

TALLINNA POLÜTEHNILISE  
INSTITUUDI TOIMETISED  
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 323

СБОРНИК СТАТЕЙ  
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ  
XXX

(Полупроводниковые материалы II)

ТАЛЛИН 1972



Ep. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED  
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 323

1972

УДК 537.311.33

Сборник статей  
по  
**ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ ХХХ**

(Полупроводниковые материалы II)



Таллин 1972

1978  
TÄÄLLÄ PÖLJETÄÄN VASTAAN  
TÄÄLLÄ PÖLJETÄÄN VASTAAN  
1978

1978

TEKNOLOGIAN  
XXIII



УДК 538.69.539.124

К.П. Лотт

F -ЦЕНТР И ЦЕНТРЫ НЕКОНТРОЛИРУЕМЫХ  
ПРИМЕСЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnS

Аппаратура и техника эксперимента. В данной работе изучены монокристаллы ZnS перед и после аддитивного окрашивания, используя методы ЭПР и люминесценции. Спектры ЭПР регистрировались радиоспектрометром типа РЭ-1301, измерения магнитного поля провели с помощью измерителя магнитной индукции Е II-2, частота контролировалась с помощью частотомера ЧЗ-4 и супергетеродинного переносчика частоты Ч4-7. Спектры люминесценции получены с помощью ФЭУ-17А, ФЭУ-22 и электрометрической системы регистрации. Промежуточные температуры объекта получены с помощью паров азота. Для оценки концентрации парамагнитных центров использовались стандартные образцы парамагнитных центров из ДФПГ.

Объекты исследования. Монокристаллы ZnS выращены методом Бриджмена. Основными неконтролируемыми примесями в этих кристаллах являются ионы  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{+}$  и А-центр.

Результаты и их обсуждение. I.  $Fe^{3+}$ . Параметры спинового гамильтониана [1]:

$$g = 2.0194$$

$$a = 127,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$$

$$A = 7,69 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

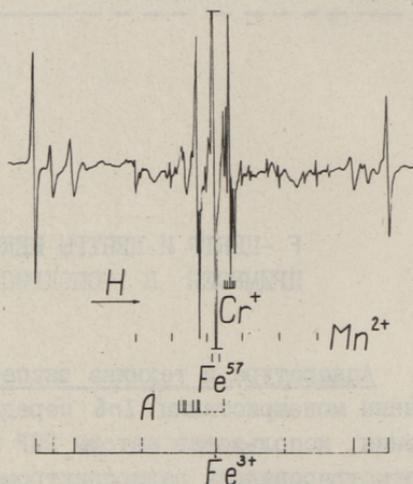
В наших опытах ион  $Fe^{3+}$  существовал во всех объектах до и после аддитивного окрашивания. В конце кристалла концентрация ионов  $Fe^{3+}$  в несколько раз выше, чем в начале

кристалла. Было замечено, что существование железа в кристалле не влияет на возникновение и стабильность F-центра. Во время ионизации  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ , а также в обратном процессе не наблюдалось изменений в интенсивности F-центра.

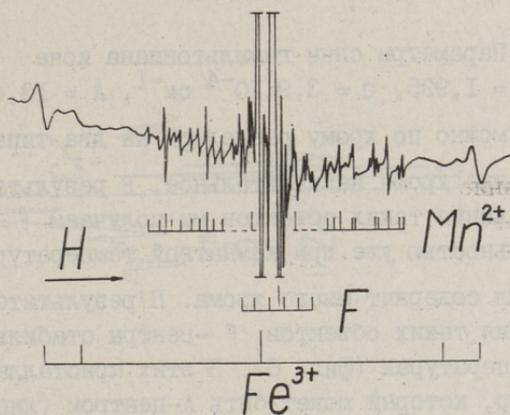
Особенностью центра железа в некоторых объектах, вырезанных из конца монокристалла, является существование дополнительных линий тонкой структуры (фиг. 1). Эти линии могут быть обусловлены гексагональными доменами. На фиг. 2 показан спектр ЭПР аддитивно окрашенного монокристалла  $ZnS$ , в котором F-центры стабильны уже при комнатной температуре.

