесцентные материалы и особо чистые вещества", Ставрополь, 1974, вып. II, с. 87.
5. К р у н к с М.И., М е л л и к о в Э.Я. "I республиканская конференция молодых ученых-химиков. Тезисы докладов", Таллин, 1975, с. 192.
6. B r o w n, R.A., J. Electrochem. Soc., 118, 937(1971).
7. O t o s h o, Y. Bull. Chem. Soc. Jap., 32, 804 (1959).
8. М а р к о в с к и й Л.Я., Т а у ш к а н о в а Л.Б., Г л а д к о в а В.Ф., К о н д р а ш е в Ю.Д. Ж.П.Х., 46, 1430 (1972).
9. З а п л е ш к о Н.Н., П и в н е в а С.П., П о д к о л з и н а Т.М. Сб. тр. ВНИИ Люминофоров, "Люминесцентные материалы и особо чистые вещества", 1971, вып. 6, 42.
10. М е л л и к о в Э.Я., К ю л а Х.Ф. "I республиканская конференция молодых ученых-химиков. Тезисы докладов", Таллин, 1975, с. 198.
11. М е л л и к о в Э.Я., Т е р а с А.О. "I республиканская конференция молодых ученых-химиков. Тезисы докладов", Таллин, 1975, с. 199.
12. М е л л и к о в Э.Я., Х и й е Я.В., К о к к Х.Ю. "III всесоюзная конференция по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. Тезисы докладов". М., 1975, с. III.
13. В е е л ь Э.П., К р у н к с М.И., М е л л и к о в Э.Я. "VI межотраслевая конференция молодых ученых и специалистов. Тезисы докладов", М., 1976.

14. Мелликов Э.Я. "УІ межотраслевая конференция молодых ученых и специалистов. Тезисы докладов". М., 1976, с. 52.

15. Варвас Ю.А., Хийе Я.В., Мелликов Э.Я. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та" № 279 А, 43 (1969).

16. Товаров В.В. Заводск. лаборат., 14, 68 (1948).

17. Григоров О.Н. и др. "Руководство к практическим работам по коллоидной химии". "Химия", М.-Л., 1964, с. 13.

18. Ныгес М.Т. Канд. дисс. "Проблемы термодинамики точечных дефектов в монокристаллах селенида цинка", Таллин, 1975.

19. Веель Э.П. и др. См. наст. сборник, с. 87.

20. Кингери У.А. "Введение в керамику". "Стройиздат", М., 1967, с. 139.

21. Гегузин Я.Е. "Физика спекания". "Наука", М., 1967, с. 130.

22. Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. "Спекание в присутствии жидкой металлической фазы". "Наукова Думка", Киев, 1968.

23. Лыков А.В. "Явление переноса в капиллярно-пористых телах", М., 1954.

24. Савицкий А.П., Сб. "Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел". "Наукова Думка", Киев, 1972, 201.

25. Шукин Е.А., Горюнов Ю.В., Перцов Н.В., Перцов А.В., Сб. "Адгезия расплавов", "Наукова Думка", Киев, 1974, с. 15.

The Recrystallization Mechanism of CdS Powder  
in Polysulphide Fluxes

Summary

The morphology of the crystals and the recrystallization mechanism of the CdS powder was studied depending on the concentration of the polysulphidic fluxes ( $\text{Na}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_5$ ,  $\text{K}_2\text{S}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_6$ ).

It was shown that flux depending on the concentration may have a sintering or a dispersing effect on the primary material during the recrystallization.



УДК 548.53:(621.3.032.35:546.48\*221)

М.И.Крункс, Э.Я.Мелликов,  
Я.В.Хийе, Э.П.Веель

### СИНТЕЗ МОНОЗЕРНИСТЫХ ПОРОШКОВ СУЛЬФОСЕЛЕНИДА КАДМИЯ

В фотопроводниковой технике перспективными являются структуры на основе "монозернистых слоев" (МЭС) [1]. Для изготовления МЭС необходимы узкодисперсные порошки с размерами зерен от 5 до 500 мкм, т.н. "монозернистые порошки". Показано [2-4], что такие порошки сульфида, селенида и сульфоселенида кадмия можно получить рекристаллизацией исходных порошков в изотермических и изохорных условиях в присутствии относительно больших количеств плавней. Рентгенодифракционным и микроскопическим анализом установлено, что отдельные зерна этих порошков являются монокристаллами.

Среди фоточувствительных материалов особый интерес представляют порошки на основе твердых растворов сульфоселенидов кадмия ввиду возможности управлять спектральным распределением фоточувствительности и увеличить быстродействие материала по сравнению с сульфидом кадмия.

В настоящей работе проведено изучение закономерностей образования узкодисперсных порошков твердых растворов сульфоселенидов кадмия и кинетики их рекристаллизации.

#### Методика эксперимента

Исходные порошки сульфида селенида кадмия (синтез из элементов) [5] со средним размером кристалла-зерна 20 мкм измельчались в яшмовой шаровой мельнице в течение 24 ча-

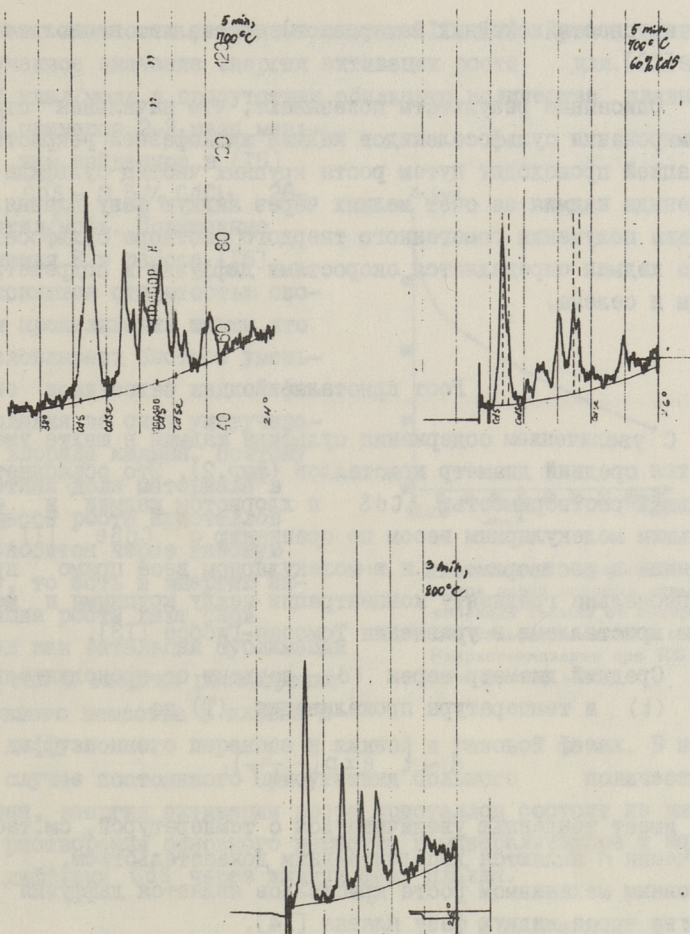
сов до среднего размера зерна около 10 мкм. В качестве минерализатора использовался хлористый кадмий марки "чда" при концентрации, достаточной для возникновения его диспергирующего действия и заполнения при температуре кристаллизации жидкой фазой плавня межзеренного пространства рекристаллизованного порошка [4, 6, 7]. При этом учитывалась диаграмма состояния "халькогенид кадмия-минерализатор".

Фазовый состав твердых растворов анализировался на установке УРС-50 ИМ методом Дебая-Шеррера. Удельная поверхность порошка измерялась методом воздухопроницаемости [8], а гранулометрический состав определялся седиментометрически [9].

#### Формирование порошкообразного твердого раствора сульфоселенида кадмия

Рекристаллизация сульфоселенидной смеси с содержанием сульфида кадмия в шихте от 0 до 100 мол. % проводилась в интервале температур от 600 до 1000 °С при продолжительности процесса от 3-х минут до 6-и часов.

На фиг. 1, а представлена дифрактограмма материала, прокаленного при 700 °С в течение 5 мин, исходные компоненты шихты (60 моль % CdS) не перемешивались. Проведенная термическая обработка недостаточна для формирования равновесного твердого раствора, причиной которого по-видимому является большое расстояние между фазами сульфида и селенида кадмия и лимитирующей стадией реакции является диффузия веществ через жидкую фазу плавня. Требуемое время для образования равновесного твердого раствора в данных условиях составляет около 10 мин. Тщательное перемешивание шихты перед прокаливанием (фиг. 1, б) при аналогичной обработке, устраняет линии, соответствующие исходным чистым компонентам. Однако линии на дифрактограмме имеют два максимума, которые например, для исходной смеси  $CdS_{0,5}Se_{0,5}$  соответствуют твердым растворам  $CdS_{0,4}Se_{0,6}$  и  $CdS_{0,6}Se_{0,4}$  (определено по зависимости параметра решетки от концентрации сульфида кадмия). При 800 °С для перемешанной шихты достаточно 3-минутного прогрева для образования равновес-



Фиг. 1. Дифрактограммы  $CdS_{0.6}Se_{0.4}-Cl$ . Шихта прокаливалась при  $700^{\circ}C$  в течение 5 мин (а), (б) и при  $800^{\circ}C$  в течение 3 мин (в). Шихта до прокаливания не перемешивалась (а) и перемешивалась (б), (в).

ного твердого раствора (фиг. I, в), что значительно меньше продолжительности процесса при отсутствии плавня, когда перенос вещества осуществляется через газовую фазу. В последнем случае время образования сульфоселенидов (при дан-

ной крупности исходных материалов) составляет несколько часов [10].

Описанные результаты показывают, что начальная стадия формирования сульфоселенидов кадмия жидкофазной рекристаллизацией происходит путем роста крупных частиц сульфида и селенида кадмия за счет мелких через жидкую фазу плавня. Кинетика получения гомогенного твердого раствора сульфоселенида кадмия определяется скоростями диффузии в подрешетках серы и селена.

### Рост кристаллов

С увеличением содержания сульфида кадмия в шихте уменьшается средний диаметр кристаллов (фиг.2). Это объясняется меньшей растворимостью  $CdS$  в хлористом кадмии и его меньшим молекулярным весом по сравнению с  $CdSe$  [11,12]. Разница в растворимости и в молекулярном весе прямо пропорциональна градиенту концентрации между крупными и мелкими кристаллами в уравнении Томсона-Гиббса [13].

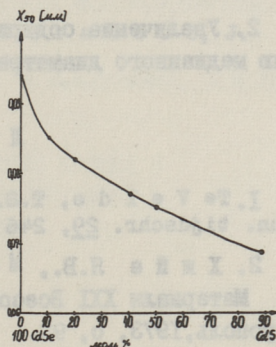
Средний диаметр зерен ( $d$ ) зависит от продолжительности ( $t$ ) и температуры прокаливания ( $T$ ) по

$$d \sim t^{1/n} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

$n$  имеет тенденцию увеличиваться с температурой, см.табл.1. Значения  $n$  являются дополнительным доказательством, что основным механизмом роста кристаллов является диффузия вещества через жидкую фазу плавня [14].

Энергия активации ( $E$ ) процесса роста в диапазоне температур от 600 до 1000 °C и при постоянной продолжительности прокаливания 180 мин. составляет для  $CdS$   $0,22 \pm 0,02$  эВ и для  $CdSe$   $0,20 \pm 0,02$  эВ. Приблизительно при температурах ниже 800 °C  $n = 3$ , т.е. объем зерна ( $V$ ) увеличивается постоянно с продолжительностью прокаливания  $\frac{dV}{dt} = const$ , получаем энергии активации для увеличения объема кристаллов  $CdS$   $0,60$  эВ (15,3 ккал/моль) и для  $CdSe$   $0,60$  эВ (13,9 ккал/моль). Эти значения примерно в 2-2,5 раза больше энтальпии растворения сульфида (3,8 ккал/моль) и селенида (4,6 ккал/моль) кадмия в хлориде кадмия, найденных по диаг-

раммам плавкости указанных систем [II, I2]. Кроме того полученное значение энергии активации роста для CdS 15,3 ккал/моль в присутствии обильного количества плавня 30 % примерно 2-3 раза меньше, чем найденное в [I5] для CdS - 0,5% CdCl<sub>2</sub> 26-47 ккал/моль. Повышенные значения E в работе [I5] объясняются открытостью системы прокаливании шихты, что обуславливает быстрое уменьшение количества жидкой фазы плавня за счет улетучивания хлорида кадмия. Поэтому заметная доля материала в процессе роста кристаллов переносится через газовую фазу, то есть в энергию активации роста дают свой вклад как энтальпия сублимации CdS, так и энергии растворения основного вещества в плавне и его диффузионного переноса в жидкой и газовой фазах. В нашем случае постоянного присутствия большого количества плавня, энергия активации роста кристаллов состоит из энергии растворения основного вещества в минерализаторе и энергии диффузии CdS через жидкую фазу плавня.



Фиг. 2. Зависимость медианного диаметра зерен порошка сульфоселенида кадмия от содержания сульфида кадмия в шихте. Рекристаллизация при 700 °С в течение 30 мин.

Т а б л и ц а I

Обратные величины показателя степени при продолжительности прокаливании

Основное вещество	Температура прокаливании, °С					
	650	700	750	800	850	1000
CdS	2,5±0,1	-	3,5±0,2	-	4,5±0,2	-
CdSO <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub>	-	3,3±0,2	-	3,0±0,2	-	4,0±0,2
CdSe	-	3,6±0,2	-	3,8±0,2	-	4,2±0,2

## В ы в о д ы

1. Жидкофазная рекристаллизация в течение 3 минут при температурах 800 °С и выше ведет к образованию равновесного твердого раствора  $CdS_xSe_{1-x}$ .

2. Увеличение содержания  $CdS$  в шихте ведет к уменьшению медианного диаметра зерен.

## Л и т е р а т у р а

1. Te V e l d e, T.S., H e l d e n, G.W.M.T. Philips techn. tijdschr. 29, 246 (1968).

2. Х и й е Я.В., М е л л и к о в Э.Я., К р у н к с М.И. Материалы XXI Всесоюзного совещания по люминесценции, Ставрополь, 1973, с. 93.

3. Х и й е Я.В., М е л л и к о в Э.Я., К р у н к с М.И., В а р в а с Ю.А. Там же, с. 94.

4. Х и й е Я.В., М е л л и к о в Э.Я., К р у н к с М.И., В а р в а с Ю.А. "Люминесцентные материалы и особочистые вещества. Тр. ВНИИ люминофоров", вып. II, Ставрополь, 1974, с.87.

5. Ш а у д о в Ю.Х., К о с т и н а Э.Н. Ж. физ. химии 42, 2049 (1968).

6. М е л л и к о в Э.Я., Х и й е Я.В., К р у н к с М.И., В а р в а с Ю.А. Порошковая металлургия. Тезисы докладов XII Всесоюзной научно-технической конференции по порошковой металлургии. ЛатИИТИ, Рига, 1975, с. 105.

7. В а р в а с Ю.А., Х и й е Я.В., М е л л и к о в Э.Я. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та," № 279 А, 43 (1969).

8. Т о в а р о в В.В. Заводск. лаборат. 14, 68 (1948).

9. Ф и г у р о в с к и й Н.А. Седиментометрический анализ, АН СССР, М.-Л., 1948.

10. С у т ы р и н Ю.Е., Ф е д о р о в а В.И. "Электрон. техника. Научно-техн. сб. Материалы", сер. I4, 5, (1970).

11. R e i s m a n, A., В e r k e n b l i t, M.J. J. Electrochem. Soc., 109, 1111 (1962).

12. К у л а к о в М.П., С о к о л о в с к а я Ж.Д. Изв. АН СССР, Неорган. мат., 7, 1444 (1971).

13. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. "Высшая школа". М., 1971, с. 249.

14. Нечипоренко Е.П., Слезов В.В., Сагалович Н.Е. Физика твердого тела, 14, 1469 (1972).

15. Такаунаги, С., Терамото, Ж. National Technical Report, 6, 127 (1960).

M. Krunk, E. Melikov, J. Hiie, E. Veel

Preparation of Monograin Powders of  $CdS_xSe_{1-x}$

Summary

Equilibrium solid solutions  $CdS_xSe_{1-x}$  are formed from CdS and CdSe powders with  $CdCl_2$  flux in closed quartz ampoules at firing temperatures higher than  $800^\circ C$  within 10 min. The average particle diameter  $d$  of recrystallized  $CdS_xSe_{1-x}$  powders increases exponentially with firing temperature ( $600-1000^\circ C$ ). The activation energy for volume growth is for CdS 14-16.5 and for CdSe 12.5-15.2 kcal.  $d$  diminishes with increasing  $x$ .





УДК 621.315.592:546.28

М.Э.Алтосаар, Я.В.Хийе

РОСТ КРУПНОЗЕРНИСТОГО СУЛЬФИДА КАДМИЯ В  
ПРИСУТСТВИИ ПОВЫШЕННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ  
ПЛАВНЯ ХЛОРИСТОГО КАДМИЯ

Введение

В работе [1] показана возможность получить изотермическим прокаливанием порошка CdS в присутствии определенных количеств плавня  $CdCl_2$  узкодисперсные порошки сульфида кадмия, состоящие из отдельных монокристаллов. Прокаливанием при  $700^\circ C$  в течение 3 часов достигается средний размер кристаллов до 100 мкм.

В настоящей работе проведено изучение возможности получения по методике [1] крупных зерен-монокристаллов CdS размером до 1 мм. Это представляет практический интерес для изготовления микрофоторезисторов и монокристаллических слоев [2], работающих в области видимого света и особенно рентгеновского и гамма-излучения.

Методика эксперимента

По сравнению с работой [1] увеличение размеров зерен достигалось значительным увеличением длительности прокаливания шихты до 170 час. Также изучалось влияние температуры прокаливания и отклонения состава шихты от стехиометрического в сторону избытка серы на кинетику роста кристаллов. С целью уточнения оптимальных концентраций плавня  $C_{Пл}$  и исследования влияния  $C_{Пл}$  на кинетику и механизм рекристаллизации, эксперименты проводились при различных соотношениях объемов

жидкой  $V_L$  и твердой  $V_S$  фаз. Отношение  $V_L/V_S$  изменялось в пределах от 0,44 до 1,2, принимая, что растворимость сульфида кадмия в хлориде кадмия составляет при 750 °C 0,43, 900 °C 0,57 и 1050 °C 0,7 мольных долей [3-5]. Количество добавленной серы соответствовало возникновению в ампуле давления ее паров 10 атм (в виде молекул  $S_2$ ) при температуре прокаливания.

Исходным порошком сульфида кадмия служил промышленный CdS марки осч, предварительно отожженный в вакууме при 720-730 °C в течение 4 часов с целью удаления избытка непрореагировавших компонентов [6]. Хлористый кадмий синтезировался из того же сульфида кадмия и особо чистой соляной кислоты. Сера имела марку осч I7-3.

Шихта весом 5 г CdS прокаливалась в запаянных при остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-4}$  торр кварцевых ампулах объемом по 5 см<sup>3</sup>. Во время прокаливания шихта перемешивалась посредством вращения ампул со скоростью 6 об./мин. Прокаленные ампулы охлаждались на воздухе на металлической подложке при комнатных условиях. Регулирование температуры осуществлялось потенциометром ПСП-08. Холодные концы платина/платина-родиевой термопары находились в термостате при 0 °C.

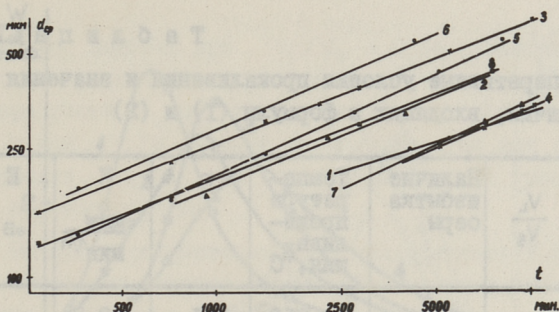
Гранулометрический состав отмытого порошка определялся ситовым анализом на ситах ГОСТ 3584-53 размером отверстий 0,1, 0,16, 0,2, 0,315, 0,4, 0,63 и 1 мм.

Средний размер зерен определялся как абсцисса точки на интегральной кривой распределения веса частиц по их размерам с ординатой 50 %.

Анализ всей навески шихты позволяет избежать ошибки, связанные со взятием средней пробы порошка. Сравнительно малый вес шихты и длительное прокаливание уменьшают влияние скорости нагревания и охлаждения ампул при исследовании скорости роста кристаллов.

### Результаты и их обсуждение

Подставляя экспериментальные данные по зависимости среднего размера микрокристаллов  $d_{cp}$  от температуры  $T$



Фиг. 1. Зависимость среднего диаметра микрокристаллов  $d_{cp}$  от продолжительности прокаливания  $t$ . Preparative условия прокаливания см. табл. 1.

и продолжительности прокаливания  $t$  (Фиг. I) в известную формулу

$$d = At^{1/n} \exp(-E/kT), \quad (I)$$

получаем для  $A$ ,  $n$  и энергии активации роста кристаллов  $E$  значения, приведенные в таблице I. Там же приведены и значения константы скорости роста кристаллов  $K$ , рассчитанные из уравнения

$$d = Kt^{1/n}. \quad (2)$$

Значения  $n$  находятся в интервале 2,3–3,1 и не имеют закономерного изменения с температурой и продолжительностью прокаливания, а также с изменениями парциального давления паров серы и соотношения количества жидкой и твердой фаз.

При 750 °C обратная величина показателя степени  $n$  при  $t$  в формуле (I) увеличивается от 2,3 до 3,1 с увеличением отношения  $V_L/V_S$  от 0,44 до 0,8 (таб. I), т.е. с увеличением расстояния между зернами CdS. Это показывает, что при больших количествах жидкой фазы плавня и относительно низких температурах прокаливания, стадией процесса, определяющей скорость роста, является объемная диффузия CdS.

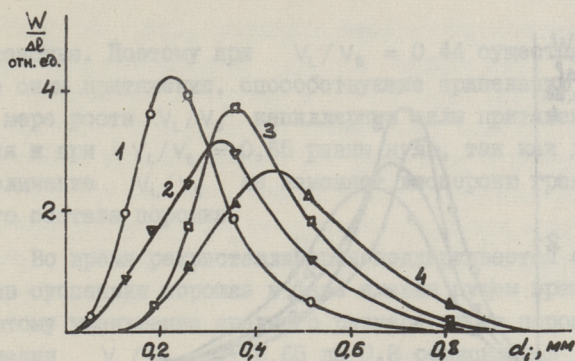
С увеличением продолжительности прокаливания шихты максимум на дифференциальной кривой гранулометрического состава смещается в сторону увеличения размеров зерен. Высота максимума при этом уменьшается, указывая на уменьшение общего числа перекристаллизуемых зерен (Фиг. 2).