2.  $Mn^{2+}$ . Марганец существует в природе в виде изотопа  $Mn^{55}$  (100%), спин ядра которого  $I = 5/2$ . Во всех исследованных монокристаллах наблюдался СТС марганца при комнатной температуре. СТС марганца наблюдался и во всех аддитивно окрашенных монокристаллах  $ZnS$ . Не было замечено влияния марганца на F-центр. При низких температурах линии марганца могут служить реперами для идентификации других центров. При  $77^\circ K$  регистрацию линий СТС F-центра затрудняет спектр  $Fe^{3+}$  (фиг. 3). Но так как параметр СТС F-центра  $A$  зависит сильно от температуры, то спектр марганца мешает регистрации СТС F-центра при комнатной температуре (фиг. 4).

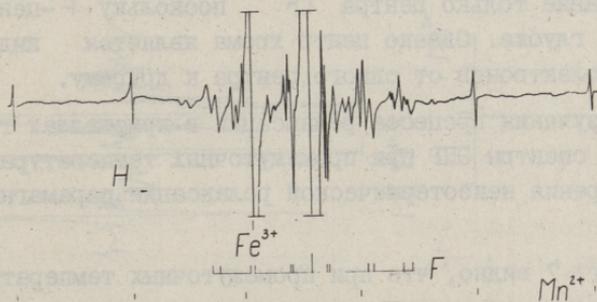
Во многих объектах СТС марганца полностью исчезает при низких температурах. Для исключения иона  $Fe^{3+}$ , F-центр возбуждался УФ-м при комнатной температуре и после охлаждения кристалла в темноте регистрировался спектр ЭПР F-центра, исключив тем самым регистрацию центров  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  (фиг. 5).



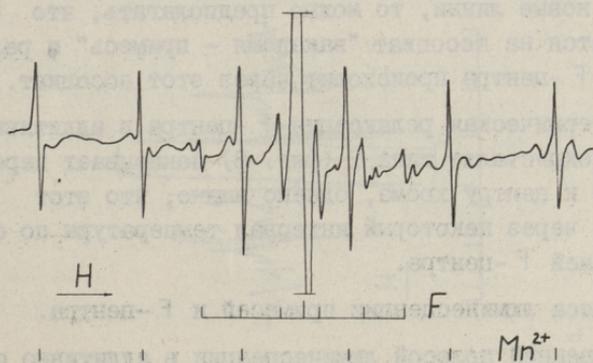
Фиг. 1. Спектр ЭПР при  $H \parallel [001]$ ,  $T = 77^\circ K$  после облучения УФ-м.



Фиг. 2. Парамагнитный  $Fe^{3+}$  центр в аддитивно окрашенном монокристалле  $ZnS$ .  
 $\vec{H} \parallel [001]$ ,  $T = 77^\circ K$ .



Фиг. 3. Спектр ЭПР марганца в аддитивно окрашенном монокристалле  $ZnS$  при  $77^\circ K$ ,  
 $\vec{H} \parallel [111]$  после облучения УФ-м.



Фиг. 4. Спектр ЭПР марганца в аддитивно окрашенном монокристалле при  $300^\circ K$ ,  $\vec{H} \parallel [111]$ .

3.  $\text{Cr}^+$ . Параметры спин гамильтониана иона  $\text{Cr}^+$  следующие [1]  $g = 1,995$ ,  $a = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A = 13,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Кристаллы можно по хрому разделить на два типа:

1) Содержание хрома незначительное. В результате аддитивного окрашивания таких объектов мы получаем F-центры с высокой стабильностью уже при комнатной температуре.

2) Кристалл содержит много хрома. В результате аддитивного окрашивания таких объектов F-центры стабильны только при низких температурах (фиг. 6). В этих кристаллах существует тоже центр, который может быть A-центром (линии 1 и 2), однако не ясно, почему не происходят изменения этих центров в результате аддитивного окрашивания.

Причиной стабильности или нестабильности не может быть существование только центра  $\text{Cr}^+$ , поскольку F-центр энергетически глубже. Однако центр хрома является индикатором перехода электронов от одного центра к другому.

Для изучения процесса релаксации в кристаллах типа 2 мы наблюдали спектры ЭПР при промежуточных температурах и провели измерения неизотермической релаксации парамагнитных центров.

На фиг. 7 видно, что при промежуточных температурах появляются новые линии, которые при низких магнитных полях не замораживаются после охлаждения до  $77^\circ \text{K}$ .