Т а б л и ц а I

Препаративные условия прокаливания и значения величин, входящих в формулы (1) и (2)

Пор. № прямой на фиг. I	$\frac{V_L}{V_S}$	Наличие избытка серы	Темпе- ратура прока- лива- ния, °C	n	K	E эВ	A
					$\frac{\text{МКМ}}{\text{МИН}}^{1/n}$		
1	0,8	нет	750	3,1	18,5	$0,24_{\pm}$ $\pm 0,02$	257
2			900	2,9	17		191
3			1050	2,7	20,2		167
4	0,44	$P_{S_2} \approx$ 10 атм	750	2,5	8,2	$0,31_{\pm}$ $\pm 0,02$	278
5			900	2,86	11,4		244
6			1050	2,44	17,2		255
7	0,44	нет	750	2,3	6,0	$0,24_{\pm}$ $\pm 0,02$	90,5
8			900	2,9	18		200

При увеличении продолжительности прокаливания заметно удлиняется крупнозернистый "хвост" гранулометрического состава. Микроскопические исследования отдельных ситовых фракций показывают, что крупнозернистый "хвост" в основном образуется за счет спеченных частиц - агрегатов. Отсюда следует, что с увеличением продолжительности прокаливания к основному механизму укрупнения больших частиц посредством диффузионного массопереноса от мелких, все в большей степени накладывается процесс припекания кристаллов. В процессе припекания первоначальные границы раздела между зернами постепенно исчезают пока кристалл не становится монокристаллом, т.е. зерна коалесцируют в одно целое. В слу-



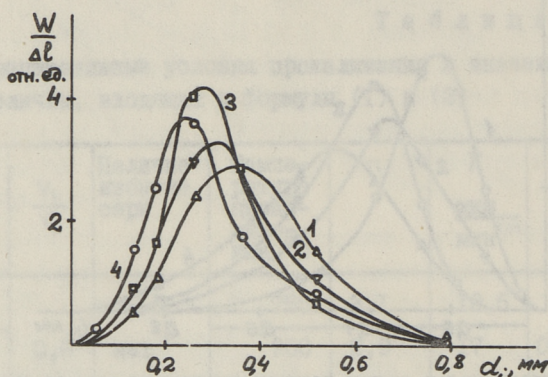
Фиг. 2. Дифференциальные кривые гранулометрического состава порошков, прокаленных при  $1050^{\circ}\text{C}$  и  $V_L/V_S = 0,8$  в течение: 1 - 24; 2 - 73; 3 - 94 ; 4 - 172 часа.

чае продолжающегося прокаливания шихты образованные кристаллы вновь участвуют в следующем процессе коагуляции с окружающими контактирующими зернами.

Энергия активации роста линейных размеров зерен, рассчитанная по формуле (I), составляет  $0,24 \pm 0,02$  эВ. Принимая приближенно, что  $n = 3$ , получаем, что энергия роста объема зерен составляет  $0,66-0,78$  эВ ( $15,2-18$  ккал/моль). Эти значения значительно превышают энергию растворения сульфида кадмия в хлориде кадмия  $3,8$  ккал/моль, найденную по диаграмме плавкости [3-5] и диффузионного переноса  $\text{CdS}$  в жидкой фазе плавня.

Увеличение скорости рекристаллизации сульфида кадмия в присутствии избытка серы указывает на возможность диссоциации  $\text{CdS}$  и образования комплексов в жидкой фазе плавня  $\text{CdCl}_2$ . По-видимому, эти процессы диссоциации и комплексообразования  $\text{CdS}$  в  $\text{CdCl}_2$  могут давать существенный вклад в энергию активации рекристаллизации.

С другой стороны микроскопические исследования показывают, что исследуемый процесс рекристаллизации не является чистой коалесценцией, т.е. диффузионным ростом крупных частиц за счет мелких; значительное количество частиц коагулируется, припекается. Поэтому энергия активации процесса рекристаллизации включает и энергию твердофазного спекания  $\text{CdS}$ .



Фиг. 3. Дифференциальные кривые гранулометрического состава порошков, прокаленных при  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 86 часов в присутствии избытка серы при отношениях  $V_L/V_S$  : 1 - 0,44; 2 - 0,65; 3 - 0,8; 4 - 1,2.

Увеличение объема жидкой фазы плавня относительно количества твердой фазы, т.е. увеличение отношения  $V_L/V_S$  приводит к уменьшению дисперсии гранулометрического состава и среднего размера зерен порошка (фиг. 3). Начиная со значения  $V_L/V_S = 0,65$  дисперсия гранулометрического состава существенно не уменьшается, но средний размер зерен продолжает падать.

Исследование препаратов под оптическим микроскопом показывает, что с уменьшением отношения  $V_L/V_S$  увеличивается доля спекшихся агрегатов, заполняющих в основном крупные фракции порошка.

Как известно, кристаллы  $\text{CdS}$  совершенной формы растут в плавне  $\text{CdCl}_2$ , присутствующего в количестве, близком для полного заполнения межзеренного пространства жидкой фазой плавня [1]. При выполнении этого условия зерна порошка свободно расположены в фазе плавня и не притягиваются друг к другу капиллярными силами жидкости, способствующими припеканию кристаллов и приспособления их по форме [7].

Экспериментально определенная пористость рекристаллизованного порошка лежит в пределах 0,33-0,4. Отсюда явно, что при малых значениях  $V_L/V_S$  около 0,3-0,4 едва хватает жидкой фазы для полного заполнения межзеренного про-

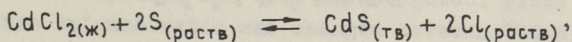
странства. Поэтому при  $V_L/V_S = 0,44$  существуют капиллярные силы притяжения, способствующие припеканию кристаллов. По мере роста  $V_L/V_S$  капиллярные силы притяжения уменьшаются и при  $V_L/V_S = 0,65$  равны нулю, так как дальнейшее увеличение  $V_L/V_S$  не изменяет дисперсию гранулометрического состава порошка.

Во время рекристаллизации поддерживается однородный состав суспензии порошка в фазе плавня путем вращения ампулы. Поэтому уменьшение среднего размера зерен порошка при увеличении  $V_L/V_S$  от 0,65 до 0,8 объясняется удлинением пути диффузионного переноса вещества между кристаллами.

За счет хорошей растворимости  $CdS$  в  $CdCl_2$  увеличение отношения  $V_L/V_S$  приводит к уменьшению выхода порошка. Таким образом, оптимальное отношение  $V_L/V_S$  лежит в пределах 0,6–0,8.

Ранее данных о влиянии избытка серы на скорость роста микрокристаллов сульфида кадмия в закрытых изотермических условиях в присутствии плавня хлористого кадмия не опубликовывалось.

Ускорение переноса  $CdS$  в присутствии избытка серы в рассматриваемой системе  $CdS_{(ТВ)} - (CdS - CdCl_2)_{(Ж)} - S_2(g)$  можно объяснить процессами химических транспортных реакций типа



протекающих в жидкой фазе плавня, если предполагать, что газообразные  $S_2$  и  $Cl_2$  в ней хорошо растворимы. Так как в условиях эксперимента твердая фаза  $CdS$  полностью покрыта жидкой фазой плавня, то роль газовой фазы в процессе переноса незначительна.

С другой стороны, увеличение скорости рекристаллизации сульфида кадмия в присутствии плавня  $CdCl_2$  и избытка серы по сравнению с отсутствием последнего косвенно указывает на диссоциацию  $CdS$  в жидкой фазе плавня.

Предполагая, что молекулы  $CdS$  и  $CdCl_2$  в жидкой фазе диссоциированы на ионы  $Cd^{2+}$ ,  $Cl^-$  и  $S^{2-}$ , получим, что коэффициент равновесия для диссоциации  $CdS$   $\mathcal{K}$  равен

$$\mathcal{K} = [Cd^{2+}][S^{2-}].$$

При стехиометрическом составе исходных  $CdS$  и  $CdCl_2$  концентрация ионов кадмия  $[Cd^{2+}]$  значительно превышает концентрацию ионов серы  $[S^{2-}]$  в растворе. Увеличение избытка серы в системе увеличивает концентрацию серосодержащих ингредиентов в растворе, что в свою очередь приводит к уменьшению концентрации ионов кадмия, так как при постоянной температуре константа равновесия  $K$  остается постоянной. Таким образом, при избытке серы концентрации ионов  $Cd^{2+}$  и  $S^{2-}$  уравниваются, что выражается в увеличении в растворе концентрации сульфида кадмия как целого и повышении скорости его переноса.

### Выводы

1. Проведено исследование кинетики и механизма изотермической рекристаллизации порошка  $CdS$  в присутствии обильного количества плавня  $CdCl_2$ , полностью заполняющего межзеренные поры.

2. Показано, что наряду с основным механизмом диффузионного роста крупных частиц за счет мелких, в заметной мере протекает и коагуляция (припекание) зерен, становящаяся существенным при больших продолжительностях прокаливания и отношениях объемов жидкой и твердой фаз 0,6 и ниже.

### Л и т е р а т у р а

1. Х и й е Я.В., М е л л и к о в Э.Я., К р у н к с М.И., В а р в а с Ю.А. В кн.:— "Люминесцентные материалы и особо чистые вещества". Тр. ВНИИ люминофоров", вып. II, Ставрополь, 1974, с. 87.

2. А л т о с а а р Ш.Э., В а л д н а В.Э., В а р в а с Ю.А., Х и й е Я.В. Тезисы докладов первой всесоюзной научно-технической конференции "Фотометрические измерения и их метрологическое обеспечение", М., 1974, с. 9.

3. И з в е к о в В.Н., С ы с о е в Л.А., О б у х о в с к и й Я.А., Б и р м а н Б.И. Сб. "Рост кристаллов", изд-во "Наука", М., 6, II6 (1965).

4. А н д р е е в Ю.В., Л о г и н о в а М.В., Ж. не-  
орган. химии, 15, 3377 (1970).



5. Кулаков М.П., Соколовская Ж.Д.  
Изв. АН СССР. Неорган, мат., 7, 1444 (1971).

6. Хийе Я.В., Мелликов Э.Я., Бузма-  
кова И.М. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", № 323, 23  
(1972).

7. Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лаври-  
ненко И.А. Спекание в присутствии жидкой металлической  
фазы. "Наукова Думка", Киев, 1968.

M. Altosaar, J. Hiie

Cadmium Sulphide Large Particles Growth  
in the Presence of Cadmium Chloride Flux

Summary

In order to optimize preparative conditions to obtain narrow-dispersion CdS powder in which every particle is a single crystal, the influence of  $\text{CdCl}_2$  flux concentration on the kinetics and mechanism of CdS powder recrystallization in closed ampoules has been investigated. Fluid and solid phases volumes ratio was changed between 1:0.83 and 1:2.3.

It became evident that the process of particle growth was not a pure coalescence (i.e. diffusion growth of large particles at the expense of small ones), but that a remarkable lot of particles coagulated. This process became significant when the volume of fluid flux was decreased.



УДК 621.315

К.В.Керм, М.В.Нирк, П.Э.Тынсберг

ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА ХИМИЧЕСКИ  
ПУЛЬВЕРИЗОВАННЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА  
ОТ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ

Методом пульверизации водного раствора компонентов реакции на нагретую подложку можно получить пленки сульфидов и селенидов тяжелых металлов [1, 2]. Этот метод, в частности, использован для получения фоточувствительных пленок сульфида и селенида кадмия [3]. Получение пленок при помощи пульверизации производится в атмосфере воздуха. Поэтому можно ожидать и образования различных продуктов окисления. Однако такие данные для пленок  $PbS$  в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы явилось изучение фазового химического состава пленок  $PbS$  от условий выращивания и его влияния на электрофизические свойства пленок.

Для получения пленок сульфида свинца использовались растворы  $PbCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Pb(CH_3COO)_2$  и  $N_2H_4CS$ . Температура подложки выбиралась в пределах 120–450 °С, концентрация раствора –  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  М, скорость распыления –  $5 \cdot 10^{-3}$ – $10^{-2}$  мл/см<sup>2</sup>.мин [4]. В качестве подложек использовались пластинки из стекла и кварца.

Для проведения фазового химического анализа разработана методика анализа, позволяющая определить в пленках  $PbS$  хлорид свинца, сульфат и основной сульфат свинца и сульфид свинца. В основу методики положено селективное растворение вышеуказанных фаз разными растворителями (вода, 1 М  $CH_3COOH + CH_3COONa$  и конц.  $HNO_3$ ). В отдельных фазах определяли свинец, хлорид-ион, сульфат-ион: свинец – комплексометрическим и полярографическим методами, хлорид – и сульфат-ион нефелометрическим методом. Экспериментально установлены на-

чальные температуры образования пленок PbS. При применении в качестве компонентов реакции этаната свинца с тиомочевинной пленка PbS образовалась при температуре 120–130 °С. При применении нитрата свинца пленка образовалась при температуре 150–160 °С, а при применении хлорида свинца – при 175–180 °С.

При образовании пленок реакционные компоненты, растворенные в воде, поступая на нагретую подложку, разлагаются, образуя термически более устойчивое соединение.

При перемешивании растворов хлорида свинца и тиомочевины в растворе образуется комплексная соль  $[Pb(N_2H_4CS)_2]Cl_2$ , которая разлагается при температуре 175 °С, образуя PbS.

Исследование химического состава пленок PbS показывает, что на состав пленок влияют:

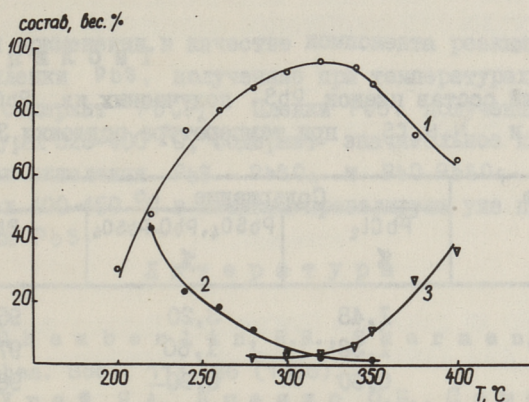
- 1) концентрация применяемых компонентов реакции;
- 2) температура подложки;
- 3) скорость распыления.

При низких температурах 120–200 °С пленки PbS содержат много неразлагающихся компонентов реакции.

При температурах подложки 250–350 °С оптимальной оказалась концентрация  $10^{-2}$  М, скорость распыления раствора 0,01 мл/см<sup>2</sup>.мин. При высоких концентрациях компонентов реакции ( $> 10^{-2}$  М) и высоких интенсивностях распыления ( $> 0,02$  мл/см<sup>2</sup>.мин) пленки получаются с плохой адгезией к подложке и с большим содержанием сквозных пор.

Применение в качестве компонентов реакции нитрата свинца или этаната свинца совместно с тиомочевинной позволяет получить при той же скорости распыления и концентрации компонентов реакции сравнительно чистые пленки PbS (содержание PbS в пленках 95–98 %) при более низких температурах (200–250 °С) чем при применении хлорида кадмия.

Фазовый анализ пленок PbS, полученных из хлорида свинца с тиомочевинной показывает, что при температурах  $< 280$  °С содержание  $PbCl_2$  в пленках PbS довольно значительное (фиг. I).



Фиг. 1. Состав пленок PbS, полученных из PbCl<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS в зависимости от температуры выращивания пленок.

1. содержание PbS в пленках;
2. содержание PbCl<sub>2</sub> в пленках;
3. содержание PbSO<sub>4</sub> и PbO·PbSO<sub>4</sub> в пленках.

Пленки PbS, содержащие 90–98 % основного компонента, получают в интервале температур 300–325 °C. Заметное окисление пленок PbS начинается при температурах > 325 °C. Пленки PbS, полученные при температуре 400 °C, содержат продукты окисления (PbSO<sub>4</sub>, PbO·PbSO<sub>4</sub>) 30–35 %, а при температуре 450 °C на подложке образовалась пленка, состоящая полностью из продуктов окисления PbS.

Содержание продуктов окисления в пленках PbS зависит в значительной степени от скорости распыления и концентрации раствора. Данные анализа приведены для скорости распыления 0,01 мл/см<sup>2</sup>.мин и концентрации раствора 10<sup>-2</sup> М, молярное соотношение компонентов реакции 1:1.

Кроме упомянутых технологических факторов на состав пленок PbS влияет и соотношение компонентов реакции в растворе. Фазовый анализ пленок показал, что пленки, полученные из раствора компонентов реакции Pb:S в соотношениях 1:2 и 1:3, окисляются сравнительно мало (табл. I).

Химический анализ пленок PbS показал, что избыток серы препятствует окислению пленок PbS. Но пленки PbS, полученные при избытке серы, имеют плохую адгезию к подложке.

Т а б л и ц а I

Фазовый состав пленок PbS, полученных из PbCl<sub>2</sub>  
и N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS при температуре подложки 320 °C

Соотношение Pb : S в растворе	Содержание		
	PbCl <sub>2</sub> %	PbSO <sub>4</sub> , PbO.PbSO <sub>4</sub> %	PbS %
I:I	I,48	3,20	95,3
I:2	I,38	I,60	97,0
I:3	0,60	0,90	98,4

Сравнив данные фазового химического анализа пленок PbS с данными анализа пленок CdS, полученных при таких же условиях [5] можно сказать, что окисление пленок PbS начинается при более низких температурах (280–300 °C).

Отсюда следует, что выбор условий выращивания пленок PbS имеет существенное значение на формирование состава и свойств пленок PbS (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Проводимость пленок PbS

Компоненты реакции	Температура под- ложки, °C	$\sigma$ ом <sup>-1</sup> .см <sup>-1</sup>
PbCl <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CS	280	6.10 <sup>-5</sup>
	320	2.10 <sup>-3</sup>
	350	5.10 <sup>-4</sup>
	400	1.10 <sup>-4</sup>
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CS	280	2.10 <sup>-3</sup>
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CS	280	8.10 <sup>-3</sup>

### З а к л ю ч е н и е

Фазовый состав пленок PbS, полученных методом пульверизации водного раствора компонентов реакции на нагретую подложку, зависит от условий выращивания (концентрация раствора, скорость распыления и температура подложки).

При применении в качестве компонента реакции хлорида свинца пленки  $PbS$ , полученные при температурах 180–300 °C, содержат  $PbCl_2$ . Пленки  $PbS$ , полученные при температурах 320–400 °C, содержат значительное количество продуктов окисления  $PbS - PbSO_4$  и  $PbO \cdot PbSO_4$ . При температурах 400–450 °C в пленках преобладают уже продукты окисления  $PbS$ .

### Л и т е р а т у р а

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

2. Угай Я.А., Яценко О.Б., Семенов В.Н., Авербах Е.М. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 9, 2055 (1973).

3. Варвас Ю.А., Керм К.В. Способ получения фоточувствительного материала. Авт.свид. СССР кл. G 03 с. I74, № 327434. Оpubл. в бюллетене № 5 от 1972 г.

4. Тынсберг П.Э., Нирк М.В., I Республиканская конференция молодых ученых-химиков, Таллин, 20–22 мая 1975 г. Тезисы докладов, с. I9I.

5. Керм К.В. – "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", № 323, 39 (1972).

K. Kerm, M. Nirk, P. Tõnsberg

#### The Dependence of the Phase Composition of Chemically Sprayed PbS Films on the Factors of Growth

#### Summary

The influence of the factors of technological processes on the phase composition of chemically sprayed PbS films has been studied by means of chemical analysis.

The studies have shown that the phase composition depend on the concentration of reagents, on the substrate temperature, on the speed of spray and on the content of spraying solution.

Chemical analyses have shown that the PbS films are sensitive to oxidation. Intensive oxidation of PbS films takes place at the temperature above 350 °C. The products of oxidation are  $PbSO_4$  and  $PbO \cdot PbSO_4$ .





УДК 548.53:(62I.3.032.35:546.48·22I)

Э.П.Веель, М.И.Крункс, Я.В.Хийе,  
Э.Я.Мелликов

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ В ПОРОШКАХ CdS

### Введение

Настоящая работа проведена с целью получить полупроводниковый фоточувствительный порошок сульфида кадмия, применяемый в СВЧ диапазоне в радиоинтроскопии [1]. Фотопроводящие мелкокристаллические материалы, полученные по известным работам [2, 3, 4], обладают неоднородностью по электропроводности [2] и плохой воспроизводимостью от партии к партии. Эти недостатки связаны с одной стороны с полузакрытостью системы прокаливания, что обуславливает улетучивание плавня хлористого кадмия и халькогена, а также с окислением CdS за счет присутствия воздуха, а с другой стороны - наличием сульфата кадмия, входящего в состав исходного легирующего сульфида кадмия.

В представленной работе изучено возникновение фоточувствительности в сульфиде кадмия при его активации в закрытой системе в зависимости от контролируемых количеств кислорода, серы и кадмия. Также рассмотрено влияние температуры прокаливания шихты на поглощение СВЧ энергии и на гранулометрический состав порошка CdS, так как операция прокаливания в значительной мере определяет кинетику диффузии вводимых добавок.

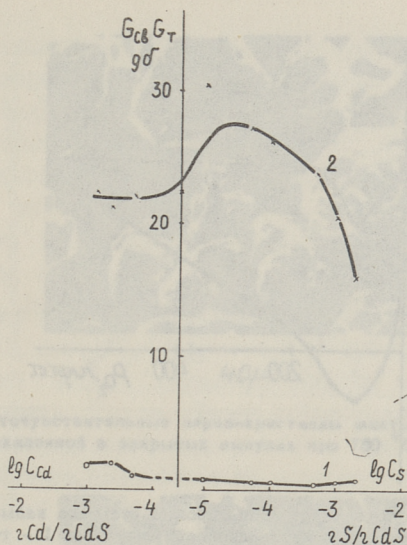
### Аппаратура и методика

Исходный легирующий CdS дезоксидировался в восстановительной атмосфере водорода для удаления летучих и кислородсодержащих примесей ( $H_2O$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) при темпера-

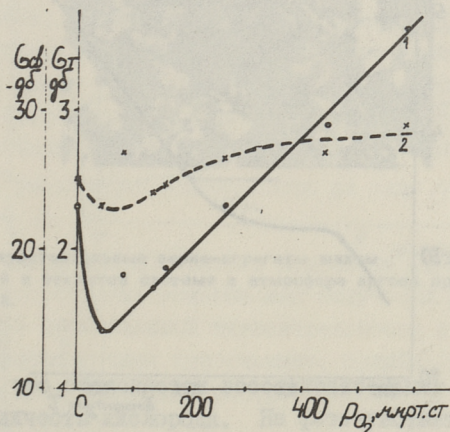
туре 650 °С. Примеси меди и хлора вносились в шихту в виде водного раствора двухлористой меди и хлористого кадмия. Шихта высушивалась при температуре 90 °С в течение 18 часов. Ампулы (объемом 70 см<sup>3</sup>) с шихтой откачивались до 10<sup>-4</sup> мм рт.ст. при температуре 100 °С и запаивались. Навески порошка сульфида кадмия по 60 г прокаливались в закрытых ампулах при температурах от 600 до 950 °С в течение 3-х часов с выгрузкой горячих ампул на холодную поверхность. Для выяснения влияния окружающей среды, в шихту добавлялась сера или металлический кадмий, или дозировался кислород от 42 до 600 мм рт.ст. при комнатной температуре. Прокаленная в присутствии серы или кислорода шихта CdS-Cu, Cl измельчалась и просеивалась через сито размером отверстия 60 мкм, отжигалась в атмосфере воздуха при температуре 380 °С в течение 3-х часов с последующим медленным охлаждением. Измерялись фотопроводимость при постоянном токе на слоях со связкой по методике [5] и поглощение сверхвысокочастотной энергии при освещенностях  $E = 30 \text{ лк (G}_T)$ ,  $E = 3 \cdot 10^4 \text{ лк (G}_{Cb})$  бесконтактным методом в миллиметровом диапазоне по [6]. Гранулометрический состав определялся седиментометрически [7].

### Результаты и их обсуждение

Дезоксидация и дехлорирование люминофорного сульфида кадмия в восстановительной среде водорода обуславливает избыток кадмия в кристаллах CdS по отношению к сульфиду кадмия, прокаленному в нейтральной среде [8]. Избыток кадмия в шихте увеличивает темновое поглощение СВЧ-энергии в порошке и его электропроводность. Фоточувствительность материала уменьшается, см. фиг. I. Добавки серы, напротив действию кадмия, увеличивают фоточувствительность и уменьшают темновую проводимость порошка (фиг. I). Увеличение фоточувствительности и уменьшение темновой проводимости порошка при увеличении количества добавок серы объясняется увеличением концентрации акцепторных центров чувствительности, например, ассоциатов двухзаряженных вакансий кадмия и хлора  $(V_{Cd}Cl_S)'$  [II].