Так как A фактор СТС F-центра увеличивается с повышением температуры и в то же время F-центр релаксирует и возникают новые линии, то можно предполагать, что электрон захватывается на ассоциат "вакансия - примесь" и релаксация электрона F-центра происходит через этот ассоциат.

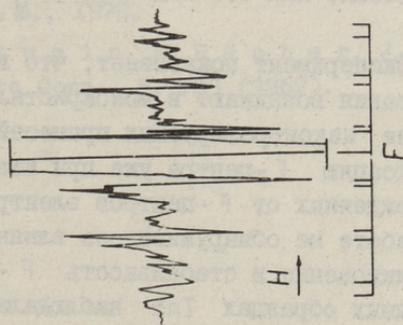
Неизотермическая релаксация F-центра в аддитивно окрашенном монокристалле типа 2 (фиг. 8) показывает переход электронов к центру хрома, однако видно, что этот процесс происходит через некоторый интервал температуры по сравнению с релаксацией F-центра.

4. Полоса люминесценции примесей и F-центра.

Единственной полосой люминесценции в аддитивно окрашенном монокристалле  $\text{ZnS}$  типа I оказалась полоса F-центра с максимумом  $0,85 \mu$  (фиг. 9).

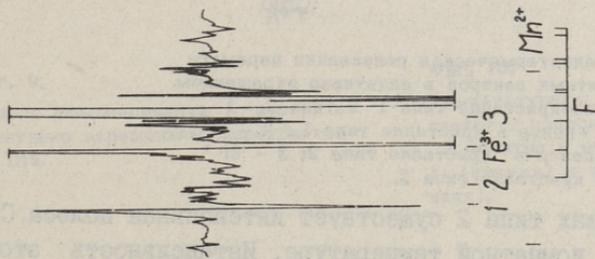
Фиг. 5.

Спектр ЭПР F-центра при  $\parallel [111]$ ,  
 $T = 150^\circ\text{K}$  после облучения УФ-м при  
 комнатной температуре.



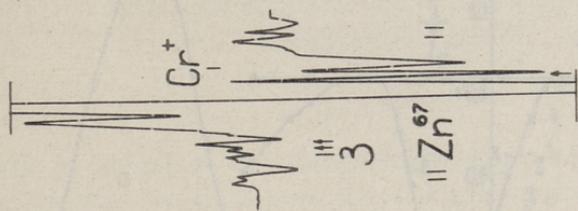
Фиг. 6.

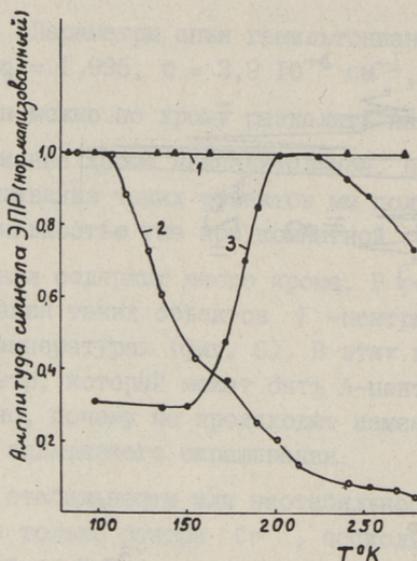
Спектр ЭПР F-центра в ZnS типа 2.  
 $\parallel [111]$ ,  $T = 77^\circ\text{K}$ . Неидентифици-  
 рованные линии отмечены номерами.



Фиг. 7.

Спектр ЭПР центральной части  
 F-центра при  $T = 150^\circ\text{K}$   $\parallel [111]$ .  
 Стрелками отмечены новые центры.



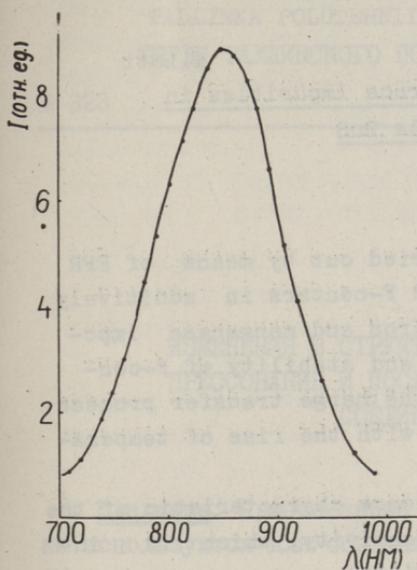


Фиг. 8. Неизотермическая релаксация парамагнитных центров в аддитивно окрашенном монокристалле типа 1 и типа 2. 1 -  $F^-$ -центр в кристалле типа 1; 2 -  $F^-$ -центр в кристалле типа 2; 3 -  $Cr^{3+}$  в кристалле типа 2.

В монокристаллах типа 2 существует интенсивная полоса СА-люминесценции при комнатной температуре. Интенсивность этой полосы падает с понижением температуры и вместо этого возникает полоса  $0,85 \mu$  (фиг. 10).

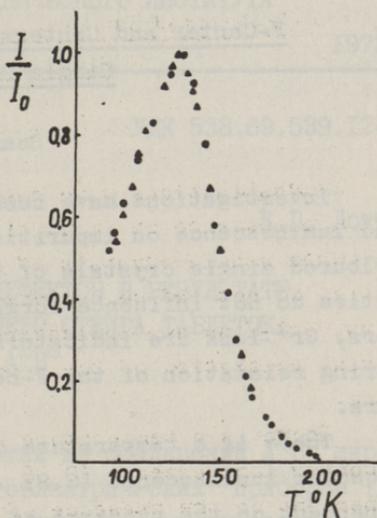
Заметим, что полоса  $0,85 \mu$  является внутрицентральной полосой [2] и поэтому температурная зависимость в кристаллах типа 1 и 2 одинаковая, как это видно на фиг. 10.

Заклучение. Эксперимент показывает, что в результате аддитивного окрашивания возникают в монокристаллах ZnS  $F^-$ -центры. Существование неконтролируемых примесей в кристалле обуславливает релаксацию  $F^-$ -центра уже при низких температурах. Часть освобожденных от  $F^-$ -центров электронов захватывается хромом. В работе не обнаруживалось влияние железа и марганца на возникновение и стабильность  $F^-$ -центров. Во всех аддитивно окрашенных образцах ZnS наблюдалась полоса люминесценции  $F^-$ -центра.



Фиг. 9.

Полоса люминесценции F-центра в аддитивно окрашенном монокристалле ZnS.



Фиг. 10.

Температурная зависимость интенсивности полосы люминесценции F-центра в монокристаллах типа 1 (кружки) и типа 2 (треугольники).

## Л и т е р а т у р а

1. Р.С. Т а й т л. В сборнике "Физика и химия соединений А<sup>2+</sup>В<sup>6+</sup>", Изд. "Мир", М., 1970.

2. K. L e u t w e i n, A. R ä u b e r, J. S c h n e i - d e r. Solid State Comm., 2, 783 (1967).

F-Center and Centers of Trace Impurities in  
Single Crystals ZnS

Summary

Investigations have been carried out by means of EPR and luminescence on impurities and F-centers in additively coloured single crystals of ZnS. Iron and manganese impurities do not influence formation and stability of F-centers.  $\text{Cr}^{+}$ -ions are indicators in the charge transfer process during relaxation of the F-center with the rise of temperature.

There is a temperature dependence characteristic of the F-center luminescence (0.85 ) intensity, which is independent on the presence of impurities.

УДК 538.69.539.124

К.П. Лотт

ИЗМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРЕ ДЕФЕКТОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ  
ПРЕССОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОТЖИГА ТАБЛЕТОК  
СОЕДИНЕНИЙ  $A^2B^6$

Введение. Прессованные таблетки из соединений  $A^2B^6$  широко используются для создания фотоэлектрических приборов [1] Обычно процесс механической деформации рассматривается как измельчение материала и процесс отжига как создание электрического контакта между микрочастицами и сенсибилизация зерен.

Прессование таблеток  $ZnS$  сопровождается возникновением F-центров на сильно искаженных участках решетки [2]. Высокая концентрация парамагнитных центров возникает и в результате раздробления монокристаллов  $CdS$  и  $CdSe$  в вакууме [3,4].

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные об изменении структуры центров в процессе прессования и отжига таблеток из соединений  $A^2B^6$ .