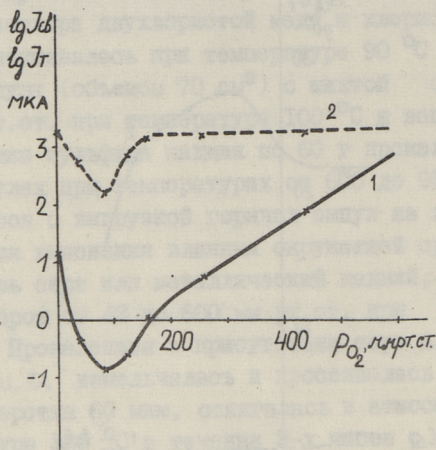


Фиг. 1. Зависимость поглощения СВЧ-энергии в порошке сульфида кадмия от избытка кадмия или серы в шихте: 1 -  $G_T$ ; 2 -  $G_{cb}$ .

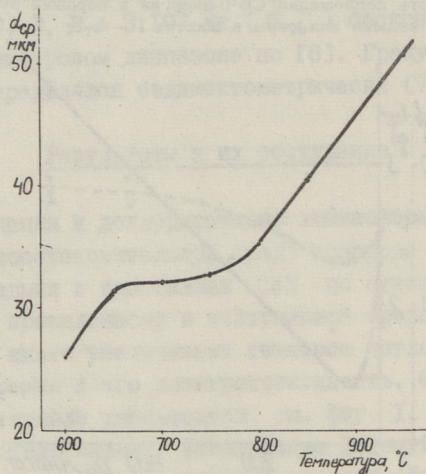


Фиг. 2. Зависимость поглощения СВЧ-энергии в порошке сульфида кадмия от начального давления кислорода в активационной ампуле: 1 -  $G_T$ ; 2 -  $G_{cb}$ .

Малые добавки кислорода в ампулы кристаллизации (до 87 мм рт.ст.) уменьшают темновой ток и  $G_T$ , что связано с образованием окиси кадмия, растворяющегося в  $CdS$  с образованием низкопроводящего окисульфида кадмия [9]. Даль-

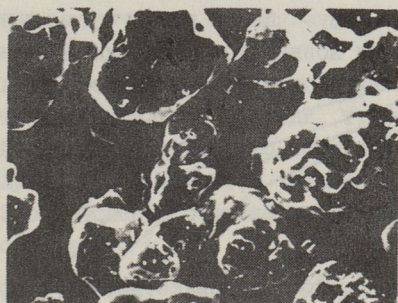


Фиг. 3. Зависимость тока через слой порошка сульфида кадмия от начального давления кислорода в активационной ампуле: 1 - темновой ток; 2 - световой ток.

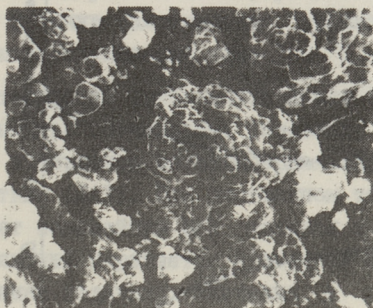


Фиг. 4. Зависимость среднего размера зерен порошкообразного сульфида кадмия от температуры прокаливания шихты.

нейшее увеличение количества кислорода вызывает резкое увеличение темнового тока и снижение кратности от  $1 \cdot 10^3$  при  $P_{O_2} = 87$  мм рт.ст. до 1-2 при  $P_{O_2} = 578$  мм рт.ст., а также увеличение  $G_T$ , (см. фиг. 2, 3), которое достига-

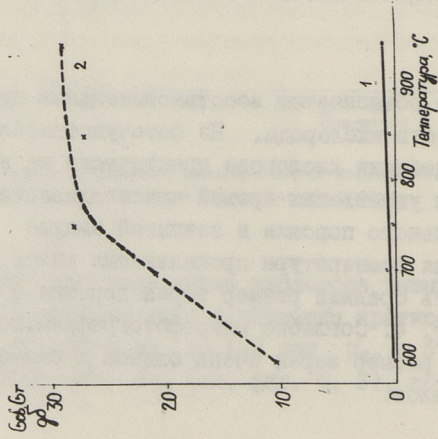


Фиг. 5. Фоточувствительные зерна-кристаллы шихты  $CdS-Cu, Cl, S$ , прокаленной в закрытых ампулах при  $750^{\circ}C$  в течение 3 часов.

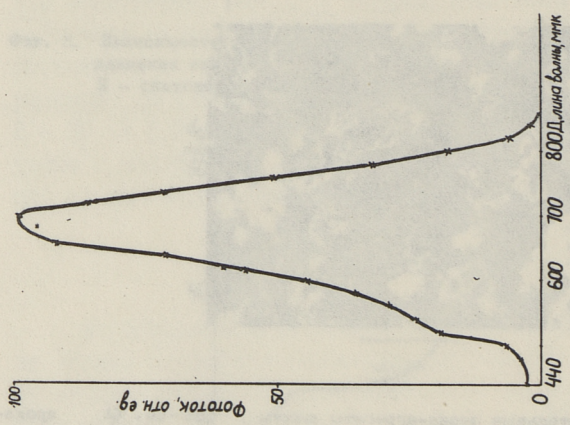


Фиг. 6. Фоточувствительные зерна-агрегаты шихты  $CdS-Cu, Cl$  прокаленной в открытой системе в атмосфере аргона при  $750^{\circ}C$  в течение 1 часа.

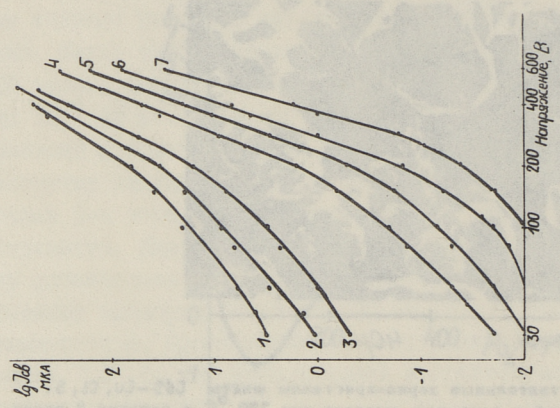
ет 3,6 дБ, что объясняется восстановительным действием больших количеств кислорода. На фоточувствительность порошка  $CdS$  добавки кислорода практически не влияют. Кроме возможности управления средой кристаллизации, синтез фоточувствительного порошка в закрытой ампуле позволяет путем изменения температуры прокаливания шихты от  $600$  до  $950^{\circ}C$  изменять средний размер зерен порошка в пределах  $30-50$  мкм, фиг. 4. Согласно микрофотографиям порошка, фиг. 5, указанный размер зерен очень близок к размерам первичных кристаллов.



Фиг. 7. Влияние температуры прокаливания CdS - Cu, Cl, S на поглощение СВЧ-энергии в порошке. Время прокаливания 3 часа.



Фиг. 8. Спектральное распределение фотопроводимости порошка сульфида кадмия.



Фиг. 9. Вольтамперная характеристика слоя фоточувствительного порошка при освещенности: 1 - 26000 лк; 2 - 7500 лк; 3 - 500 лк; 4 - 200 лк; 5 - 50 лк; 6 - 12,9 лк; 7 - 3,26 лк.

По седиментометрическим определениям порошки, полученные в закрытой ампуле при постоянной концентрации плавня, имеют больший средний размер первичных зерен и меньше мелкой малофоточувствительной фракции, т.е. обладают меньшей дисперсией гранулометрического состава, по сравнению с порошками, полученными в открытой системе при такой же температуре. Это положение отражается и на микрофотографиях порошков, ср. фиг. 5 и 6.

Большая фоточувствительность достигается при температуре 700 °С (фиг. 7).  $G_{cb} > 21$  дБ при среднем размере зерна 32 мкм  $\lambda_{max}$  находится при 700 нм (фиг. 8). Можно предполагать, что медленная рекристаллизация и малая скорость распределения меди в объеме кристаллов вследствие ее ограниченного содержания на поверхности [10] является причиной малой фоточувствительности порошка, полученного при температурах прокаливания ниже 700 °С.

Для характеристики фотоэлектрических свойств материалов, прокаленных при оптимальных условиях, 750 °С в течение 3-х часов, измерялись вольтамперная (ВАХ) и диксамперная характеристики (ДАХ). При постоянном токе световой ток в образцах имеет нелинейную ВАХ, которая в области средних и высоких напряжений выражается степенной функцией  $I = A \cdot U^\beta$ , где  $A$  постоянная величина. Значения  $\beta$  уменьшаются от 6 до 4 при увеличении освещенности на слое от 3,26 до  $10^3$ лк (фиг. 9).

Полученные закономерности позволяют выбирать оптимальные препаративные условия для получения фоточувствительного порошка определенной чувствительности и зернового состава, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к фотопроводящим материалам для их применения в приборах радиоинтроскопии [6].

## Л и т е р а т у р а

И. В а й н б е р г И.А., В а й н б е р г Э.И., П а в е л ь е в В.А. Авт. свид. СССР, № 240772, опубл. в бюллетене № 13, 1969.

2. П р о к а т о р Л.М. и др. Халькогениды, изд. "Наукова Думка", Киев, 1967, с. 108.

3. Орлов И.Н., Поручиков В.П. Электроника. Научно-технический сборник, I, 42 (1959).

4. Сутырин Ю.Е., Федорова В.И. Электрон. техника. Научно-техн. сб., материалы, сер. I4, 5, I40 (1970).

5. Варвас Ю.А., Хийе Я.В., Мелликов Э.Я. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", серия А, № 279, 43 (1969).

6. Технические условия на материалы "А-0" полупроводниковый фоточувствительный, ТУ 40 ЭССР 2-74.

7. Фигуровский Н.А. Седиментометрический анализ. АН СССР, 1948.

8. Креггер Ф. "Химия несовершенных кристаллов", "Мир", М., 1969, с.149.

9. Хийе Я.В., Мелликов Э.Я., Бузмакова И.М. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", № 323, 29 (1972).

10. Болтакс Б.И. "Диффузия в полупроводниках." М., 1961, с.143.

II. Гурвич А.М., Катомина Р.В. Физика и техника полупроводников. 5, I35I (1971).

E. Veel, M. Krunks, J. Hiie, E. Mellikov

The Influence of Firing Conditions on the Formation  
of Photosensitivity in CdS Powders

Summary

Photoconducting CdS powders have been produced by firing CdS - 0.05 % Cu ( $\text{CuCl}_2$ ), 0.1 % Cl ( $\text{CdCl}_2$ ) in closed ampoules with oxygen or sulphur or cadmium which has been added in different amounts. After firing the powders have been milled, sieved and heated in the air. It has been found that maximum photosensitivity can be received with added sulphur. Firing temperature must be higher than 700 °C. Powders produced in a closed system have increased primary particles and contain less fine fraction of low photosensitivity in comparison with powders synthesized in an open system.



УДК 537.311.33:546

Ю.А.Варвас, Л.И.Тырн

### ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ФОТОРЕЗИСТОРОВ

Параметры фоторезисторов определяются многими факторами, из них наиболее важными являются природа исходного материала, концентрация и тип легирующих примесей, режим термообработки. Для получения высокочувствительных фоторезисторов необходимо учитывать вариации всех перечисленных факторов. Объем эксперимента можно значительно сократить при надлежащей обработке экспериментальных данных. Одним из таких методов является составление многомерных графиков в координатах фотоэлектрический параметр - технологические факторы.

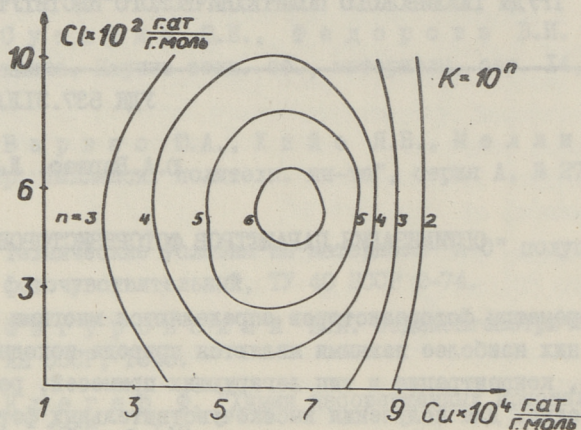
В настоящей работе излагаются результаты оптимизации технологических параметров при изготовлении фоторезисторов из прессованных и спеченных таблеток CdSe; Cu:Cl.

Расчеты на ЭВМ "Минск-32" выполняли в двух вариантах: зависимость фотоэлектрических параметров от концентрации легирующих примесей, а также от температуры и продолжительности сенсбилизации, в координатах параметр фоторезистора - два технологических фактора.

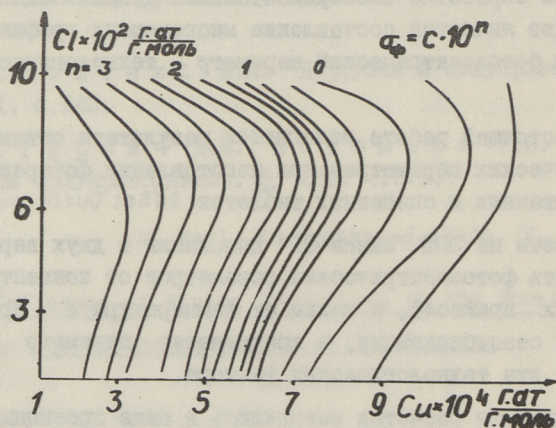
Результаты расчетов выводились в виде проекции изопараметрических кривых на плоскость технологических факторов, а также в виде цифровых данных средних, среднеквадратических отклонений и дисперсии между экспериментальными и расчетными значениями. В качестве фотоэлектрических параметров рассматривали фотопроводимость  $\sigma_{\phi}$  ( $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ , при 200 лккс) и кратность  $K (= \sigma_{\phi} / \sigma_{\tau})$ ,  $\sigma_{\tau}$  - темновая проводимость 30 с после выключения света).

Влияние концентрации активатора и ко-активатора (меди и хлора, соответственно) на фотоэлектрические параметры фо-

торезисторов приведено на фиг. 1.



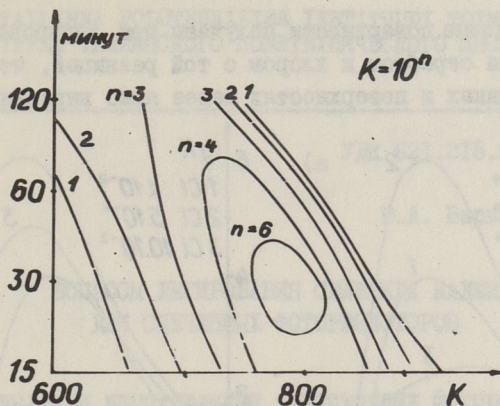
а)



б)

Фиг. 1. Зависимость  $K$  (а) и  $\sigma_{\phi}$  (б) от концентрации меди и хлора (сенсibilизация при 805 K в течение 30 мин).

Поверхность  $K = f(Cu, Cl)$  имеет максимум в области, которая разграничивается концентрациями меди  $3.5 \cdot 10^{-4} \dots 7 \cdot 10^{-4}$  и хлора  $2 \cdot 10^{-2} \dots 7 \cdot 10^{-2}$ . Поверхность  $\sigma_{\phi} = f(Cu, Cl)$  имеет два плато (при низких и высоких значениях активатора), а участок поверхности, соединяющий их, соответствует максимальным значениям  $K$ .



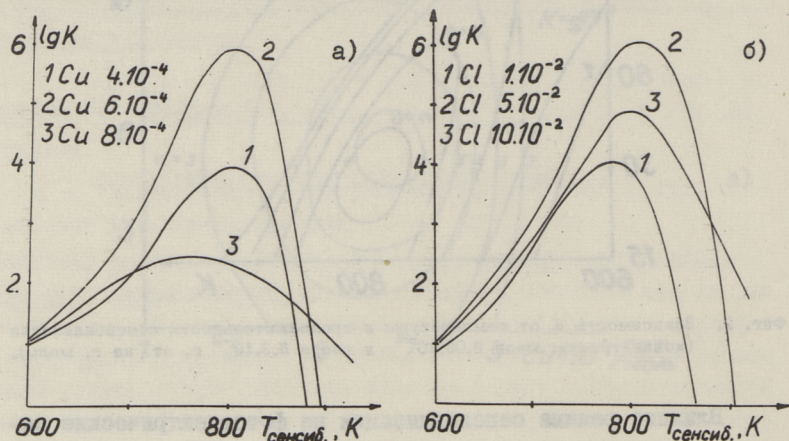
Фиг. 2. Зависимость  $K$  от температуры и продолжительности сенсibilизации (концентрация: меди  $6.05 \cdot 10^{-2}$  и хлора  $5.3 \cdot 10^{-2}$  г. ат. на г. моль).

Влияние режима сенсibilизации на фотоэлектрические параметры приведено на фиг. 2. Изо-параметрические кривые расположены под некоторым углом к оси времени и наклон поверхности увеличивается в высокотемпературной области. Максимум находится в области температур  $750 \dots 850$  К и продолжительности сенсibilизации  $15 \dots 45$  минут.

Участок поверхности  $K = f(T, t)$  сенсibil, характеризующий повышение  $K$ , называется "первым температурным интервалом"; а участок, где происходит понижение  $K$  - "вторым". При температурах ниже "первого интервала" прочность образцов чрезвычайно низка. "Второй интервал" граничит с высокотемпературным участком, где наблюдается низкое сопротивление (в несколько ом!) и практически отсутствует фоточувствительность.

Изменение концентрации легирующих компонентов смещает расположение поверхности и проекции его изо-параметрических кривых. Увеличение концентрации активатора (меди) приводит к расширению "второго температурного интервала" с обеих сторон; увеличение концентрации ко-активатора (хлора) смещает границы обоих температурных интервалов в сторону более высоких температур, см. фиг. 3, на которой представлены сечения (профили) поверхности, расположенной параллельно оси продолжительности сенсibilизации.

Аналогичные поверхности получены при легировании селенида кадмия серебром и хлором с той разницей, что пики на этих графиках и поверхностях менее ярко выражены.



Фиг. 3. Воздействие концентрации легирующих компонентов на температурные интервалы сенсibilизации. Вариация меди (а), хлора (б).

В результате проведенной работы оказывается возможным управление технологическим процессом создания фоточувствительных элементов на основе CdS и CdSe с целью достижения заданных параметров.

J. Varvas, L. Türn

### Optimization of the Parameters of the CdSe Photoresistors

#### Summary

The dependence of the qualities of the CdSe photoresistors on the technological factors has been elaborated by the method of smallest squares. Photoelectric parameters (multiplicity, photoconductivity etc.) depending on two technological parameters were obtained in three-dimensional diagrams. The results of calculation have been presented as projections of isoparametric curves either on the surface of the concentration of copper and chlorine or on the surface of the temperature and duration of sintering. Employing the diagrams it is possible to manufacture photoresistors with necessary qualities.

УДК 621.315.592:546.22\*48

Ю.А. Варвас, Л.И. Тюрн

### ВОПРОСЫ ЛЕГИРОВАНИЯ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ ДЛЯ СПЕЧЕННЫХ ФОТОРЕЗИСТОРОВ

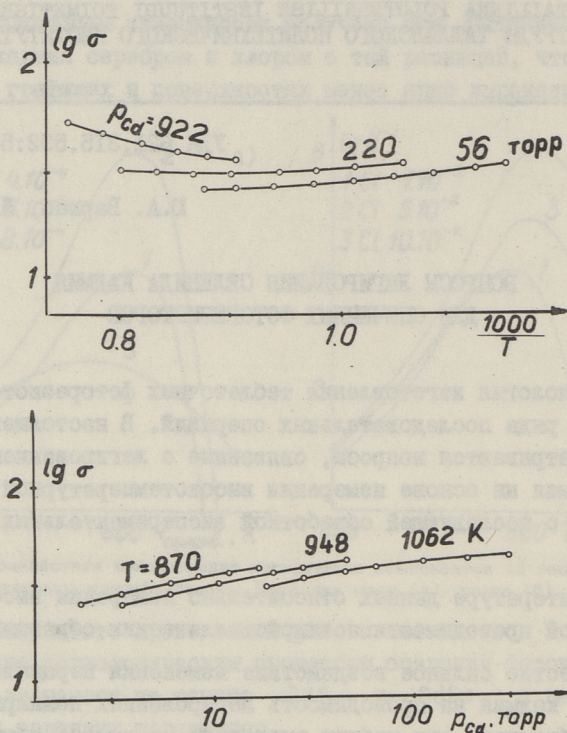
Технология изготовления таблеточных фоторезисторов состоит из ряда последовательных операций. В настоящей работе рассматриваются вопросы, связанные с легированием селенида кадмия на основе измерения высокотемпературной проводимости с последующей обработкой экспериментальных данных на ЭВМ.

В литературе данных относительно измерения высокотемпературной проводимости поликристаллических образцов нет.

Известно сильное воздействие изменения парциального давления кадмия на проводимость легированных поликристаллических образцов, эти работы выполнены по схеме: нагрев при определенном  $p_{Cd}$  закалка, нанесение электродов, замер, см. например [1]. Измерено высокотемпературное динамическое равновесие спеченных таблеток сульфида кадмия [2] и частичное равновесие — нагревание таблеточных образцов в атмосфере кислорода в интервале 150...500 К [3].

Методика эксперимента. Исходным материалом служил очищенный от кислородных соединений селенид кадмия как чистый, так и с примесью меди и хлора. Порошок спрессовали в таблетки  $\phi$  8x0,9 мм, которые отжигали в атмосфере селена для улучшения их механических свойств. Образцы помещали в двухзонную кварцевую ампулу, снабженную вольфрамовыми зондами, конструкция ампулы разработана в [4].

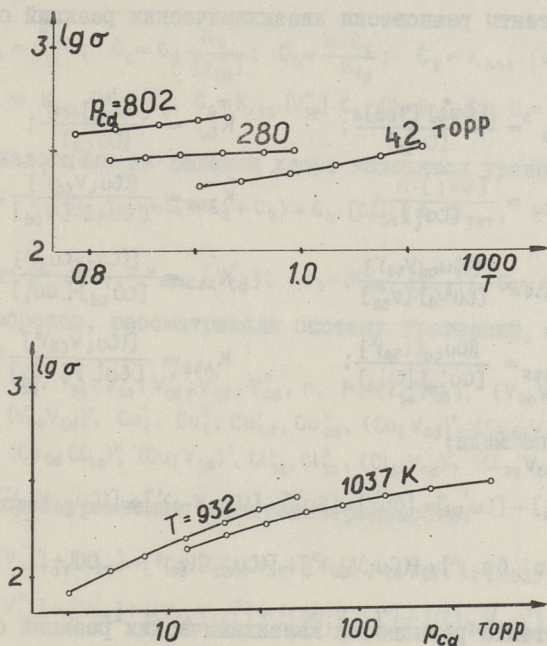
Измерения проводились в атмосфере кадмия. Сопротивление образца измеряли четырехзондовым методом при помощи микроамперметра Е1-12.



Фиг. 1. Высокотемпературная проводимость "нелегированного" селенида кадмия ( $Cu = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $Cl = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ): а) изобары, б) изотермы.

**Результаты эксперимента.** Продолжительность стабилизации сопротивления образца после резкого изменения давления кадмия в зависимости от температуры составляет 0,5...2,5 часов, что примерно 3-4 раза превышает постоянную времени, определенную в [5]. (Кстати - за это время, четырехкратное постоянного времени значение функции менее чем на 2% отличается от конечного значения, а воспроизводимость опыта  $\pm 5\%$ ). Результаты экспериментальных значений проводимостей приведены на фиг. 1 и 2.

Наклоны изотерм проводимостей малы ( $\gamma = 0,1 \dots 0,22$ ) и зависят как от температуры, так и от давления паров кадмия.



Фиг. 2. Высокотемпературная проводимость легированного селенида кадмия ( $Cu = 3,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $Cl = 1,10 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ): а) изобары, б) изотермы.

Наклоны изобар зависят от давления паров кадмия и температуры. В низкотемпературной области наклоны изобар не зависят от температуры или имеют небольшой отрицательный наклон. По мере повышения температуры наклоны увеличиваются и достигают значений  $\chi \approx 0,2 \dots 0,35$  эВ. для "нелегированного" материала, для легированного — остаются отрицательными.

Абсолютные значения проводимостей  $\sim 100 \frac{1}{\text{ом} \cdot \text{см}}$ , т.е. близки к соответствующим значениям для сильнолегированных монокристаллов из селенида кадмия [6].

По данным химического анализа в образцах установлено наличие меди и хлора. В связи с этим дополнительно к уравнениям, описывающим равновесие собственных дефектов, необходимо учитывать и уравнения, описывающие равновесие примесных дефектов.

Константы равновесия квазихимических реакций с участием меди:

$$\begin{aligned}
 K_D &= \frac{[Cu_i^{\bullet}] \cdot [V_{Cd}^{II}]}{[Cu'_{Cd}]}; & K_{Cu} &= \frac{[Cu'_{Cd}] \cdot h}{[Cu^x_{Cd}]}; \\
 K_{Cu} &= \frac{[Cu_i^{\bullet}] \cdot n}{[Cu^x_i]}; & K_{As5} &= \frac{[(Cu_i V_{Cd})']}{[Cu^x_i] \cdot [V_{Cd}^{II}]}; \\
 K_{As6} &= \frac{[(Cu_{Cd} V_{Se})']}{[Cu'_{Cd}] \cdot [V_{Se}^{II}]}; & K_{AsD} &= \frac{[(Cu_{Cd} Cu_i)^x]}{[Cu'_{Cd}] \cdot [Cu^x_i]}; \\
 K_{AsF} &= \frac{[(Cu_{Cd} Cl_{Se})^x]}{[Cu^x_{Cd}] \cdot [Cl^x_{Se}]}; & K_{AsB} &= \frac{[(Cu_i V_{Cd})^x]}{[Cu^x_i] \cdot [V_{Cd}^{II}]}
 \end{aligned}$$

и баланс по меди:

$$\begin{aligned}
 &[Cu^x_{Cd}] + [Cu'_{Cd}] + [Cu_i^{\bullet}] + [Cu^x_i] + [(Cu_i V_{Cd})'] + [(Cu_{Cd} V_{Se})'] + \\
 &+ 2 \cdot [(Cu_{Cd} Cu_i)^x] + [(Cu_i V_{Cd})^x] + [(Cu_{Cd} Cl_{Se})^x] = Cu_{\text{TOT}}.
 \end{aligned}$$

Константы равновесия квазихимических реакций с участием хлора:

$$\begin{aligned}
 K_{Cl} &= \frac{n \cdot [Cl^x_{Se}]}{[Cl^x_{Se}]}; & K_{As6} &= \frac{[(Cl_{Se} V_{Cd})']}{[Cl^x_{Se}] \cdot [V_{Cd}^{II}]}; \\
 K_{As7} &= \frac{[(Cl_{Se} V_{Cd})^x]}{[Cl^x_{Se}] \cdot [V_{Cd}^{II}]}; & K_{AsF} &= \frac{[(Cu_{Cd} Cl_{Se})^x]}{[Cu^x_{Cd}] \cdot [Cl^x_{Se}]}
 \end{aligned}$$

баланс по хлору:

$$[Cl^x_{Se}] + [Cl^x_{Se}] + [(Cl_{Se} V_{Cd})'] + [(Cl_{Se} V_{Cd})^x] + [(Cu_{Cd} Cl_{Se})^x] = Cl_{\text{TOT}}.$$

Для решения уравнения баланса по меди все концентрации выражаются соответствующими константами равновесия и концентрацией одного из дефектов, например,  $[Cu^x_{Cd}]$ , и выводится следующее уравнение:

$$[Cu^x_{Cd}] \cdot (1 + C_B + C_C + C_D + C_E + C_F + C_G) + C_K \cdot [Cu^x_{Cd}]^2 + C_H \cdot [Cu^x_{Cd}] = Cu_{\text{TOT}},$$



где

$$C_B = \frac{K_{Cu}}{h}; \quad C_C = C_B \frac{K_D}{[V_{Cd}^{II}]}; \quad C_D = \frac{n \cdot C_C}{K_{Cu}}; \quad C_E = K_{As5} \cdot [V_{Cd}^{II}] \cdot C_C;$$

$$C_F = K_{As8} \cdot [V_{Cd}^I] \cdot C_C; \quad C_G = K_{As6} \cdot [V_{Se}^{II}] \cdot C_B; \quad C_H = K_{As7} \cdot C_B; \quad C_K = K_{As9} \cdot C_B \cdot C_C.$$

Аналогично из баланса хлора выводятся уравнения:

$$[Cl_{Se}^-] \cdot (1 + C_1 + C_2 + C_3) + C_4 \cdot [Cl_{Se}^-] = Cl_{TOT},$$

где

$$C_1 = \frac{n}{K_{Cl}}; \quad C_2 = K_{As6} \cdot [V_{Cd}^{II}]; \quad C_3 = K_{As7} \cdot [V_{Cd}^I]; \quad C_4 = K_{As9} \cdot C_B.$$

Таким образом, рассматривали систему уравнений, содержащих дефекты

$$V_{Se}^x, V_{Se}^-, V_{Se}^{..}, V_{Cd}^x, V_{Cd}^-, V_{Cd}^{..}, n, h, (V_{Se}V_{Cd})^-, (V_{Se}V_{Cd})^x,$$

$$(V_{Se}V_{Cd})^+, Cu_i^x, Cu_i^-, Cu_{Cd}^x, Cu_{Cd}^-, (Cu_iV_{Cd})^-, (Cu_{Cd}V_{Se})^-,$$

$$(Cu_{Cd}Cl_{Se})^x, (Cu_iV_{Cd})^x, Cl_{Se}^-, Cl_{Se}^+, (Cl_{Se}V_{Cd})^-, (Cl_{Se}V_{Cd})^x,$$

для которой уравнение электронейтральности:

$$2 \cdot [V_{Se}^{..}] + [V_{Se}^-] + h + [(V_{Cd}V_{Se})^-] + [(Cu_{Cd}V_{Se})^-] + [Cu_i^+] + [Cl_{Se}^-] =$$

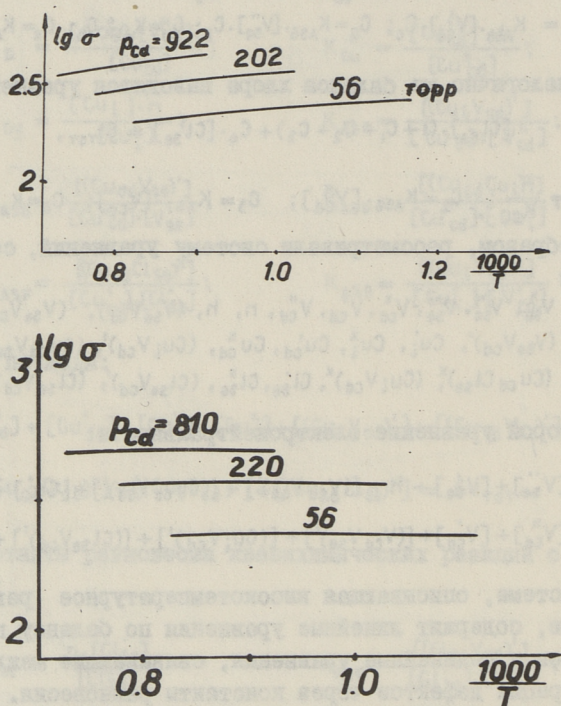
$$= 2 \cdot [V_{Cd}^{..}] + [V_{Cd}^-] + [(V_{Cd}V_{Se})^+] + [(Cu_iV_{Cd})^+] + [(Cl_{Se}V_{Cd})^+] + n + [Cu_{Cd}^-].$$

Система, описывающая высокотемпературное равновесие дефектов, содержит линейные уравнения по балансу примесей и зарядов и нелинейные уравнения, связывающие между собой концентрации дефектов через константы равновесия. Подобные системы уравнений решаются обычно методом подбора, предложенным А.М. Гурвичем [7]. В случае, когда доминируют лишь два дефекта – один положительно заряженный, другой отрицательно заряженный – система решается методом Бровуэра [8].

Поскольку наклоны изобар и изотермов указывают, что в данном случае имеются конкурирующие дефекты, то необходимо точное решение системы уравнений. Ввиду большого объема подобных вычислений расчеты выполнялись на ЭВМ "Минск-32". Для решения системы уравнений, описывающих высокотемпературное равновесие дефектов была составлена программа в ФОРТРАН'е [9].

Результаты расчетов и их обсуждение. Учитывая сходство экспериментальных данных наших поликристаллических образцов с известными данными для монокристаллов, рассматри-

вали наши образцы в первом приближении, с точки зрения дефектной структуры, как монокристаллические.

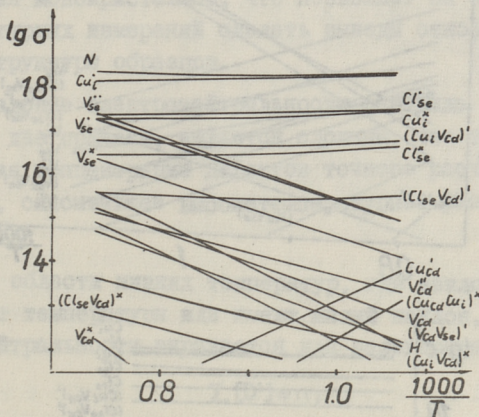
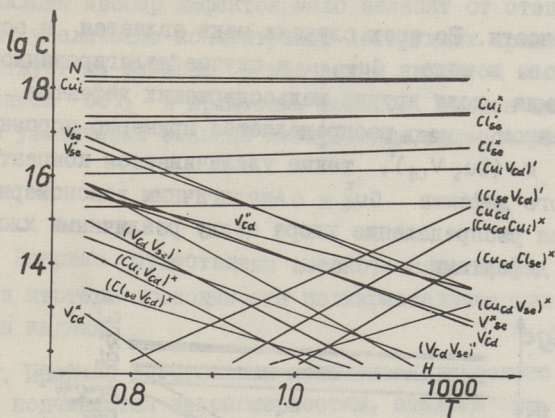


Фиг. 3. Расчетные значения высокотемпературной проводимости: а) "нелегированного", б) легированного селенида кадмия.

Была принята предложенная в [6] и [7] методика расчета предэкспонентных множителей констант равновесия и опубликованные в [6] значения энергий и их температурные зависимости, а для значений подвижностей приняты данные [10].

На фиг. 3 приведены значения изобар проводимостей, полученные расчетным путем. Согласие с экспериментальными данными хорошее. Изобары концентрации дефектов приведены на фиг. 4 и 5.

Из расчетов следует, что во всех случаях условие электронейтральности является сложным. В области, где наклоны

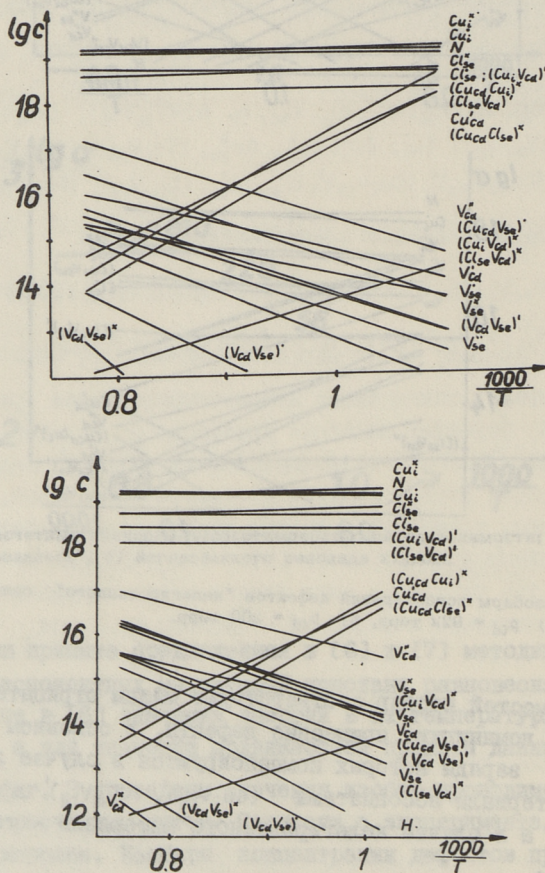


Фиг. 4. Изобары концентрации дефектов "нелегированного" селенида кадмия: а)  $P_{Cd} = 922$  торр, б)  $P_{Cd} = 200$  торр.

проводимостей изобар соответствует малым отрицательным значениям, доминируют примесные дефекты, в основном  $Cu_i$  и  $Cl_{Se}^{\cdot}$ , заряды которых компенсируются в случае легированного материала ассоциатами  $(Cu_i V_{Cd})'$ ,  $(Cl_{Se} V_{Cd})'$  и электронами, а в случае "нелегированного" материала - только электронами.

Места изменения знака наклонов изобар при повышении температуры соответствуют областям, где увеличивается вклад собственных дефектов  $V_{Se}^{..}$ ,  $V_{Se}^{\cdot}$ ,  $V_{Cd}^+$  в условие элект-

ронеutralности. Во всех случаях медь является в основном донором, т.е. в виде  $Cu_i^+$ , в случае "нелегированного" селенида кадмия доля других медьсодержащих дефектов низка. В легированном — медь распределяется примерно поровну между  $Cu_i^+$  и  $(Cu_i V_{Cd})^+$ , также увеличивается концентрация нейтрального дефекта  $Cu_i^x$ . Аналогичным закономерностям подчиняется распределение хлора между различными хлорсодержащими дефектами.



Фиг. 5. Изобары концентраций дефектов легированного селенида кадмия: а)  $P_{Cd} = 810$  торр, б)  $P_{Cd} = 220$  торр.

Наклоны изобар дефектов мало зависят от степени легирования: увеличение концентрации легирующих примесей мало воздействует на наклоны. Исключением являются ассоциаты между дефектом  $Cu'_{Cd}$  и примесным донором, наклон изобар которых при увеличении степени легирования сильно увеличивается.

## Выводы

1. Впервые осуществлены высокотемпературные измерения изобар и изотерм проводимости поликристаллических образцов селенида кадмия.

2. Процесс легирования поликристаллического селенида кадмия подчиняется закономерностям, аналогичным процессу легирования монокристаллов, что позволяет на основе высокотемпературных измерений сделать выводы относительно дефектной структуры образцов.

3. Условие электронейтральности селенида кадмия, содержащего две примеси, является сложным, что требует для определения концентрации дефектов точного расчета системы уравнений, описывающее высокотемпературное равновесие дефектов.

4. В области низких температур, где наклоны изобар не зависят от температуры или имеют малый наклон, условие электронейтральности выражается для нелегированного материала

$$\sum [D'] = n,$$

а для легированного

$$\sum [D'] = n + [(V_{Cd} D)'],$$

где  $D'$  — примесный донор ( $Cu'_i$  или  $Cl'_{Se}$ ).

5. В области высоких температур добавляются дефекты  $V_{Se}''$  и  $V'_{Se}$ , и условие электронейтральности выражается

$$2 \cdot [V_{Se}''] + [V'_{Se}] + \sum [D'] = n + [(V_{Cd} D)'].$$

6. Разработана программа расчета изотермических и изобарных зависимостей концентрации дефектов селенида кадмия со сложной дефектной структурой.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность М. Нирк за проведенные ею химические анализы, П. Китснику за

обсуждение программы вычислений и К.Лотт за помощь в обсуждении расчетов.

### Л и т е р а т у р а

1. В а р в а с Ю.А., А л т о с а а р Х.Я. — "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", № 279, 59 (1969).
2. А а р н а Х.А., Л а н г о в и ч А.В., К у к к П.Л. — "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", № 323, 45 (1972).
3. А а р н а Х.А., Ф р е й б е р г А.М., К у к к П.Л. — "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", № 323, 53 (1972).
4. Н и р к Т.Б., Н ы г е с М.Т. — "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", № 323, 65 (1972).
5. В а р в а с Ю.А., Н и р к Т.Б., К а л л а с т е Т.В. — "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", № 323, 71 (1972).
6. V a r v a s, J., N i r k, T. Phys. Stat. Sol. (a) 33, 75 (1976).
7. Г у р в и ч А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. "Высшая школа", М., 1971, с. 189.
8. В r o u w e r, G. Phil. Res. Repts. 9, 336 (1954).
9. Т ю р н Л.И., Л о т т К.П., К и в и У.М., В е е л ь Э.П. I Респ. конф. молодых ученых-химиков, 20-22 мая 1975, Тезисы докладов, Таллин, 1975, с. 193.
10. C a l l i s t e r, W.D., jr., V a r o t t o, C.F. S t e v e n s o n, D.A. J. Solid St. Chem. 5. 369 (1972).

Problems of Alloying Polycrystalline CdSe

Photoresistors

Summary

The conductivity of CdSe tablets at high temperatures has been measured. The possibility to describe the conductivity of the polycrystalline CdSe at high temperatures by means of the results obtained by handling monocrystals has been discovered.

In the case of alloyed Cu+Cl a complicated electro-neutrality appears. The copper accumulates mainly as  $Cu_i$ . The concentration of other impurities containing copper depends on the degree of alloying. The rise of the concentration of copper leads to the relative importance of the pairing (associate) ( $Cu_iV_{cd}$ ). A program has been elaborated and copper leads to the relative importance of the pairing the isobars and isotherms of the concentrations of impurities have been calculated. At low temperatures impurities prevail, at higher temperatures their own defects are added.





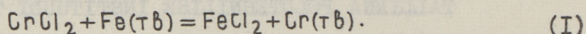
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ,  
ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ХРОМИРОВАНИИ ЖЕЛЕЗА ИЗ  
ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Простой и поэтому наиболее широко применяемый способ хромирования железа из твердых засыпок [1, 4, 8, 10, 12] осуществляется в среде водорода с применением в засыпке порошков феррохрома (около 50 % от массы смеси), окиси алюминия (48–49 %) и хлористого аммония (1–2 %). Показано [1, 4], что использование именно феррохрома, а не более дорогого хрома, обеспечивает получение повышенной концентрации хрома в поверхностном слое железа и увеличение толщины диффузионного слоя. Окись алюминия предотвращает спекание частиц порошкообразного феррохрома между собой и приваривание их к поверхности изделия. Процесс хромирования изделий проводят в контейнере, заполненном смесью порошков. При нагреве контейнера до температуры выше 450 °К хлористый аммоний разлагается с образованием аммиака и хлористого водорода, последний, взаимодействует с феррохромом и металлом изделия, образует галогениды хрома и железа, которые имеют высокую упругость пара при температурах хромирования. В результате взаимодействия металла изделия с газовой фазой, содержащей галогениды хрома, при температурах выше 1073 °К (обычно при 1220–1370 °К) образуется хромовое покрытие.

Литературные данные о процессах переноса хрома от феррохрома к поверхности железа через газовую фазу довольно разнообразны. Высказывают разные мнения о ходе процесса и о реакциях, происходящих при хромировании.

При газовом хромировании выделение хрома на поверхности железа может происходить за счет обменных реакций

типа

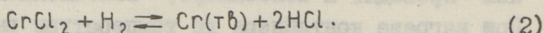


Реакция (I) рассматривается в монографии Г.Н.Дубинина [I] как основная реакция, путем которой происходит хромирование.

В разных работах предполагается, что переносчиком хрома от феррохрома к изделию кроме  $\text{CrCl}_2$  могут быть трихлорид хрома  $\text{CrCl}_3$  [2], летучесть которого больше летучести  $\text{CrCl}_2$ ; тетрахлорид хрома  $\text{CrCl}_4$  [3] и монохлорид хрома  $\text{CrCl}$  [7,9]. Известно, что при обычных температурах высший устойчивый хлорид хрома — трихлорид  $\text{CrCl}_3$ . В парах трихлорид в присутствии хлора образует тетрахлорид  $\text{CrCl}_4$  [16], очень неустойчивый в твердом состоянии при обычной температуре.

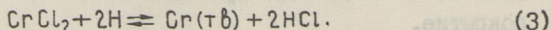
Если имеет место только обменная реакция (I), то масса образцов после хромирования должна или несколько уменьшиться или остаться практически без изменения. В действительности исследованиями было установлено, что масса образцов [5, 13] или губчатого железа [8, 12] после хромирования возрастает.

Кроме реакции обмена (I) выделение хрома из газовой фазы на поверхность изделия возможно путем восстановления хлоридов водородом.



Равновесие этой реакции изучалось опытным путем Вагнером [14]. Реакция (2) обсуждается в ряде работ [I, 15], как основная, объясняющая прирост массы образцов.

Н.Г. Ключников [5] объясняет поступление хрома без замещения железа восстановлением  $\text{CrCl}_2$  атомарным водородом, растворенным в поверхностном слое железа:

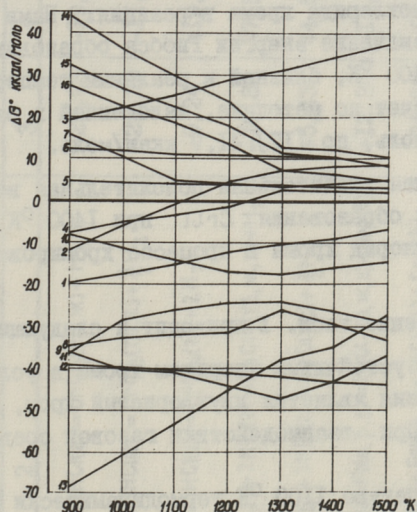


В работе [II] подтверждается атомарный тип хемосорбции водорода на железе, причем растворимость водорода в железе при атмосферном давлении доходит до  $8,77 \cdot 10^{-4} \%$ . Столь малые количества атомарного водорода не могут по реакции (3) обеспечить отмеченного в опытах [8, 12] прироста содержания хрома в изделиях.

Иной ход процесса хромирования предполагает В.А. Илларионов [6], представляя механизм переноса хрома реакциями самовосстановления – самоокисления, в результате перехода некоторого количества хлоридов хрома низкой валентности в соединения высшей валентности.

В настоящей работе сделана попытка проанализировать с помощью термодинамического расчета различные реакции и в то же время выяснить роль хлоридов различных валентных состояний, в процессе получения металлического диффузионного покрытия. Вычислены значения изменения стандартной свободной энергии реакций ( $\Delta G_T^\circ$ ). В расчетах учтены температуры фазовых превращений хлоридов хрома и железа но, не принято в расчет растворение хрома в железе. Результаты расчета  $\Delta G_T^\circ$  реакций сведены в табл. I. На фиг. I даны свободные энергии реакций в зависимости от температуры.

Наклоны кривых  $\Delta G^\circ$ -T дают стандартную энтропию реакций. При фазовых переходах резко изменяется энтропия реакции и этому соответствует точка излома на графике.



Фиг. 1. Зависимость гиббсовой свободной энергии реакций  $\Delta G_T^\circ$  от температуры.

Рассмотренные реакции можно разделить на следующие группы:

1. Реакции, протекающие на поверхности феррохрома с образованием хромирующего агента (реакции I-5).

2. Обменные реакции на поверхности изделия (реакции 6-8, I3).

3. Реакции с участием водорода (I0, II, I2, I5). Расчет показывает, что в присутствии водорода устойчивым является только дихлорид хрома. Восстановление же последнего (обратная реакция I) возможно при температурах выше  $1300^{\circ}\text{K}$  при избытке водорода.

4. Реакции с участием нитрида хрома. Рентгенографическими исследованиями [I0] на поверхности хромированного железа обнаружена тонкая (до 5 мкм) корочка нитрида хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Наш расчет (см. табл. I, реакции I7, I8) показывает, что нитрид хрома в образовании металлического хрома не участвует.

В приведенных термодинамических расчетах не учитывали участие монохлорида хрома в реакциях. Нами определено приближенное значение энергии Гиббса образования  $\text{CrCl}$  при температуре  $1400^{\circ}\text{K}$ , близкой к реальным температурам хромирования. Расчет по методике, изложенной в работе [3] дает 46,9 ккал/моль, по [I7] 41,7 ккал/моль.

Полученная значительная положительная величина свободной энергии образования  $\text{CrCl}$  при  $1400^{\circ}\text{K}$  говорит о том, что монохлорид хрома в процессе хромирования роли не играет.

Рассмотрение табл. I приводит к следующим выводам.

Наиболее устойчивым хлоридом хрома в условиях газового хромирования является двуххлористый хром, образующийся по реакции I при взаимодействии газовой среды с феррохромом.

До температуры  $1100^{\circ}\text{K}$  термодинамически возможно образование треххлористого хрома при взаимодействии металлического хрома с хлористым водородом по реакции 2. При повышении температуры треххлористый хром становится неустойчивым (реакция 2) и восстанавливается хромом (реакция 9)

Стандартная свободная энергия реакций  $\Delta S^{\circ}$  ккал/моль

Номер реак- ции	Р е а к ц и я	Реакции при температуре $^{\circ}\text{K}$									
		600	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500		
I.	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
I.	$\text{Cr}(\tau\text{b}) + 2\text{HCl}(z) = \text{CrCl}_2(\tau\text{b}, \text{ж}) + \text{H}_2$	-29,23	-19,84	-17,44	-15,10	-12,20	-10,12	-8,95	-6,70		
2.	$\text{Cr}(\tau\text{b}) + 3\text{HCl}(z) = \text{CrCl}_3(\tau\text{b}, z) + \frac{3}{2}\text{H}_2$	-29,22	-11,86	-6,06	-0,75	+4,65	+7,36	+8,19	+8,50		
3.	$\text{Cr}(\tau\text{b}) + 4\text{HCl}(z) = \text{CrCl}_4(z) + 2\text{H}_2$	+9,24	+19,32	+22,42	+25,20	+28,90	+31,20	+34,63	+37,35		
4.	$\text{Fe}(\alpha, \beta, \gamma) + 2\text{HCl}(z) = \text{FeCl}_2(\tau\text{b}, \text{ж}, z) + \text{H}_2$	-16,88	-7,54	-5,10	-3,32	-1,26	+2,57	+2,41	+2,04		
5.	$\text{Fe}(\alpha, \beta, \gamma) + 3\text{HCl}(z) = \text{FeCl}_2(z) + \frac{3}{2}\text{H}_2$	+5,43	+4,59	+4,24	+4,05	-	+3,80	-	+3,10		
6.	$\text{CrCl}_2(\tau\text{b}) + \text{Fe}(\alpha, \beta, \gamma) = \text{FeCl}_2(\tau\text{b}, \text{ж}, z) + \text{Cr}(\tau\text{b})$	+12,35	+12,30	+11,90	+10,98	+10,71	+10,54	+10,36	+8,11		
7.	$\text{CrCl}_3(\tau\text{b}, z) + \text{Fe}(\alpha, \beta, \gamma) = \text{FeCl}_3(z) + \text{Cr}(\tau\text{b})$	+34,65	+15,45	+10,30	+4,80	-	-3,56	-4,14	-4,80		
8.	$\text{CrCl}_4(z) + 2\text{Fe}(\alpha, \beta, \gamma) = 2\text{FeCl}_2(\tau\text{b}, \text{ж}, z) + \text{Cr}(\tau\text{b})$	+43,70	-34,40	-32,50	-31,74	-31,32	-26,06	-29,65	-33,31		
9.	$\text{Cr}(\tau\text{b}) + 2\text{CrCl}_3(\tau\text{b}, z) = 3\text{CrCl}_2(\tau\text{b}, \text{ж})$	-	-35,80	-40,20	-40,89	-44,82	-47,42	-43,23	-37,10		
10.	$\text{CrCl}_3(\tau\text{b}, z) + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{CrCl}_2(\tau\text{b}, \text{ж}) + \text{HCl}(z)$	-0,01	-7,98	-7,38	-14,35	-16,85	-17,52	-16,10	-14,68		

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
II.	$\text{CrCl}_4(2) + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{CrCl}_3(\tau\text{б}, 2) + \text{HCl}(2)$	-38, 46	-36, 33	-28, 48	-25, 95	-24, 25	-23, 84	-26, 44	-28, 85
II2.	$\text{CrCl}_4(2) + \text{H}_2 = \text{CrCl}_2(\tau\text{б}, \kappa) + 2\text{HCl}(2)$	-38, 47	-39, 14	-39, 86	-40, 30	-41, 10	-42, 70	-43, 58	-44, 05
II3.	$2\text{FeCl}_3(2) + 3\text{Cr}(\tau\text{б}) = 3\text{CrCl}_2(\tau\text{б}, \kappa) + 2\text{Fe}(\alpha, \beta)$	-98, 50	-68, 70	-60, 80	-53, 40	-45, 20	-37, 96	-34, 95	-27, 50
II4.	$2\text{FeCl}_2(\tau\text{б}, \kappa) + \text{CrCl}_2(\tau\text{б}, \kappa) = 2\text{FeCl}_3(2) + \text{Cr}(\tau\text{б})$	+73, 85	+44, 10	+35, 80	+29, 74	+23, 42	+12, 58	+12, 07	+10, 06
II5.	$\text{FeCl}_2(\tau\text{б}, \kappa, 2) + \text{CrCl}_2(\tau\text{б}, \kappa) + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{FeCl}_3(2) + \text{HCl}(2) + \text{Cr}(\tau\text{б})$	+51, 54	+31, 97	+26, 62	+22, 42	+17, 71	+11, 35	+10, 51	+8, 38
II6.	$\text{FeCl}_2(\tau\text{б}, \kappa, 2) + \text{CrCl}_2(\tau\text{б}, \kappa) + 2\text{H}_2 = 4\text{HCl}(2) + \text{Fe}(\tau\text{б}) + \text{Cr}(\tau\text{б})$	+46, 10	+27, 38	+22, 38	+18, 36	+13, 40	+7, 54	+6, 44	+4, 68
II7.	$2\text{Cr}_2\text{N}(\tau\text{б}) + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + 4\text{Cr}(\tau\text{б})$	+271, 08	+217, 16	+200, 70	+181, 38	+167, 54	+152, 04	+136, 64	+121, 82
II8.	$2\text{Cr}_2\text{N}(\tau\text{б}) + 6\text{HCl}(2) = 3\text{CrCl}_2(\tau\text{б}, \kappa) + \text{N}_2 + 3\text{H}_2 + \text{Cr}(\tau\text{б})$	+175, 71	+133, 52	+118, 28	+103, 23	+90, 34	+75, 28	+57, 79	+43, 92

или водородом (реакция I0) до двухлористого хрома. Оставшийся неразложившимся трехлористый хром при температурах выше 1300 °К по обменной реакции с железом (7) образует на поверхности изделия слой хрома.

Обменная реакция двухлористого хрома и железа (6), термодинамически вероятна в условиях избытка двухлористого хрома и непрерывного удаления из реакционного объема газообразного двухлористого железа.

Образование четырехлористого хрома возможно при температурах ниже 600 °К по реакции 3. При более высоких температурах четырехлористый хром полностью разлагается, выделяя в качестве продукта реакции металлический хром (реакции 8.1-8.3), либо восстанавливается водородом (реакции II и I2).

Хлориды железа, образовавшиеся по реакциям 4 и 5 либо участвуют в реакции I3, либо отводятся из объема контейнера потоком газа.

Термодинамически возможны реакции взаимодействия двухлористых хрома и железа (I4), особенно в присутствии водорода (реакции I5 и I6), как это имеет место при газовом хромировании спеченного железа. Одним из продуктов реакций I5 и I6 является металлический хром.

Авторы данной статьи предлагают рассмотреть суммарные реакции I5 и I6 как вероятные при переносе хрома на поверхность изделия.

### Л и т е р а т у р а

1. Д у б и н и н Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов. "Машиностроение", М., 1964.
2. И з г а р ы ш е в Н.А. Изв. АН СССР. ОХН, вып. 6. 1941.
3. С м и р н о в А.В. Труды ЛИАП, вып. 22, Л., 1957.
4. М и н к е в и ч А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. "Машиностроение", М., 1965.
5. К л ь ч н и к о в Н.Г. Журнал прикладной химии, 19, 2, (1956).
6. И л л а р и о н о в В.А. Митом, № 3, 2, 1957.

7. Т и т о в В.К. Известия АН СССР, Металлы, № 4, I47, 1966.
8. Р а д о м ы с е л ь с к и й И.Д., Н а п а р а - В о л г и н а С.Г. Порошковая металлургия, № 7, 23, 1969.
9. Ш е с т а к о в А.И., З е м с к о в Г.В. В сб. "Защитные покрытия на металлах", вып. I, с. I30-I34, "Наукова Думка", Киев, 1967.
10. К а р я к и н а Н.В., Д у б и н и н Г.Н. Физика металлов и металловедение, 9, 6, 832 (1960).
11. М о р о з о в А.П. Водород и азот в стали. "Металлургия", М., 1968.
12. Р а д о м ы с е л ь с к и й И.Д., Н а п а р а - В о л г и н а С.Г., К а з и м и р е н к о С.М. В сб. "Защитные покрытия на металлах", вып. 3, "Наукова Думка", Киев, 1970.
13. Б у с с е л ь О.Д. К у л у Л.А., П у г и н В.С. "Порошковая металлургия", № 8, 4I, 197I.
14. W a g n e r C., S t e i n V.Z. physikal. Chem. 192, 129 (1943).
15. Н о а r M.A., С r о o m M.A. J. of the Iron and Steel Institute, 1951, oct., 101.
16. О р р е г м а н н H.Z. Anorg. Allg. Chem., 359, 51 (1968).
17. А л с о с к С.В., J e f f e s J.H.E. Trans. Instr. Mining a Metallurgy, 1967, C. 76, Dec., 246.

O. Bussel, M. Raukas

Thermodynamical Analysis Reactions in the  
Process of Diffusion Coating of Iron with Chromium

Summary

Possible reactions have been discussed by means of thermodynamical analysis in the process of diffusion coating of iron with chromium.



Э.Я.Мелликов, Я.В.Хийе

### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЛАВНЯ НА МОРФОЛОГИЮ РЕКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО ПОРОШКА

Для изготовления фоточувствительных порошков и люминесцентных материалов часто пользуются рекристаллизацией в присутствии жидкой фазы плавней в изотермических и изобарных условиях. Движущей силой процесса роста частиц считается разница в геометрических размерах кристаллов [1], или разница в относительных скоростях растворения и роста кристаллов различных размеров [2]. Кинетика и зависимость роста кристаллов от концентрации плавня при рекристаллизации в изотермических условиях изучены в работах [3-9], но по изучению морфологии кристаллов в зависимости от температуры изотермической рекристаллизации и природы плавня специальных работ не проведено. В работах [6, 8, 10] представлены лишь некоторые закономерности морфологии кристаллов, полученных при изотермической рекристаллизации в присутствии хлористого натрия.

В настоящей работе изучено влияние плавней  $\text{Na}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_5$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdJ}_2$ ;  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{NaCl}$  и эвтектики  $\text{KJ} - \text{CdJ}_2$  на морфологию и структуру поверхности кристаллов, полученных при изотермической рекристаллизации. Исходным материалом для опытов использовался  $\text{CdS}$  марки д/л, очищенный в потоке  $\text{H}_2$  при температуре  $650^\circ\text{C}$  [11]. Рекристаллизация проводилась в эвакуированных запаянных ампулах в интервале температур от  $300$  до  $1100^\circ\text{C}$ . Использовались концентрации плавня, при которых наблюдается его диспергирующее действие [12].

Для фотографирования полученных материалов были использованы сканирующие микроскопы разных фирм. Образцы для фотографирования были изготовлены путем нанесения спиртовой суспензии порошка на металлическую подложку.

## Результаты экспериментов

Кристаллы, полученные путем изотермической рекристаллизации в полисульфидных плавнях ( $\text{Na}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_5$ ), имеют форму правильных или асимметричных многогранников в основном в виде гексагональных пирамид и призм (фиг. 1). Кроме того, имеется много сложных форм гексагонального происхождения. Грани кристаллов, полученных при температурах  $750^\circ\text{C}$ , гладкие, а ребра острые даже при самых больших увеличениях (20000). Увеличение температуры рекристаллизации до  $850^\circ\text{C}$  ведет к некоторому округлению острых ребер и росту более крупных кристаллов.

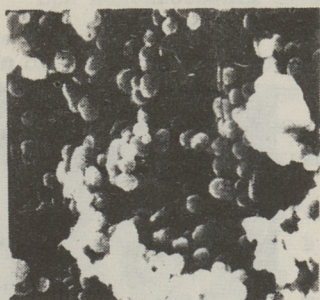


Фиг. 1. Кристаллы  $\text{CdS}$ , полученные в присутствии плавня  $\text{Na}_2\text{S}_4$ . Температура кристаллизации  $750^\circ\text{C}$ , продолжительность кристаллизации 3 часа. (Увеличение 500 х).

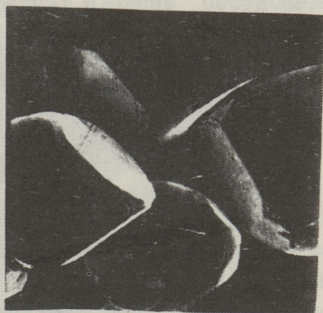


Фиг. 2. Кристаллы  $\text{CdS}$ , полученные в присутствии плавня  $\text{CdCl}_2$ . Температура кристаллизации  $700^\circ\text{C}$ , продолжительность кристаллизации 3 часа. (Увеличение 150 х).

Кристаллы, рекристаллизованные в присутствии галогенидных плавней, округленные с некоторыми редкими плоскими гранями (фиг. 2). Изменение температуры рекристаллизации от  $600$  до  $1100^\circ\text{C}$  влияет только на размер частиц. Прибавление элементарной серы в ампулу в количестве, рассчитанном на давление паров серы до 20 атмосфер, не влияет на внешнюю форму кристаллов. Также обстоит дело и при использовании галогенидной эвтектики  $\text{CdJ}_2 - \text{KJ}$  (50:50) в виде низкотемпературного плавня при  $300^\circ\text{C}$  (фиг. 3).



Фиг. 3. Кристаллы  $CdS$ , полученные в присутствии низкотемпературного плавня  $CdI_2 - KJ$ . (Увеличение 8000 х).



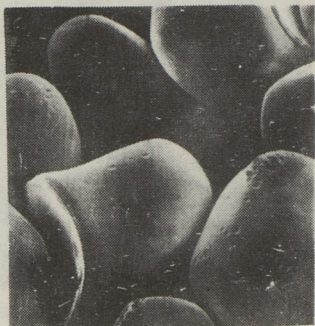
Фиг. 4. Кристаллы круглой формы после их переобработки при  $850^{\circ}C$  в течение 15 часов в присутствии  $Na_2S_5$ . (Увеличение 250 х).

Вторичное прокаливание кристаллов плавной округленной формы в плавне полисульфида натрия создает на поверхности кристаллов плоские симметрические участки (фиг. 4) и наоборот, прокаливанием кристаллов с плоскими симметрическими поверхностями в хлористом кадмии получают кристаллы с округленными поверхностями (фиг. 5).

### Обсуждение результатов

Теория жидкофазного роста кристаллов мало развита и поэтому до сих пор основные результаты экспериментов объясняются на основе теории газофазного роста [26]. Так поступают и в настоящей работе.

1) По [13, 14] для всех граней должна существовать определенная температура исчезновения гладкости  $T'$ , при которой кристалл округляется. Предполагаем, что эта температура зависит от природы плавня и более высокая для полисульфидных плавней. В пользу этой гипотезы говорит наблюдаемое округление ребер кристаллов при температуре изотермической рекристаллизации  $850^{\circ}C$  по сравнению с  $750^{\circ}C$ , в плавнях  $Na_2S_x$ . Но при использовании галогенидных плавней образование на кристаллах плоских симметричных участков не наблюдается даже при температуре  $300^{\circ}C$ .



Фиг. 5. Кристаллы ограниченной формы после их переработки при  $850^{\circ}\text{C}$  в течение 15 часов в присутствии  $\text{CdCl}_2$ . (Увеличение 100 х).



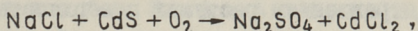
Фиг. 6. Кристаллы  $\text{CdS}$ , полученные в присутствии плавня  $\text{NaCl}$ . Температура кристаллизации  $950^{\circ}\text{C}$ , продолжительность кристаллизации 3 часа. (Увеличение 650 х).

2) Растворимость  $\text{CdS}$  в галогенидах кадмия намного больше, чем в полисульфидных плавнях [12]. Это ведет к большим пересыщениям в системе и к большим скоростям роста в галогенидных плавнях. Калдис [15] показал, что при высоких пересыщениях газовой фазы и больших скоростях роста не наблюдается ориентационной зависимости роста и кристаллы растут с несингулярными поверхностями. В эту картину не входит тот факт, что рекристаллизацией в присутствии плавня  $\text{NaCl}$ , где растворимость сульфида кадмия меньше, чем в полисульфидных плавнях, получают кристаллы более округленных форм, чем кристаллы, полученные в присутствии полисульфидных плавней (фиг. 6).

3) Присоединение молекул и атомов к кристаллу возможно только на свободных изломах [16, 17]. Предполагаем, что при использовании галогенидных плавней отравление изломов меньше и выполняется неравенство  $x_s \gg x_0$ , где  $x_s$  — средняя длина диффузии адсорбированных молекул и  $x_0$  — расстояние между свободными изломами. В этом случае вероятность присоединения к ступеньке молекул, адсорбированных неподалеку от нее, велика и не зависит от ориентации ступеньки. По этой причине скорость продвижения ступеньки не зависит от ориентировки кристалла, кристалл получается округленным.

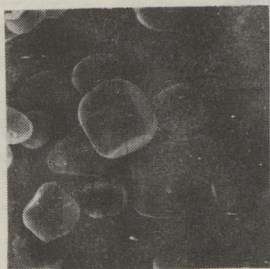
При использовании полисульфидных плавней соотношение  $x_s \gg x_0$  может не выполняться (плавень имеет более высокую способность отравления изломов), имеет место направленный рост. Ступеньки на гранях выпрямляются и оказываются перпендикулярными к направлению медленного роста. В конечном виде получаются кристаллы в виде многогранников.

4) Можно предполагать, что соотношение компонентов основного вещества CdS в плавне имеет аналогичное с соотношением компонентов в газовой фазе влияние на морфологию кристаллов [18, 19]. Известно, что CdS имеет кадмиевые (0001) и серные (0001) поверхности [20]. При травлении на кадмиевой поверхности образуется мелкозернистая округлая структура поверхности и на серной поверхности ямки травления гексагонального очертания [21]. В [14, 18] показано, что полученные из газовой фазы гексагональные призмы растут с плоскостью (0001). При проведении рекристаллизации CdS в полисульфидных плавнях жидкая фаза обеспечена серой и растут гексагональные кристаллы. Если рекристаллизация происходит в галогенидах кадмия в жидкой фазе, выполняется неравенство  $[Cd] > [S]$  и кристаллы приобретают округленную форму. При использовании плавня NaCl необходимо дополнительно учесть следующее уравнение:

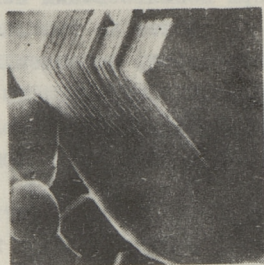


по которому образуется  $CdCl_2$  и соотношение кадмия и серы также сдвинуто в пользу кадмия [22]. Свободный кислород в реакции можно заменить кислородом из кислородосодержащих соединений кадмия, концентрация которых по данным анализа в очищенном сульфиде кадмия превышает  $1 \cdot 10^{-3}$  % (весовых) [11]. Кристаллы, полученные с NaCl в присутствии воздуха, имеют гладкие грани, которые соединены круглыми участками (фиг. 7).

5) Паркер [23] связывает скорость роста и морфологию кристаллов ZnS, полученных выращиванием из различных расплавленных галогенидных солей в градиенте температуры, с взаимодействием плавень – основное вещество. Предложен механизм влияния плавня на форму кристаллов через контроль на пересыщение в системе с образованием комплексов основное вещество – плавень.



Фиг. 7. Кристаллы CdS, полученные в присутствии плавня NaCl в открытой системе. Температура кристаллизации  $800^{\circ}\text{C}$ , продолжительность кристаллизации 0,5 часа. (Увеличение 1000 х).



Фиг. 8. Ступени роста на поверхности кристаллов CdS, полученных в присутствии плавня  $\text{Na}_2\text{S}_4$ . Температура кристаллизации  $800^{\circ}\text{C}$ , продолжительность кристаллизации 1 час. (Увеличение 3000 х).

Как уже отмечено, у кристаллов, полученных из галогенидных плавней, ступеньки округленные и едва заметны (фиг. 7), у кристаллов, выращенных из полисульфидных плавней, ступени более высокие, высотой примерно  $900 \text{ \AA}$ , т.е. сотни атомных слоев (фиг. 8) с большими плато между ступеньками. По [24, 25] такие плато и многоатомные ступеньки обусловлены интенсивным отравлением растущих поверхностей кристаллов. Если расстояние между адсорбированными на ступени примесными частицами меньше критического зародыша, движение ступени останавливается и его догоняют другие ступени с образованием многоатомных террасов и плато. Это является дополнительным доказательством сильного отравления поверхностей полисульфидными плавнями.

Самым вероятным источником ступеней для роста является винтовая дислокация, так как пересыщение в системе мало. На фиг. I можно видеть обусловленный дислокацией гексагональный холмик на поверхности, где спираль дегенерирована в систему из концентрических слоев [26].

### Заключение

Морфология кристаллов CdS, полученных изотермической рекристаллизацией, определяется главным образом природой плавня. Основным фактором, определяющим влияние природы

плавня на морфологию кристаллов CdS, по нашим данным, является соотношение серы и кадмия в жидкой фазе. Большое влияние на морфологию кристаллов CdS оказывает и способность плавня отравлять свободные изломы растущей поверхности.

### Л и т е р а т у р а

1. Л и ф ш и ц И.М., С л е з о в В.В., ЖЭТФ, 35, 479 (1958).
2. Б а ж а л И.Г. Кристаллография, 14, 1106 (1969).
3. Х и й е Я.В., М е л л и к о в Э.Я., К р у н к с М.И. Тезисы XXI совещания по люминесценции, Ставрополь, 1973, с. 94.
4. Х и й е Я.В., М е л л и к о в Э.Я., К р у н к с М.И., В а р в а с Ю.А. Сб. тр. ВНИИ люминофоров. "Люминесцентные материалы и особо чистые вещества", вып. II, Ставрополь, 1974, с. 87.
5. В г о w n R.A. J. Electrochem. Soc., 118, 937 (1971).
6. М а р к о в с к и й Л.Я., Т а у ш к а н о в а Л.Б. и др. Журнал прикладной химии, 46, 1430 (1973).
7. S h i o n o u a, S., А ш а н о, К. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 77, 303 (1956).
8. О т о м о, Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 804 (1959).
9. Т а к а у а n a g i, S., Т е г а м о т о, S. National Technical Report, 6, 127 (1960).
10. З а п л е ш к о Н.Н., П и в н е в а С.П., П о д к о л з и н а Т.М. "Люминесцентные материалы и особо чистые вещества", вып. 6, Ставрополь, 1971, с. 42.
11. В е 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. См. наст. сборник, с. 87.
12. М е л л и к о в Э.Я. Тезисы XXIII всесоюзной конференции по люминесценции. Кишинев, 1976, с. 196.
13. Л а н д а у Л.Д. Сборник, посвященный 70-летию акад. А.Ф. Иоффе. Изд. АН СССР, 1950, с. 44.
14. Теория и практика выращивания кристаллов. "Металлургия", М., 1968.

15. K a l d i s, E. J. *Crystal Growth*, 24/25, 53 (1974).
16. Чернов А.А. Кристаллография, 5, 446 (1960).
17. Чернов А.А. УФЖ, 2, 277 (1961).
18. Булах Б.М. Сб. Рост кристаллов, 1973, вып.10, с.115.
19. Булах Б.М. Сб. Рост кристаллов, 1973, вып.10, с. 98.
20. W o o d s, J. *Brit. J. Appl. Phys.*, 11, 296 (1960).
21. R e y n o l d s, D.C., S z u z a k, S., *J. Phys. Rev.*, 79, 543 (1950).
22. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., 1971.
23. P a r k e r S.G., *J. Crystal Growth*, 3/4, 490 (1968).
24. Гегузин Я.Е. IV Всесоюзное совещание по росту кристаллов, 1972, с. 58.
25. Дук ова Е.Д. IV Всесоюзное совещание по росту кристаллов, 1972, с. 34.
26. Дук ова Е.Д. Кристаллография, 18, 819 (1973).
27. E l w e l l, D., N e a t e, B.W. *J. of Material Science*, 6, 1499 (1971).

E. Mellikov, J. Hiie

The Influence of the Flux Character on the Morphology  
of Recrystallized Powder of Cadmium Sulphide

Summary

With electron scanning microscopic studies it has been shown that in the presence of flux the outer shape and the morphology of the surface of the crystals in the recrystallized powder CdS are determined by the origin of the flux, not by the recrystallization temperature. These results can be explained with different relations between CdS components in the molten phase of different fluxes and with different abilities to "poison" the growth steps on the surface of growing crystals.



УДК 548.53:(621.3.032:546.48'221)

М.И.Крункс, Э.П.Веель, Я.В.Хийе,  
Э.Я.Мелликов

### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ АКТИВАЦИИ МОНОЗЕРНИСТЫХ ПОРОШКОВ СУЛЬФОСЕЛЕНИДОВ КАДМИЯ

В настоящее время наиболее подходящими фоточувствительными полупроводниковыми материалами для применения в аппаратуре визуализации СВЧ-диапазона [1, 2] оказались порошкообразные сульфид, селенид и сульфоселенид кадмия. Указанные порошки используются в виде т.н. "фотоуправляемых полупроводниковых пластин", толщиной до 300 мкм и размерами поверхности до 1500 x 1500 мм<sup>2</sup>, на лавсановых подложках.

Настоящая работа преследует цель разработки методики активации сульфоселенидов в закрытой системе в присутствии контролируемых количеств меди, хлора и кислорода воздуха.

#### Методика эксперимента

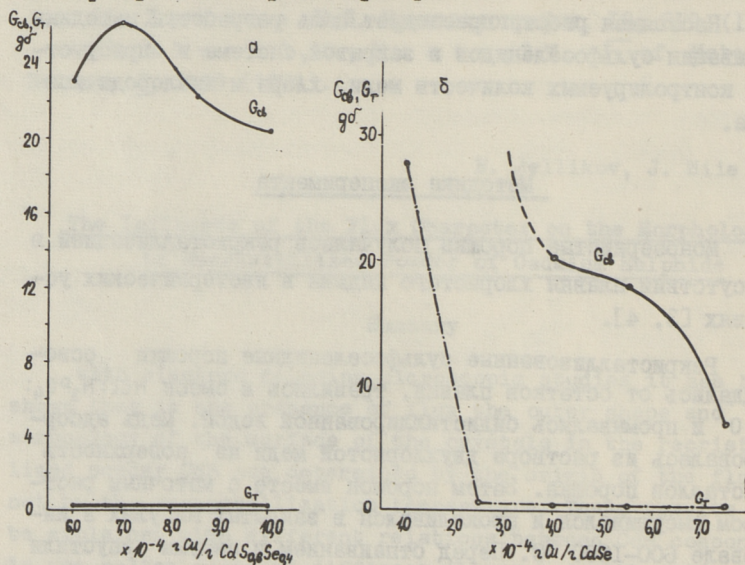
Монозернистые порошки получались рекристаллизацией в присутствии плавня хлористого кадмия в изотермических условиях [3, 4].

Рекристаллизованные сульфоселенидные порошки освобождались от остатков плавня, травились в смеси  $\text{HCl}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$  и промывались бидистиллированной водой. Медь адсорбировалась из раствора двуххлористой меди на поверхность кристаллов порошка. Затем порошок вместе с маточным раствором высушивался и прокаливался в закрытых ампулах в интервале 600–1000 °С. Перед отпаиванием в ампулы впустили воздух до давления 200 мм рт.ст. при комнатной температуре [5, 6]. Навеска шихты составляла около 20 г.

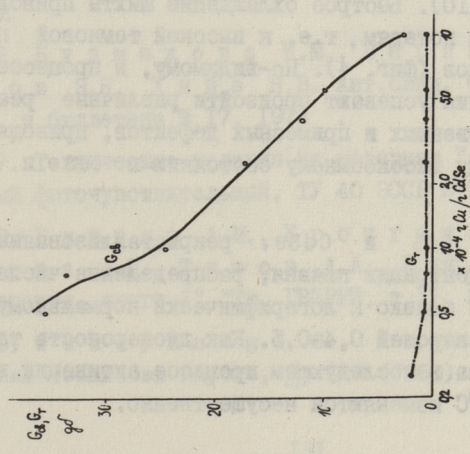
Фоточувствительность порошка измерялась бесконтактным методом в миллиметровом диапазоне СВЧ по [7]. Определялись "световые"  $G_{cb}$  и "темновые"  $G_T$  диэлектрические потери в порошковом слое толщиной 150 мкм при освещенностях 30000 и 30 лк, соответственно, от источника "А".

### Результаты и их обсуждение

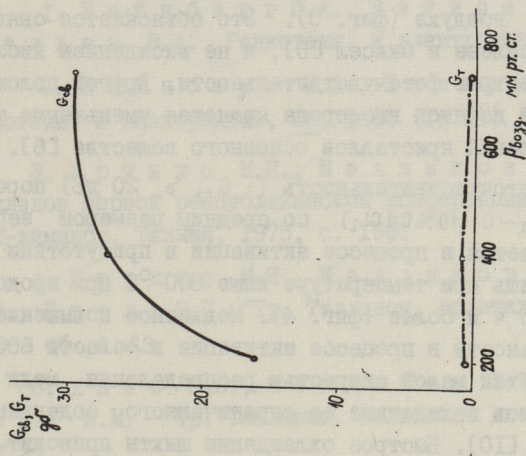
Основной технологической схемой для получения фоточувствительных монокристаллических порошков выбиралось раздельное проведение процессов рекристаллизации в плавне и активации отмытого от плавни порошка в присутствии определенных количеств хлоридов меди и кадмия. Причиной раздельного проведения указанных процессов является трудность получения крупных и хорошо сформированных кристаллов в присутствии меди, так как ее атомы, сорбируясь на поверхности кристаллов, обрывают их рост [8, 9]. При высокой концентрации плавни следует учитывать и распределение меди между твердой фазой основного вещества и жидкой фазой плавни. По нашим данным равновесный коэффициент распределения меди между твердым сульфидом кадмия и жидким раствором  $CdS$  в  $CdCl_2$  при  $800^\circ C$  равен примерно 1.



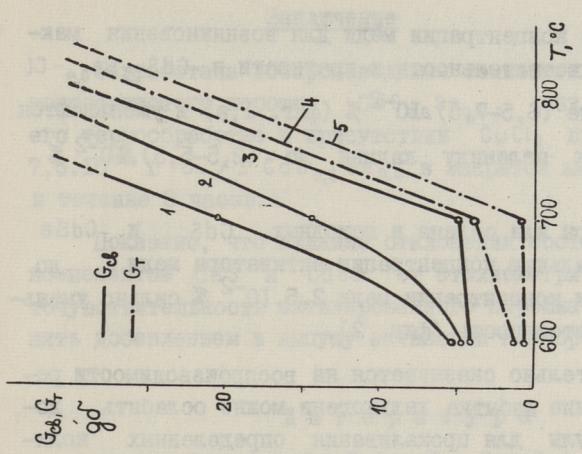
Фиг. 1. Влияние концентрации меди на световые ( $G_{cb}$ ) и темновые ( $G_T$ ) диэлектрические потери в порошках  $CdS_{0.6}Se_{0.4}-Cl$  (а) и  $CdSe-Cl$  (б).



Фиг. 2. Влияние концентрации меди на световые ( $G_{cd}$ ) и темновые ( $G_t$ ) диэлектрические потери в порошке CdSe с избытком селена в шихте.



Фиг. 3. Влияние остаточного давления воздуха в ампулах активации, на световые ( $G_{cd}$ ) и темновые ( $G_t$ ) диэлектрические потери в порошке CdSe с избытком селена в шихте. Концентрация меди  $K 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ г Cu/g CdSe}$ .



Фиг. 4. Влияние температуры активационного прокаливания на диэлектрические потери в порошке CdSe<sub>0,6</sub>Se<sub>0,4</sub>-Cu, 0,075 % Cu (CuCl<sub>2</sub>). Режим охлаждения "быстрый". Прокаливание производилось в течение: 1 - 2 часов; 2 - 1 часа; 3 - 0,5 часа; 4 - 2 часов; 5 - 0,5 и 1 часа.

Оптимальные концентрации меди для возникновения максимальной фоточувствительности и кратности в  $CdS_{0,6}Se_{0,4}-Cl$  лежат в диапазоне  $(6,5-7,5) \cdot 10^{-2} \%$  (фиг. 1,а) и уменьшаются при переходе к селениду кадмия до  $(2,5-5,5) \cdot 10^{-2} \%$  (фиг. 1,б).

Избыток серы или селена в исходных  $CdS$  и  $CdSe$  уменьшает оптимальную концентрацию активатора меди до  $5 \cdot 10^{-3} \%$  или при концентрации меди  $2,5 \cdot 10^{-2} \%$  сильно уменьшает фоточувствительность (фиг. 2).

Это отрицательно сказывается на воспроизводимости результатов. Влияние избытка халькогена можно ослабить добавлением в ампулы для прокаливания определенных количеств кислорода воздуха (фиг. 3). Это объясняется связыванием избытка селена в окисел [5], и не вхождением кислорода в состав центров фоточувствительности. Другой положительной стороной добавок кислорода является уменьшение темнового сопротивления кристаллов основного вещества [6].

Высокая фоточувствительность ( $G_{св} \geq 20$  дБ) порошка  $CdS_{0,6}Se_{0,4}-Cl(10\%CdCl_2)$  со средним размером зерна 33 мкм, достигается в процессе активации в присутствии меди (0,075 %) лишь при температуре выше  $800^\circ C$  при продолжительности 0,5 ч и более (фиг. 4). Медленное повышение фоточувствительности в процессе активации в области  $600-700^\circ C$  объясняется малой скоростью распределения меди в объеме кристаллов вследствие ее ограниченного содержания на поверхности [10]. Быстрое охлаждение шихты приводит к высоким темновым потерям, т.е. к высокой темновой проводимости кристаллов (фиг. 4). По-видимому, в процессе медленного охлаждения успевают произойти различные реакции ассоциации собственных и примесных дефектов, приводящие к компенсированному высокоомному состоянию в  $CdS$  и  $CdSe$  [11, 12].

У порошков  $CdS$  и  $CdSe$ , рекристаллизованных при оптимальной концентрации плавня, распределение числа частиц по их объему близко к логарифмически нормальному распределению с дисперсией 0,4-0,5. Как дисперсность так и дисперсия порошка в последующем процессе активации в диапазоне  $800-850^\circ C$  изменяются незначительно.

### Заклучение

Разработана воспроизводимая технология очувствления монозернистого порошка  $CdS_{0,6}Se_{0,4}$ , заключающаяся в его термообработке в присутствии  $CuCl_2$  при концентрации  $7,5 \cdot 10^{-4}$  г  $Cu$  / г  $CdS_{0,6}Se_{0,4}$  в закрытой ампуле при  $800^\circ C$  в течение 3 часов.

Показано, что влияние отклонения состава исходных компонентов  $CdS$  и  $CdSe$  от стехиометрического на фоточувствительность активированного порошка можно уменьшить добавлением в ампулу активации кислорода.

### Л и т е р а т у р а

1. Вайнберг И.А., Вайнберг Э.И., Павельев В.А. Радиотехн. и электроника, 16, 458 (1971).

2. Вайнберг И.А., Павельев В.А. Радиотехн. и электроника, 16, 1685 (1971).

3. Крункс М.И., Мелликов Э.Я. Тезисы докладов первой республиканской конференции молодых ученых-химиков. Таллин, 1975, с. 198.

4. Крункс М.И., Мелликов Э.Я., Хийе Я.В., Веель Э.П. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", см. наст. сб., с. 63.

5. Хийе Я.В., Мелликов Э.Я., Бузмакова И.М. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", № 323, 29 (1972).

6. Бузмакова И.М., Варвас Ю.А., Мелликов Э.Я., Хийе Я.В. Авт.свид. СССР, № 427400. Оpubл. в бюллетене № 17, 1974 .

7. Технические условия на материал "А-0" полупроводниковый фоточувствительный, ТУ 40 ЭССР 2-74.

8. Гурвич А.М., Кронгауз А.Н., Никифорова А.П., Титов А.А. В кн.: "Вопросы лучевой терапии, книга I". "Тр. ГНИРРИ, т. II, 286 (1964).

9. Такауагаги S., Терамото J. National Technical Report, 6, 127 (1960).

10. Болтакс Б.И. "Диффузия в полупроводниках", М., 1961, с. 143.

11. Гурвич А.М., Катомина Р.В. Журнал физической химии, 43, 72 (1969).

12. Нирк Т.Б. Канд. дисс. "Исследование термодинамики образования дефектов в монокристаллах селенида кадмия". Таллин, 1973.

M. Krunk, E. Veel, J. Hiie, E. Mellikov

About the Activation of Monograin Powders of  $CdS_xSe_{1-x}$

Summary

Photosensitivity maximum of  $CdS_{0.6}Se_{0.4}-Cl$  powder is received in the process of firing in closed quartz ampoules with 0.065-0.075 % copper ( $CuCl_2$ ). For  $CdSe-Cl$  powder concentration optimum of copper is at 0.025-0.055 %. The decreasing effect of excess Se in  $CdSe$  on its photosensitivity can be minimized by filling the activation ampoules with equivalent amount of oxygen. The minimum temperature of activating firing must be above 800 °C. Fast cooling of powder from firing down to room temperature increases the dark conductivity of crystals.

УДК 621.315.592:546.28

Э.П.Веель, М.И.Крункс, Я.В.Хийе,  
Э.Я.Мелликов, Л.И.Тюрн

ДЕЗОКСИДАЦИЯ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ "ЛЮМИНОФОРНОГО" CdS  
ПРИ ЕГО ПРОКАЛИВАНИИ В  $H_2$  И  $H_2S$

В настоящей работе поставлена задача изучения эффективности дезоксидации и процесса рекристаллизации при прокаливании "люминофорного" сульфида кадмия в потоках водорода или сероводорода. Цель исследования – обеспечить технологию фотопроводящего порошка, проводимого в закрытых ампулах [1], однородным исходным материалом.

Методика эксперимента

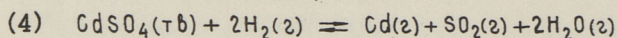
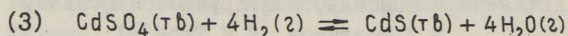
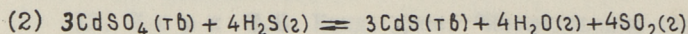
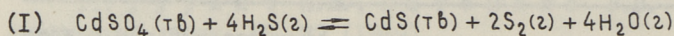
Сульфид кадмия прокаливается в кварцевом стакане в вертикальной трубчатой печи ТЭП-1 в потоках водорода и сероводорода. Сероводород получался пропуском водорода через жидкую серу при температуре 300 °С. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой внутри шихты CdS, весом 70 г. Скорость потока газов составляла 100–150 мл/мин.

Удельная поверхность порошка измерялась методом воздухопроницаемости [2], содержание сульфат-ионов определялось нефелометрически, осаждением в виде сульфата бария.

Дезоксидация

Использованные партии люминофорного сульфида кадмия содержали от 0,17 до 0,6 вес. % сульфат-ионов, много влаги и хлоридионов. Для их удаления обыкновенно пользуются прокаливанием сульфида кадмия в потоке сероводорода [3]. Из-за многих неудобств работы с сероводородом, представляет интерес исследование возможности замены сероводорода водородом.

Расчет потенциалов Гиббса для реакции (I)–(4) показывает (табл. I), что дезоксидация сульфида кадмия протекает в сероводороде лишь немного эффективнее, чем в водороде.



Т а б л и ц а I

Потенциалы Гиббса реакции дезоксидации

Температура протекания реакции, °C	Потенциал Гиббса, ккал/моль для реакции			
	I - 4			
	I	2	3	4
550	-30	-93	-80	-19
650	-38	-109	-84	-29
750	-46	-125	-88	-40

Результаты анализов на содержание сульфат-ионов в прокаленном лкминофорном сульфиде кадмия в зависимости от среды ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), температуры (от 440 до 750 °C) и продолжительности прокаливания показывают, что концентрация сульфат-иона  $(5-8) \cdot 10^{-3} \%$ , и мало зависит от указанных параметров. Например, прокаливания в потоках сероводорода и водорода при 650 °C в течение I часа дают продукты с содержанием сульфат-ионов  $7 \cdot 10^{-3} \%$  и  $8 \cdot 10^{-3} \%$ , соответственно.

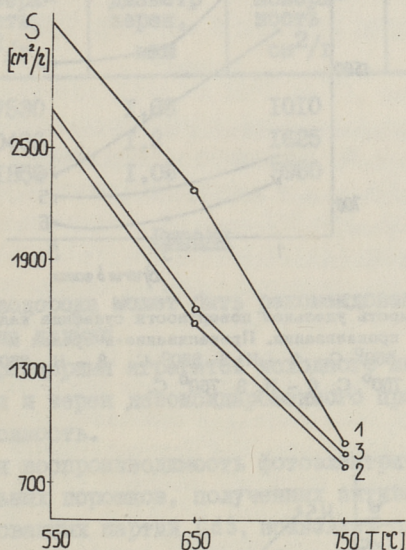
Даже наиболее слабые условия дезоксидации в водороде при 400 °C в течение I часа вполне достаточны для снижения содержания ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  ниже 0,01 %. Это на порядок меньше критической концентрации сульфат-иона, при которой в закрытой кварцевой ампуле, при температуре прокаливания шихты 700 °C и более, создается опасное давление сернистого газа выше 5 атм, возникающее за счет взаимодействия между сульфатом и сульфидом кадмия. Низкая температура и короткая продолжительность дезоксидации были бы технологически выгодными, однако при этом увеличивается дисперсность дезоксициро-



ванного порошка, затрудняющего дегазацию кварцевых ампул, заполненных шихтой-смесью из основного вещества и примесей.

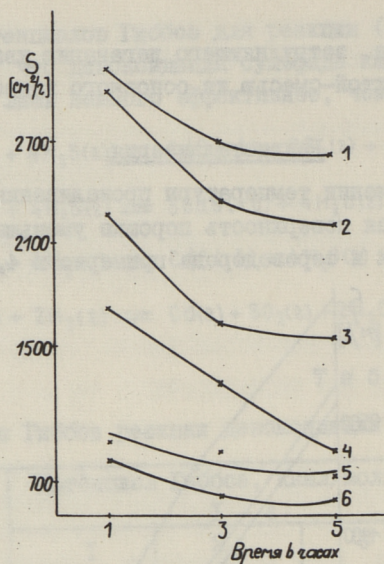
### Рекристаллизация

При увеличении температуры прокаливания от 550 до 750 °С, удельная поверхность порошка уменьшается как в среде водорода так и сероводорода примерно в 4,5 раза (фиг.1).

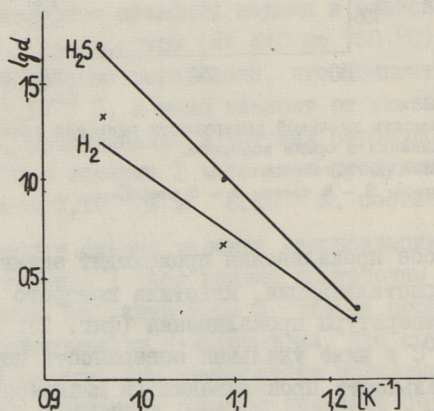


Фиг. 1. Зависимость удельной поверхности сульфида кадмия от температуры прокаливания в среде водорода.  
Прокаливание в течение:  
1 - 1 часа; 2 - 3 часов; 3 - 5 часов.

В процессе прокаливания происходит активная внутриагрегатная рекристаллизация, кинетика которого зависит в основном от температуры прокаливания (фиг. 2). Если при температурах 650 °С и ниже удельная поверхность порошка зависит от продолжительности прокаливания (в диапазоне 1-5 часов), то при 750 °С рекристаллизация в основном завершается уже в течение 1 часа (фиг. 2). Скорость рекристаллизации в среде сероводорода немного выше, чем в водороде (фиг. 3). Наблюдается прямая зависимость между размерами зерен исходного материала и продукта (табл. 2).



Фиг. 2. Зависимость удельной поверхности сульфида кадмия от продолжительности прокаливании. Прокаливание в средах и при температурах: 1 - H<sub>2</sub> 550° С, 2 - H<sub>2</sub>S 550° С, 3 - H<sub>2</sub> 650° С, 4 - H<sub>2</sub>S 650° С, 5 - H<sub>2</sub> 750° С, 6 - H<sub>2</sub>S 750° С.



Фиг. 3. Зависимость среднего размера зерна сульфида кадмия от температуры и среды прокаливании в течение трех часов.

Т а б л и ц а 2

Сравнение дисперсности исходных порошков и продуктов дезоксидации в потоке водорода при 650 °С в течение 3-х часов

№ партии сульфида кадмия завода "Красный Химик"	Исходный порошок		Дезоксидированный продукт	
	удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	средний диаметр зерен, мкм	удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	средний диаметр зерен, мкм
XI-73	7530	1,65	1010	12,3
I-73	10436	1,2	1625	7,67
УП-70	11850	1,05	3980	3,13

### Выводы

1. Среда водорода может быть рекомендована для дезоксидации сульфида кадмия.

2. Между размерами агрегатов исходного лимнофорного сульфида кадмия и зерен дезоксидированного продукта имеется прямая зависимость.

3. Высокая воспроизводимость фотоэлектрических свойств фоточувствительных порошков, полученных активацией различных дезоксидированных партий CdS, позволяет сделать вывод, что прокалывание лимнофорного сульфида кадмия в потоке водорода дает ему однородный состав относительно отклонения от стехиометрического.

### Л и т е р а т у р а

1. Бузмакова И.М., Варвас Ю.А., Меликов Э.Я., Хийе Я.В. Авт.свид. СССР, № 427400. Оpubл. в бюллетене № 17, 1974.

2. Товаров В.В. Заводск. лаборат. 14, 68(1948).

3. Крайнюков Н.И., Кобзарь-Зленко В.А. Сб. "Монокристаллы и техника", Харьков, 1970, вып. 1, с.113.

E. Veel, M. Krunk, J. Hie, E. Mellikov,  
L. Türn

Deoxidation and Recrystallization of Phosphor  
Grade CdS by Heating in H<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S

Summary

The influence of initial material lot and deoxidation regime (550-750 °C and variable atmospheres of H<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S) on the granularity and concentration of oxygen-containing compounds in phosphor grade CdS powder has been investigated. By the determination of specific area and with the aid of sedimentometric analysis it became evident, that a proportionality exists between the dimensions of initial particles and the agglomerates of the final product.

With the aid of nephelometric analysis it was found that H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S have similar deoxidation effectivity. By the deoxidation process the content of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions was diminished from 0.6 to 3.10<sup>-3</sup> %.

УДК 537.226;537.311.322

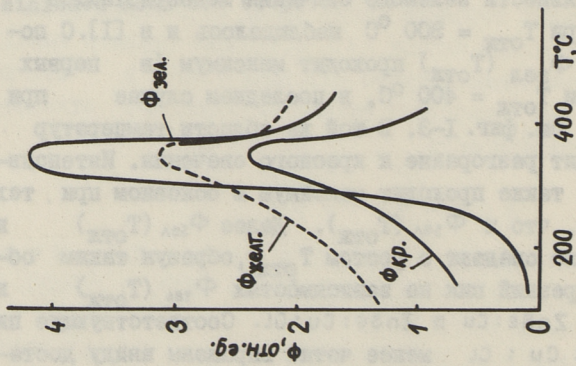
П.Л. Кукк, Н.В. Ряндур

ОТЖИГ ДЕФЕКТОВ В СЕЛЕНИДЕ ЦИНКА

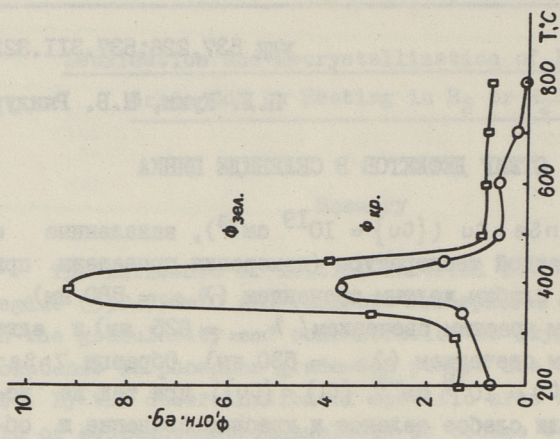
Образцы  $ZnSe:Cu$  ( $\{Cu\} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), закаленные с  $1000^\circ\text{C}$  до комнатной температуры (измерения проведены при  $77^\circ\text{K}$ ), обладают слабым желтым свечением ( $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ нм}$ ), еще более слабым красным свечением ( $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ нм}$ ) и едва заметным зеленым свечением ( $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ нм}$ ). Образцы  $ZnSe:Cu:Cl$  ( $Cu = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $\{Cl\} < \{Cu\}$ ) при тех же условиях показывали слабое зеленое и красное свечение и образцы  $ZnSe:Cu:In$  ( $\{Cu\} = \{In\} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) обладали ярким красным и слабым зеленым свечением. При отжиге (изохронный отжиг, продолжительность 3 мин) наблюдается резкое разгорание зеленого свечения при  $T_{\text{отж}} = 300$  для  $ZnSe:Cu$  и  $ZnSe:Cu:Cl$  и при  $T_{\text{отж}} = 170^\circ\text{C}$  для  $ZnSe:Cu:In$ . Возрастание интенсивности зеленого свечения монокристаллов

$ZnSe:Cu$  при  $T_{\text{отж}} = 300^\circ\text{C}$  наблюдалось и в [1]. С повышением  $T_{\text{отж}}$   $\Phi_{\text{зел}}(T_{\text{отж}})$  проходит максимум (в первых двух случаях при  $T_{\text{отж}} = 400^\circ\text{C}$ , в последнем случае при  $T_{\text{отж}} = 270^\circ\text{C}$ ), см. фиг. 1-3. В той же области температур отжига происходит разгорание и красного свечения. Интенсивность  $\Phi_{\text{кр}}(T_{\text{отж}})$  также проходит максимум в основном при тех же температурах, что и  $\Phi_{\text{зел}}(T_{\text{отж}})$ . Далее  $\Phi_{\text{зел}}(T_{\text{отж}})$  и  $\Phi_{\text{кр}}(T_{\text{отж}})$  резко спадают с ростом  $T_{\text{отж}}$ , образуя таким образом довольно резкий пик на зависимостях  $\Phi_{\text{зел}}(T_{\text{отж}})$  и  $\Phi_{\text{кр}}(T_{\text{отж}})$  для  $ZnSe:Cu$  и  $ZnSe:Cu:Cl$ . Соответствующие пики для  $ZnSe:Cu:Cl$  менее четко выражены ввиду достаточно высокой начальной интенсивности активаторных полос свечения.

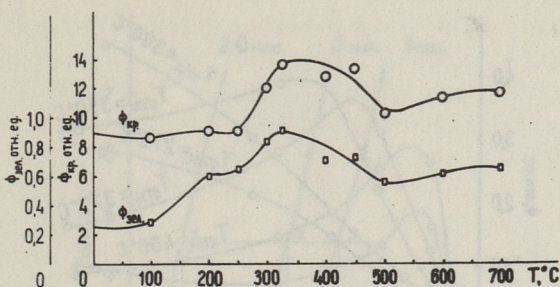
Энергия активации квазикимических реакций (КХР), приводящих к разгоранию или гашению наблюдаемых полос свечения, рассчитывалась методом сечения изохронных кривых отжига см. в [4]. Поскольку кинетика отжига (изотермический от-



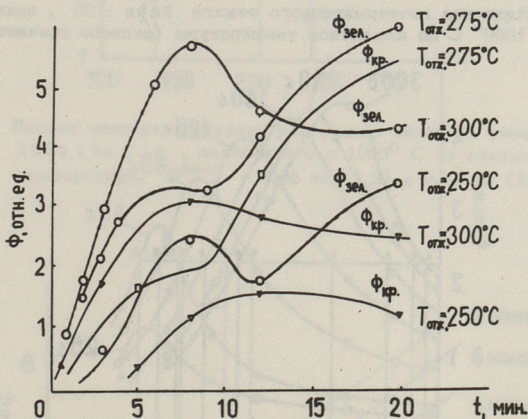
Фиг. 1. Изохронный ( $t = 3$  мин) отжиг  $ZnSe:Cu$ , закаленного с  $1000^{\circ}C$  до комнатной температуры. Масштабы для интенсивностей различных полос свечения произвольные.



Фиг. 2. Изохронный ( $t = 8$  мин) отжиг  $ZnSe:Cu:Cl$ , закаленного с  $1000^{\circ}C$  до комнатной температуры.

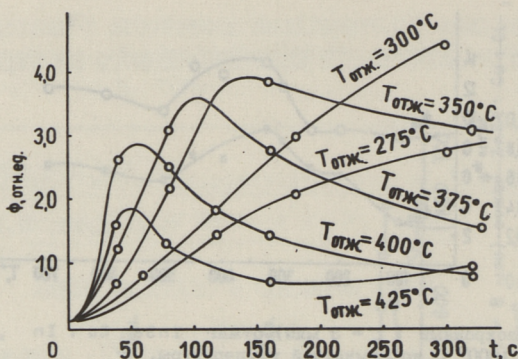


Фиг. 3. Изохронный ( $t = 3$  мин) отжиг  $\text{ZnSe:Cu:In}$ , закаленного с  $1000^\circ\text{C}$  до комнатной температуры.

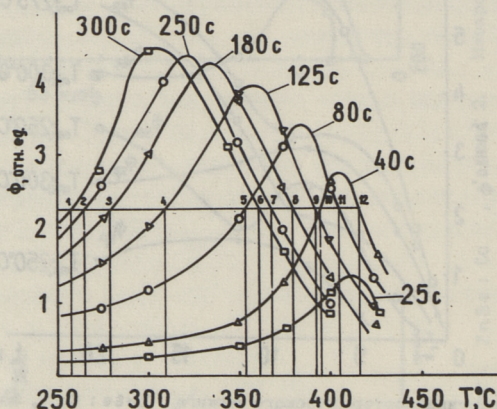


Фиг. 4. Кинетика изотермического отжига  $\text{ZnSe:Cu}$ , закаленного с  $1000^\circ\text{C}$  до комнатной температуры.

жиг, см. фиг. 4 и 5) оказалась немонотонной функцией времени, что указывает на наложение нескольких "размораживающихся" КХР, то для удовлетворения условиям метода сечения изохронных кривых отжига выбирались такие продолжительности отжига, которые обеспечивали превалирование одной из КХР. С учетом этого обстоятельства были найдены: энергия активации разгорания зеленого свечения  $E_{\text{зел}}^{\text{разг}} = (0,36 \pm 0,07) \text{ эВ}$  (см. фиг. 6 и 7), энергия активации гашения зеленого свечения  $E_{\text{зел}}^{\text{гаш}} = (1,3 \pm 0,2) \text{ эВ}$  (см. фиг. 6), энергия активации разгорания красного свечения в области  $T_{\text{отж}} = (250-300)^\circ\text{C}$   $E_{\text{кр}}^{\text{разг}} = (0,86 \pm 0,08) \text{ эВ}$  (см. фиг. 8).



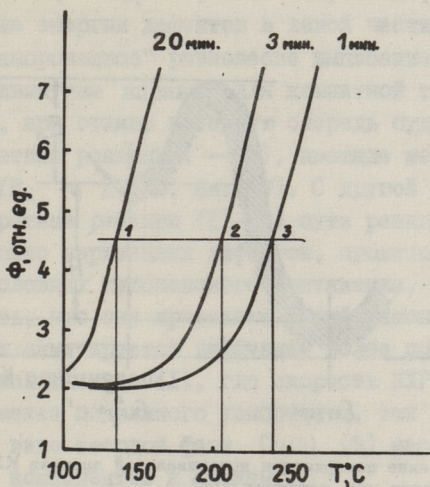
Фиг. 5. Кинетика изотермического отжига  $\text{ZnSe} : \text{Cu}$ , закаленного с  $1000^\circ \text{C}$  до комнатной температуры (зеленое свечение).



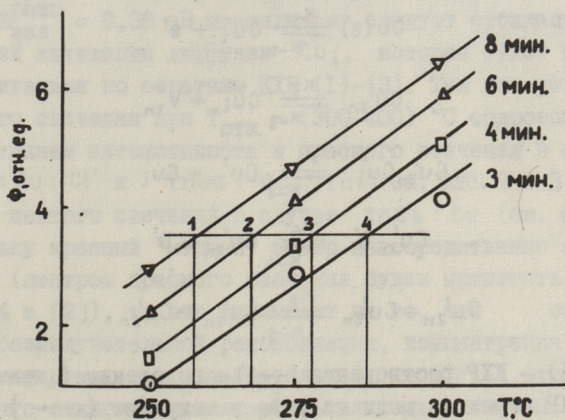
Фиг. 6. Расчет энергии активации разгорания и гашения зеленого свечения  $\text{ZnSe} : \text{Cu}$ , закаленного с  $1000^\circ \text{C}$  до комнатной температуры. Значения  $E_{\text{зел}}^{\text{разг.}}$ , в скобках указаны номера точек пересечения  $\Phi = \text{const}$  с  $\Phi(T)$ : 0,47 эВ (2,3); 0,34 эВ (3,4); 0,32 эВ (4,5); 0,32 эВ (3,5); 0,57 эВ (5,10); 0,44 эВ (4,10). Среднее значение  $E_{\text{зел}}^{\text{разг.}} = 0,36$  эВ получено усреднением по множеству значений, часть которых на данной фигуре не приведена.  $E_{\text{зел}}^{\text{гаш.}}$ : 1,4 эВ (6,7); 1,0 эВ (7,8); 1,2 эВ (8,9); 1,4 эВ (9,11); 1,7 эВ (8,12). Среднее значение  $E_{\text{зел}}^{\text{гаш.}} \approx 1,3$  эВ.

Теперь предстоит определить, каким КХР следует приписать найденные значения энергии активации. В случае изменения при отжиге интенсивности активаторных полос свечения

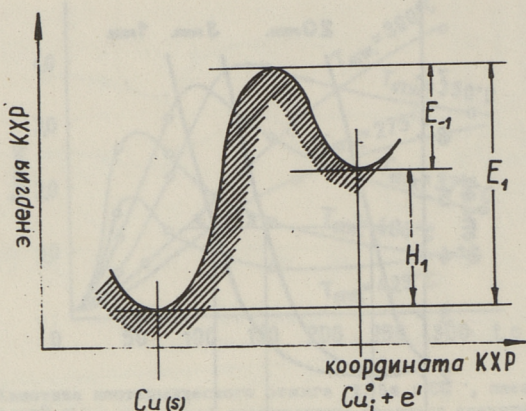




Фиг. 7. Расчет энергии активации разгорания зеленого свечения  $ZnSe:Cu:In$ , закаленного с  $1000^{\circ}C$  до комнатной температуры.  $E_{зел}^{разг} = 0,38$  эВ (1,2) и  $0,35$  эВ (2,3).

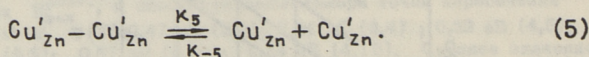
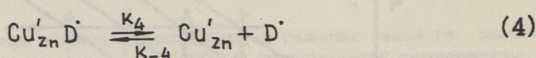
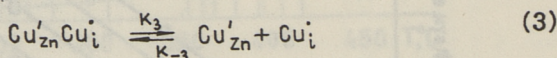
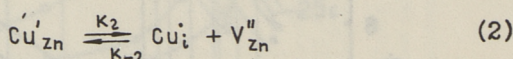
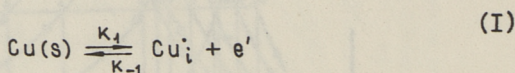


Фиг. 8. Расчет энергии активации разгорания красного свечения  $ZnSe:Cu$ , закаленного с  $1000^{\circ}C$  до комнатной температуры. Значения  $E_{кр}^{разг} = 0,76$  эВ (1,2);  $0,91$  эВ (2,3);  $0,75$  эВ (3,4);  $0,88$  эВ (1,4);  $0,93$  эВ (1,3);  $0,91$  эВ (2,4). Среднее значение  $E_{кр}^{разг} = 0,86$  эВ.



Фиг. 9. Сечение поверхности потенциальной энергии КХР по пути реакции, см. например [3].

$\Phi_{\text{зел}}$  и  $\Phi_{\text{кр}}$  мы по-видимому имеем дело с КХР с участием примесных дефектов:



Здесь (1) — КХР растворения (—) — выделения (←) меди, (2) — КХР перехода меди из узла в межузлие (—) и наоборот (←), (3)–(5) КХР диссоциации (—) ассоциации (←).  $k_i$  и  $k_{-i}$  — удельные скорости  $i$ -ой прямой (—) и обратной (←) реакций, согласно [3,4]  $k_i = k_{i0} e^{-\frac{E_i}{kT}}$  и  $k_{-i} = k_{-i0} e^{-\frac{E_{-i}}{kT}}$ , где  $k_{i0}$  и  $k_{-i0}$  энтропийные множители, а  $E_i$  и  $E_{-i}$  энергии активации прямой и обратной реакций, соответственно. КХР (1)–(5) имеют положительную эн-

тальпию  $H_i = E_i - E_{-i} > 0$ , т.е. энергия дефектов в правой части больше энергии дефектов в левой части, см. фиг. 9. Поэтому "замороженное" равновесие выписанных КХР оказывается резко сдвинутым вправо для комнатной температуры. Следовательно, при отжиге в первую очередь будут размораживаться обратные реакции (—), имеющие меньшую энергию активации ( $E_i < E_{-i}$ ; см. фиг. 9). С другой стороны, поскольку обратные реакции (1)–(5) суть реакции ассоциации противоположно заряженных дефектов, происходящие в благоприятных условиях кулоновского притяжения, то естественно предположить, что они протекают в диффузионной области, т.е. скорость их лимитируется диффузией более подвижного компонента, за исключением (1), где скорость КХР лимитируется диффузией менее подвижного компонента, так как для выделения меди в виде твердой фазы  $Cu(s)$  (5) необходима диффузия обоих компонентов к стокам.

Наименьшую энергию активации в бинарных полупроводниках имеют межузельные атомы (ионы), а из примесей — медь [5]. Поэтому разумно ожидать, что при отжиге в первую очередь "размораживаются" КХР, контролируемые диффузией  $Cu_i$ . Следовательно, энергию активации разгорания зеленого свечения  $E_{зел}^{разг} = 0,36$  эВ по-видимому следует отождествлять с энергией активации диффузии  $Cu_i$ , которая будет интенсивно отжигаться по обратным КХР (1)–(3). Так как разгорание зеленого свечения при  $T_{отж} = (300-400)^\circ C$  сопровождается возрастанием интенсивности и красного свечения в случае  $ZnSe:Cu:Cl$  и  $ZnSe:Cu:In$  (см. фиг. 2 и 3) и красного и желтого свечений в случае  $ZnSe:Cu$  (см. фиг. 1) и поскольку красный "медный" центр непосредственно с  $Cu_i$  не связан (центром красного свечения будем принимать  $Cu'_{zn}D$ , см. § 4 в [2]), то это указывает на то, что отжигается центр безызлучательной рекомбинации, концентрация которого доминирует в знаменателе  $\Phi$ , в [2]. Отсюда следует, что отжигающаяся межузельная медь является центром безызлучательной рекомбинации, см. также [6], т.е. s-центром (при этом  $Cu_i$  отвечает основному требованию для s-центра: электрон захватывается на положительно заряженный центр после захвата дырки). При отжиге образцов  $ZnSe:Cu:Cl$  и  $ZnSe:Cu:In$  поведение  $\Phi_{зел}(T_{отж})$  и  $\Phi_{кр}(T_{отж})$  практически симбатно, т.е.  $\beta = \Phi_{зел} / \Phi_{кр} = const$ , см.

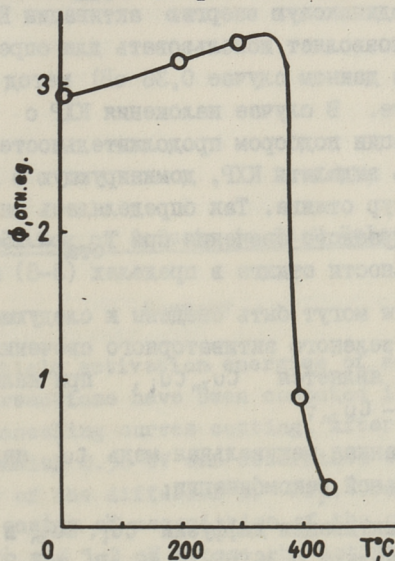
фиг. 2 и 3. Это указывает на то, что изменяется только знаменатель в выражениях  $\Phi_{\text{зел}}$  и  $\Phi_{\text{кр}}$ , т.е. концентрация центров безызлучательной рекомбинации, см. § 3 в [2]. Отсюда следует, что центр зеленого свечения  $\text{ZnSe} : \text{Cu} : \text{Cl}$  и  $\text{ZnSe} : \text{Cu} : \text{In}$  не содержит  $\text{Cu}_i'$ , следовательно, для этих материалов в качестве центра зеленого свечения разумно принять молекулярный центр  $\text{Cu}'_{\text{Zn}} - \text{Cu}'_{\text{Zn}}$ , предложенный Гурвичем [7]. В то же время для  $\text{ZnSe} : \text{Cu}$  (без заметных остатков донорных примесей)  $\Phi_{\text{зел}}$  изменяется с  $T_{\text{отж}}$  в 10–20 раз сильнее, чем  $\Phi_{\text{кр}}$  или  $\Phi_{\text{желт}}$ , см. фиг. 1, что по-видимому происходит за счет возрастания концентрации зеленых центров. Это значит, что отжиг  $\text{Cu}_i'$  сопровождается увеличением концентрации дефектов, ответственных за зеленое свечение в  $\text{ZnSe} : \text{Cu}$ , по всей вероятности по обратной КХР (3). Таким образом, в  $\text{ZnSe} : \text{Cu}$  в роли центра зеленого свечения выступает  $\text{Cu}'_{\text{Zn}} \text{Cu}_i'$ , впервые предложенный в [8]. Объединяя оба случая, приходим к выводу, что зеленое "медное" свечение может быть обусловлено как  $\text{Cu}'_{\text{Zn}} - \text{Cu}'_{\text{Zn}}$ , так и  $\text{Cu}'_{\text{Zn}} \text{Cu}_i'$ . При этом в случае наличия в  $\text{ZnSe} : \text{Cu}$  соактиватора  $D' (\text{Cl}'_{\text{Se}}, \text{In}'_{\text{Zn}}, \text{Al}'_{\text{Zn}}$  и т.д.), частично ассоциирующегося с  $\text{Cu}'_{\text{Zn}}$ , частично компенсируя заряд по уравнению  $[\text{Cu}'_{\text{Zn}}] \approx [D']$ , медь в основном располагается в узлах подрешетки цинка, т.е.  $[\text{Cu}'_{\text{Zn}}] \gg \gg [\text{Cu}_i']$ , поэтому  $[\text{Cu}'_{\text{Zn}} - \text{Cu}'_{\text{Zn}}] \gg [\text{Cu}'_{\text{Zn}} \text{Cu}_i']$ ; в случае  $\text{ZnSe} : \text{Cu}$  без соактиватора медь должна растворяться поровну в узлах и межузлиях для компенсации заряда по уравнению  $[\text{Cu}'_{\text{Zn}}] = [\text{Cu}_i']$ , поэтому ассоциация  $\text{Cu}'_{\text{Zn}}$  с  $\text{Cu}_i'$  более вероятна чем с  $\text{Cu}'_{\text{Zn}}$ , т.е.

$$[\text{Cu}'_{\text{Zn}} \text{Cu}_i'] \gg [\text{Cu}'_{\text{Zn}} - \text{Cu}'_{\text{Zn}}].$$

Введенное предположение, возможно, объясняет и некоторое смещение максимума зеленого свечения от 503–530 нм ( $\text{ZnSe} : \text{Cu}$ ) до 536 нм ( $\text{ZnSe} : \text{Cu} : \text{Cl}$ ) и 550 нм ( $\text{ZnSe} : \text{Cu} : \text{In}$ ), допустив, что свечение  $\text{Cu}'_{\text{Zn}} \text{Cu}_i'$  несколько более коротковолновое, чем свечение  $\text{Cu}'_{\text{Zn}} - \text{Cu}'_{\text{Zn}}$ . Следует отметить, что  $\lambda_{\text{max}} = 503$  нм получается в случае медленного остывания (в течение 18 суток)  $\text{ZnSe} : \text{Cu}$  с 1000 °С до комнатной, т.е. в условиях, наиболее благоприятных для образования ассоциативных центров, в данном случае  $\text{Cu}'_{\text{Zn}} \text{Cu}_i'$ . В последнем случае интенсивность зеленого свечения примерно на 2 по-

рядка выше интенсивности зеленого свечения  $ZnSe : Cu$ , закаленного при  $1000^\circ C$ , что свидетельствует об ассоциативном характере центра зеленого свечения в  $ZnSe : Cu$ . Аналогичным сравнением интенсивности красного свечения в  $ZnSe : Cu : Cl$  приходим к заключению об ассоциативном характере и красных "медных" центров.

Энергию активации гашения (при  $T_{отж} = 370-410^\circ C$ ) зеленого свечения  $E_{гаш}^{зел} = 1,3$  эВ (ее удалось определить только для  $ZnSe : Cu$ ) по-видимому следует приписать диссоциации  $Cu'_{zn}Cu_i$  по прямой КХР (3), т.е. с возрастанием температуры отжига все более "размораживается" и прямая реакция (3). Увеличение скорости прямой КХР (3) способствует и продолжающееся интенсивное выделение меди по КХР (1), употребляющей  $Cu_i$  и сдвигающей равновесие (3) вправо. Следует отметить, что в области  $T_{отж} = (370-410)^\circ C$  происходит резкое гашение интенсивного зеленого свечения  $ZnSe : Cu$ , медленно охлажденного (в течение 18 суток) с  $1000^\circ C$  до комнатной температуры, см. фиг. 10, что очевидно является результатом отжига зеленых центров свечения  $Cu'_{zn}Cu_i$ .



Фиг. 10. Изохронный ( $t = 10$  мин) отжиг  $ZnSe : Cu$ , медленно охлажденного (в течение 18 суток) с  $1000^\circ C$  до комнатной температуры.

Таким образом, отождествив  $E_3$  с  $E_{\text{зел}}^{\text{Гаш}}$  и  $E_{-3}$  с  $E_{\text{зел}}^{\text{Разг}}$ , находим энтальпию КХР (3)  $H_3 = E_3 - E_{-3} = (1,3 \pm 0,2) - (0,36 \pm 0,08) = (0,94 \pm 0,28)$  эВ.

В области  $T_{\text{отж}} = (250-300)$  °С в  $\text{ZnSe:Cu}$  наблюдается не-большое "самостоятельное" (т.е. не сопровождающееся изменением интенсивности других полос свечения) увеличение интенсивности красного свечения с энергией активации  $E_{\text{кр}}^{\text{Разг}} = 0,86$  эВ. Согласно § 3 [2], это обусловлено возрастанием числителя  $\Phi_{\text{кр}}$ , т.е. ростом концентрации  $\text{Cu}'_{\text{ZnD}}$ , поэтому найденную энергию активации по-видимому следует отнести к обратной КХР (4), контролируемой диффузией  $\text{Cu}'_{\text{Zn}}$ , в этом случае  $E_{-4} = 0,86$  эВ - энергия активации диффузии меди замещения в  $\text{ZnSe}$ .

В заключение можно сказать, что отжиг дефектов, отражающихся на спектральном распределении интенсивности свечения селенида цинка с примесью меди (и соактиваторов), происходит одновременно по нескольким КХР. Однако в случае разгорания зеленого свечения в области  $T_{\text{отж}} = (250-300)$  °С все процессы имеют одинаковую энергию активации  $E_{-1} = E_{-2} = E_{-3} = 0,36$  эВ, что позволяет использовать для определения энергии активации (в данном случае 0,36 эВ) метод сечения при изохронном отжиге. В случае наложения КХР с различными энергиями активации подбором продолжительностей изохронного отжига удавалось выделить КХР, доминирующую в измеряемом интервале температур отжига. Так определялась энергия активации разгорания красного свечения при  $T_{\text{отж}} = 250-300$ , выбирая продолжительности отжига в пределах (3-8) мин.

Итоги работы могут быть сведены к следующему:

1) центром зеленого активаторного свечения в  $\text{ZnSe:Cu}$  без соактиватора является  $\text{Cu}'_{\text{Zn}}\text{Cu}_i$ , при наличии же соактиватора -  $\text{Cu}'_{\text{Zn}} - \text{Cu}'_{\text{Zn}}$ ;

2) изолированная межузельная медь  $\text{Cu}_i$  является центром безызлучательной рекомбинации;

3) энергия активации диффузии  $\text{Cu}_i$ ,  $\text{Cu}'_{\text{Zn}}$  и диссоциации  $\text{Cu}'_{\text{Zn}}\text{Cu}_i$  составляют 0,36 эВ, 0,86 эВ и 1,3 эВ, соответственно;

4) энергия связи комплекса  $\text{Cu}'_{\text{Zn}}\text{Cu}_i$  составляет около 0,9 эВ.

## Л и т е р а т у р а

1. A d a s h i, S., M a s h i, Y. Japan. J. Appl. Phys. 14, 12, 2087 (1975).
2. К у к к П.Л., Р я н д у р Н.В. См. наст. сборник, с.23.
3. Г л е с с т о н С., Л е й д л е р К., Э й р и н г Г. Теория абсолютных скоростей реакций, 1948.
4. Д а м а с к А., Д и н с Дж. Точечные дефекты в металлах. "Мир", М., 1966.
5. A s c o l i A. Electronic Materials, New-York-London, 1973, 127.
6. К а в а и Н., К у б а н и в а S., Н о ш и н а Т. Jap. T. Appl. Phys. 13, 10, 1593 (1974).
7. Г у р в и ч А.И. Успехи химии 35, 8, 1495 (1966).
8. Р е н е р, J.S., W i l l i a м с, F.E. J. Chem. Phys. 25, 361 (1956).

P. Kukk, Ö. Rändur

### Annealing of Defects in Zink Selenide

#### Summary

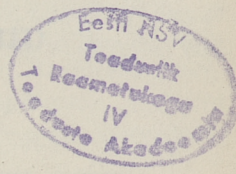
In this article activation energies of some ZnSe:Cu quasi-chemical reactions have been computed in the method of isochronal annealing curves cutting. After measuring luminescence intensity 0.36 eV was determined to be the activation energy of the diffusion of  $\text{Cu}'_i$ , 0.86 eV became the activation energy of association of the centre of red emission  $\text{Cu}'_{\text{Zn}}\text{D}$  and 1.3 eV became the activation energy of dissociation of the centre of green emission  $\text{Cu}'_{\text{Zn}}\text{Cu}'_i$ .

## С о д е р ж а н и е

1.	Х.А. Аарна, П.Л. Кукк, П.Р. Кох, Т.В. Соорм. Растворимость меди и серебра в сульфиде кадмия . . . . .	3
2.	Х.А. Аарна, М.П. Воогне, П.Л. Кукк. Высокотемпературное равновесие дефектов в сульфиде кадмия . . . . .	9
3.	П.Л. Кукк, Н.В. Ряндур. Зависимость интенсивности активаторных полос свечения селенида цинка от концентрации меди . . . . .	23
4.	А.И. Эпик, Ю.А. Варвас. Исследование дефектной структуры монокристаллов селенида кадмия. . . . .	31
5.	Э.Я. Мелликов, Я.В. Хийе, И.В. Карпенко, К.Н. Пучкова, Н.В. Ряндур, М.И. Крункс, Э.П. Веель, Л.И. Тюрн. Улучшение однородности исходных порошковых материалов $CdS$ , используемых при вакуумном напылении пленок . . . . .	43
6.	Э.Я. Мелликов. Механизм рекристаллизации порошка $CdS$ в полисульфидных плавнях . . . . .	53
7.	М.И. Крункс, Э.Я. Мелликов, Я.В. Хийе, Э.П. Веель. Синтез монозернистых порошков сульфоселенида кадмия . . . . .	63
8.	М.Э. Алтосаар, Я.В. Хийе. Рост крупнозернистого сульфида кадмия в присутствии повышенных концентраций плавня хлористого кадмия. . . . .	71
9.	К.В. Керм, М.В. Нирк, П.Э. Тынсберг. Зависимость фазового состава химически пульверизованных пленок сульфида свинца от условий выращивания. . . . .	81
10.	Э.П. Веель, М.И. Крункс, Я.В. Хийе, Э.Я. Мелликов. Влияние условий термической обработки на образование фоточувствительности в порошках $CdS$ . . . . .	87
11.	Ю.А. Варвас, Л.И. Тюрн. Оптимизация параметров фоторезисторов . . . . .	95
12.	Ю.А. Варвас, Л.И. Тюрн. Вопросы легирования селенида кадмия для спеченных фоторезисторов. . . . .	99
13.	О.Д. Буссель, М.М. Раукас. Термодинамический анализ некоторых реакций, происходящих при хромировании железа из газовой фазы . . . . .	III
14.	Э.Я. Мелликов, Я.В. Хийе. Влияние природы плавня на морфологию рекристаллизованного порошка . . . . .	III9



15. М.И. Крункс, Э.П. Веель, Я.В. Хийе, Э.Я. Мелликов. Некоторые вопросы активации монокристаллических порошков сульфоселенидов кадмия. . . . .	127
16. Э.П. Веель, М.И. Крункс, Я.В. Хийе, Э.Я. Мелликов. Л.И. Тюрн. Дезоксидация и рекристаллизация "люминофорного" $\text{CdS}$ при его прокаливании в $\text{H}_2$ и $\text{H}_2\text{S}$ . . . . .	133
17. П.Л. Кукк, Ы.В. Ряддур. Отжиг дефектов в селениде цинка . . . . .	139



© ТПИ, Таллин, 1976

Таллинский политехнический институт

Труды ТПИ № 404

ТРУДЫ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XLII

Полупроводниковые материалы III

Редактор П. Кукк

Техн. редактор В. Ранник

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 18 июня 1976 г.

Подписано к печати 15 декабря 1976 г.

Бумага 60x90/16

Печ. л. 9,5+0,75 приложение

Уч.-изд. л. 8,9

Тираж 300

МВ-07375

Ротапринт ТПИ, Таллин, ул Коскла, 2/9

Зак. № 1363

Цена 89 коп.

СБОРНИК СТАТЕЙ  
ПО  
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
XLII  
(полупроводниковые материалы III)

УДК 539.219.3

Растворимость меди и серебра в сульфиде кадмия.

Аарна Х.А., Кукк П.Л., Кох П.Р., Соорм Т.В.

"Труды Таллинского политехнического института",  
№ 404, 1976, с. 3-8.

В монокристаллах CdS методом атомно-адсорбционной спектроскопии измерена растворимость меди и радиоизотопным методом - растворимость серебра (изотоп  $^{110}\text{Ag}$ ) в широком диапазоне температур и давлений паров кадмия. Результаты могут быть представлены в виде:

$$\{\text{Cu}\} = 3 \cdot 10^{24} \exp\left(-\frac{0,94 \text{ эВ}}{kT}\right)$$

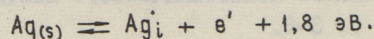
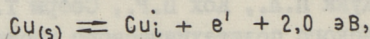
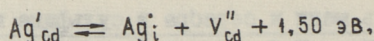
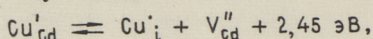
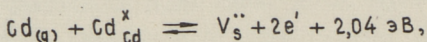
$$\{\text{Ag}\} = 5 \cdot 10^{21} p_{\text{Cd}}^{-1/4} \exp\left(-\frac{0,80 \text{ эВ}}{kT}\right).$$

Обсуждено распределение меди и серебра по узлам, межузлиям и внутрикристаллическим выделениям.

Фигур - 4, библиографических названий - 16.

Высокотемпературное равновесие дефектов в сульфиде кадмия. Аарна Х.А., Воогне М.П., Кукк П.Л. "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. 9-21.

Измерением высокотемпературной проводимости сульфида кадмия с примесью меди, серебра или золота найдены энтальпии следующих квазихимических реакций:



Обсуждены механизмы растворения вышеотмеченных примесей.

Таблиц - 1, фигур - 5, библиографических названий - 13.

УДК 537.311.322

Зависимость интенсивности активаторных полос свечения селенида цинка от концентрации меди.

Кукк П.Л., Ряндур Н.В. "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. 23-30.

Исследована зависимость интенсивности активаторных полос свечения  $\text{ZnSe}:\text{Cu}:\text{Cl}$  от концентрации  $\text{Cu}$  в пределах  $\{\text{Cu}\} = 10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при  $\{\text{Cl}\} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Обсуждена природа дефектов, ответственных за красную и зеленую полосы свечения. В качестве центра безызлучательной рекомбинации предложен комплекс из трех атомов меди (один в узле подрешетки цинка, два - в межузлиях).

Фигур - 2, библиографических названий - 9.

Исследование дефектной структуры монокристаллов селенида кадмия. Эпик А.И., Варвас Ю.А., "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. 31-41.

Измерена высокотемпературная проводимость нелегированных монокристаллов CdSe в парах кадмия и легированных медью монокристаллов CdSe в парах кадмия и селена. В нелегированном CdSe при температурах  $> 700^\circ\text{C}$  доминирующими дефектами являются двукратно заряженные донорные дефекты ( $V_{\text{Se}}^{\cdot\cdot}$  или  $\text{Cd}_i^{\cdot\cdot}$ ), также определена концентрация электрически активной донорной примеси.

В легированном медью ( $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) CdSe при  $800^\circ\text{C}$  в парах кадмия и селена доминирующими дефектами являются межузельные атомы меди и ассоциаты, состоящие из межузельной меди и вакансии кадмия. Предполагается, что не вся введенная при легировании медь содержится в кристалле в электрически активной форме. Определена энтальпия растворения электрически активной меди  $\Delta H_{\text{Sol.}} \approx 2,08 \pm 0,3 \text{ эВ}$ .

На основании полученных результатов для системы CdSe: Cu ( $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) при температуре  $800^\circ\text{C}$  методом Броувера рассчитана зависимость концентрации дефектов от давления паров кадмия.

Таблиц - I, фигур - 8, библиографических названий - II.

Улучшение однородности исходных порошковых материалов CdS, используемых при вакуумном напылении пленок. Мелликов Э.Я., Хийе Я.В., Карпенко И.В., Пучкова К.Н., Ряндур Н.В., Крункс М.И., Веель Э.П., Тюрн Л.И. "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. 43-51.

Изучены возможности применения вакуумного отжига для предварительной обработки исходных порошковых материалов,

применяемых для получения базовых пленок в тонкопленочных CdS - Cu<sub>2</sub>S фотопреобразователях. Показано, что вакуумный отжиг при 700-750 °С в течение четырех часов позволяет получить однородные материалы с одинаковыми для различных партий CdS электропроводностью и интенсивностью фотолюминесценции, не зависящими от тех же свойств в исходных порошках. Сделан вывод, что вакуумный отжиг позволяет удалить как избыточные непрореагировавшие компоненты основного вещества, так и примеси хлора и кислорода.

Таблиц - 6, фигур - 2, библиографических названий - 8.

УДК 621.315.592:546.28

Механизм рекристаллизации порошка CdS в полисульфидных плавнях. Мелликов Э.Я. "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. 53-61.

Изучены механизм рекристаллизации и морфология кристаллов порошка CdS в зависимости от количества полисульфидного плавня (Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>6</sub>). Показано, что плавень может обуславливать или спекающее, или диспергирующее действие исходного порошка. Факторами, определяющими влияние плавня, являются его природа и концентрация в системе.

Фигур - 5, библиографических названий - 25.

УДК 548.53:(621.3.032.35:546.48+221)

Синтез монокристаллических порошков сульфоселенида кадмия. Крункс М.И., Мелликов Э.Я., Хийе Я.В., Веель Э.П. "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. 63-69.

Методом Дебая-Шеррера изучался фазовый состав порошкообразного CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>, полученного прокаливанием CdS и CdSe в присутствии плавня CdCl<sub>2</sub> в закрытых квар-

цевых ампулах. Для образования равновесных твердых растворов при 800 °С достаточно 10-минутного прогрева, а при более высоких температурах не более 3 мин. Средний диаметр зерен  $CdS_{x}Se_{1-x}$ , определенный по удельной поверхности рекристаллизованного порошка, зависит от температуры прокаливания (600–1000 °С) экспоненциально. Энергия активации процесса роста объема кристаллов  $CdS$  14–16,5 и для  $CdSe$  12,5–15,2 ккал/моль. С увеличением содержания  $CdS$  в шихте средний диаметр частиц уменьшается.

Таблиц – 1, фигур – 2, библиографических названий – 15.

УДК 621.315.592:546.28

Рост крупнозернистого сульфида кадмия в присутствии повышенных концентраций плавня хлористого кадмия.  
Алтосаар М.Э., Хийе Я.В. "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. 71–79.

С целью оптимизации препаративных условий получения узкодисперсного порошка  $CdS$ , в котором каждое зерно является монокристаллом, проведено исследование влияния концентрации плавня  $CdCl_2$  на кинетику и механизм рекристаллизации порошка  $CdS$  в закрытых ампулах. Эксперименты проводились при соотношениях объемов жидкой и твердой фаз от 1:0,83 до 1:2,3.

Установлено, что процесс роста частиц не является чистой коалесценцией, т.е. диффузионным ростом крупных частиц за счет мелких, а значительное количество частиц коагулируется. Удельный вес последнего процесса увеличивается при уменьшении количества жидкой фазы плавня.

Таблиц – 1, фигур – 3, библиографических названий – 7.

Зависимость фазового состава химически пульверизованных пленок сульфида свинца от условий выращивания. Керм К.В., Нирк М.В., Тынсберг П.Э. "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. 81-85.

Исследована зависимость фазового состава химически пульверизованных пленок сульфида свинца от условий выращивания. Исследование химического состава пленок PbS показало, что на состав пленок влияют: концентрация применяемых компонентов реакции, температура подложки, скорость распыления и состав раствора. Полученные данные анализа показывают, что пленки окисляются в значительной степени при температурах выше 350 °С. Продуктами окисления являются  $PbSO_4$  и  $PbO \cdot PbSO_4$ .

Таблиц - 2, фигур - 1, библиографических названий - 5.

УДК 548.53:(621.3.032.35:546.48'221)

Влияние условий термической обработки на образование фоточувствительности в порошках CdS. Веель Э.П., Крункс М.И., Хийе Я.В., Мелликов Э.Я. "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. 87-94.

Изучено возникновение фоточувствительности в порошке сульфида кадмия, полученного прокаливанием шихты CdS - 0,05 % Cu ( $CuCl_2$ ), 0,1 % Cl ( $CdCl_2$ ) в закрытой системе в присутствии разных количеств кислорода, серы и кадмия с последующим измельчением, просеиванием и отжигом в атмосфере воздуха. Максимальная фоточувствительность и кратность наблюдаются в области избытка серы. Необходимая температура прокаливания шихты выше 700 °С. Показано, что порошки, полученные в закрытой ампуле при постоянной концентрации плавня, имеют больший средний размер первичных



зерен и меньше мелкой малофоточувствительной фракции, по сравнению с порошками, полученными в открытой системе.

Фигур - 9, библиографических названий - 10.

УДК 537.311.33:546

Оптимизация параметров фоторезисторов. Варвас Ю.А., Тюрн Л.И. "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. 95-98.

Зависимости фотоэлектрических параметров селенистокадмиевых фоторезисторов от технологических факторов обрабатывали методом наименьших квадратов. Были получены трехмерные графики в координатах "фотоэлектрический параметр (кратность, фотопроводимость и т.д.) - два технологического параметра". Результаты расчетов представляются в виде проекций изопараметрических кривых на поверхность концентраций меди и хлора или на поверхность температуры и продолжительности сенсibilизации. Исходя из полученных графиков можно изготовить фоторезисторы с заданными фотоэлектрическими параметрами.

Фигур - 3.

УДК 621.315.592:546.22\*48

Вопросы легирования селенида кадмия для спеченных фоторезисторов. Варвас Ю.А., Тюрн Л.И. "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. 99-109.

Замерили высокотемпературную проводимость таблеток селенида кадмия. Установлено, что высокотемпературная проводимость поликристаллического селенида кадмия описывается закономерностями, характерными для монокристаллов. Медью и хлором легированный селенид кадмия обладает сложным условием электронейтральности. Медь находится преимущественно в виде дефекта  $Cu_i$ , концентрация других медьсодержащих дефектов зависит от степени легирования: увеличение концентрации меди приводит к увеличению концентрации ассоциа-

та ( $Cu_iV_{Cd}$ )'. Разработали программу для расчета высокотемпературного равновесия дефектов. При низких температурах доминируют примесные дефекты, при высоких увеличивается доля собственных дефектов.

Фигур - 7, библиографических названий - 10.

УДК 669.268.4:1

Термодинамический анализ некоторых реакций, происходящих при хромировании железа из газовой фазы. Буссель О.Д., Раукас М.М. "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. III-III8.

С помощью термодинамического анализа обсуждены возможные реакции в процессе получения диффузионного хромового покрытия на железе.

Таблиц - I, фигур - I, библиографических названий - 25.

УДК 621.315.592

Влияние природы плавня на морфологию рекристаллизованного порошка. Мелликов Э.Я., Хийе Я.В. "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. II9-II26.

Методом электронно-сканирующей микроскопии изучена морфология кристаллов в зависимости от температуры изотермической рекристаллизации и природы плавня.

Показано, что форма кристаллов и морфология их поверхностей зависят от природы плавня. Эта зависимость объясняется различием в содержании компонентов  $CdS$  в жидкой фазе и разной способностью плавней отравлять изломы на поверхности растущих кристаллов.

Фигур - 8, библиографических названий - 27.

УДК 548.53(62Г.3.032:546.48'22Г)

Некоторые вопросы активации монокристаллических порошков сульфоселенидов кадмия, Крункс М.И., Веель Э.П., Хийе Я.В., Мелликов Э.Я. "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. 127-132.

Максимальная фоточувствительность порошка  $CdS_{0,6}Se_{0,4}-Cl$  достигается при его активации в закрытых кварцевых ампулах в присутствии 0,065-0,075 % меди ( $CuCl_2$ ). Для  $CdSe-Cl$  порошка оптимальная концентрация меди уменьшается до 0,025-0,055 %. Избыток селена в исходном  $CdSe$  уменьшает фоточувствительность на несколько порядков. Это отрицательное влияние можно ослабить добавлением в ампулы для прокаливания определенных количеств кислорода. Минимальная температура активационного прокаливания при продолжительности 0,5-4 часа должна быть выше 800 °С. Быстрое охлаждение шихты приводит к высокой темновой проводимости кристаллов.

Фигур - 4, библиографических названий - 12.

УДК 62Г.3Г5.592:546.28

Дезоксидация и рекристаллизация "люминофорного"  $CdS$  при его прокаливании в  $H_2$  и  $H_2S$ . Веель Э.П., Крункс М.И., Хийе Я.В., Мелликов Э.Я., Тьри Л.И. "Труды Таллинского политехнического института", № 404, 1976, с. 133-138.

Проведено исследование механизма рекристаллизации "люминофорного" сульфида кадмия при его прокаливании в потоках водорода и сероводорода в интервале 550-700 °С, а также сравнительной эффективности удаления кислородсодержащих примесей указанными агентами.

Определением удельной поверхности и седиментометрически установлено, что скорость рекристаллизации в среде  $H_2S$

немного выше, чем в  $H_2$ . Наблюдается прямая зависимость между крупностью зерен исходного материала и продукта.

Нефелометрическим анализом обнаружено, что как водород, так и сероводород обладают примерно одинаковой дезоксилирующей эффективностью, причем концентрация сульфат-ионов снижается при очистке от 0,6 % до  $5 \cdot 10^{-3}$  %.

Таблиц - 2, фигур - 3, библиографических названий - 3.

УДК 537.226; 537.311.322

Отжиг дефектов в селениде цинка. Кук П.Л.,  
Ряндур Н.В. "Труды Таллинского политехнического  
института", № 404, 1976, с. 139-149.

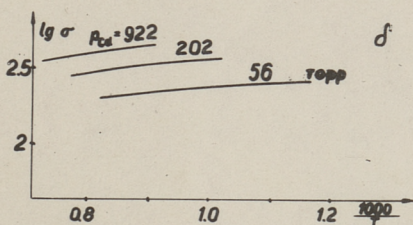
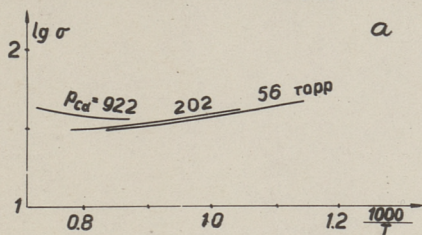
За отжигом дефектов селенида цинка с примесью меди и соактиваторов (хлор, индий) следили по изменению спектрального распределения интенсивности люминесценции. Энергия активации квазихимических реакций отжига определялась методом сечения изохронных кривых отжига. Полученные энергии активации 0,36 эВ и 0,86 эВ приписаны диффузии  $Cu_i$  и  $Cu'_{zn}$  соответственно. Энергия распада  $Cu'_{zn} - I,3$  эВ, энергия связи - 0,9 эВ. Предполагается, что центром зеленого "медного" свечения в  $ZnSe : Cu$  без соактиватора является  $Cu'_{zn}Cu_i$ , при наличии соактиватора -  $Cu'_{zn} - Cu'_{zn}$ .

Фигур - 10, библиографических названий - 8.





Исправление  
 На странице 104 заменить фигуру 3 следующей фигурой.



Фиг. 3. Расчетные значения высокотемпературной проводимости: а) "нелигированного", б) легированного селенида кадмия.

Цена 89 коп.