Объекты исследования. Аппаратура и методика эксперимента Объектами исследования использовались нелегированные и легированные донорами и акцепторами порошки соединений  $A^2B^6$ . Присутствие различных примесей и собственных дефектов, а также их состояние контролировалось методами ЭПР и люминесценции. Сигнал поглощения ЭПР регистрировался радиоспектрометром типа РЭ 1301. Измерения ЭПР проводились как при 300 °К, так и при 77 °К.

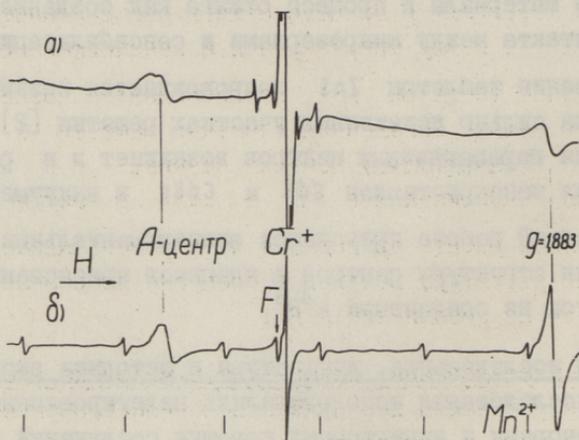
В качестве приемника фотолюминесцентного излучения использовались фотоумножители типа ФЭУ-17 и ФЭУ-22. Для регистрации использовалась электрометрическая схема регистрации.

Прессованные под давлением 1000–13000 ат таблетки находились во время измерения и отжига в откаченных до высокого

вакуума кварцевых ампулах. Исследования процесса отжига проводились методом импульсного нагрева образца [5]. Измерения проводились при 300 °К и 77 °К, исключив тем самым температурную зависимость линии ЭПР. Длительность отжига при данной температуре 1 час.

### Экспериментальная часть. I. Сульфид цинка.

Результаты прессования монокристаллов и порошков ZnS аналогичны [6], однако замечена следующая особенность. В результате прессования легированных алюминием монокристаллов возникает центр с  $g = 1,883$  и шириной 8 гаусс. При этом F-центр возникает с малой интенсивностью или вообще отсутствует (фиг. 1). Амплитуда линии с  $g = 1,883$  при этом сильно зависит от давления прессовки (фиг. 2). Линия с  $g = 1,883$  изотропная. Этот парамагнитный дефект можно рассматривать как подвижный электрон в донорной зоне [7].

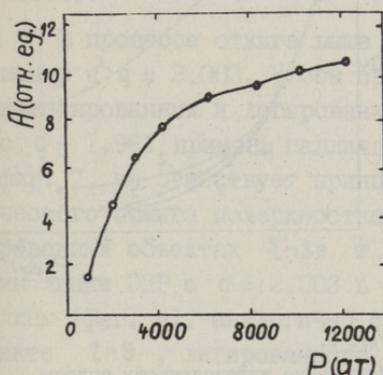


Фиг. 1. ЭПР поглощение при 77°К после облучения светом длиной волны 365 нм прессованных под давлением 10000 ат таблеток ZnS :

- а) Перед и после прессования наблюдается СТС центра  $(Cr^{53})^+$
- б) Интенсивность F-центра слабая по сравнению с центром  $g = 1,883$ .

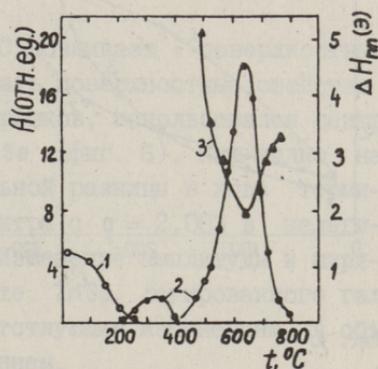
Отжиг центра с  $g = 1,883$ , полученного в результате прессования, подобен процессу отжига F-центра в чистых кристал-

лах. Однако изменение  $F$ -центра во время отжига зависит от концентрации алюминия в кристалле. Здесь мы имеем случай высокой концентрации алюминия, при которой в спектре ЭПР  $F$ -центр не наблюдается. В этих объектах в результате отжига возникает центр с  $g = 2,003$  уже при  $200^\circ\text{C}$  и исчезает при  $380-400^\circ\text{C}$ . При  $450-500^\circ\text{C}$  снова возникает центр с  $g = 2,003$  (фиг. 3).



Фиг. 2.

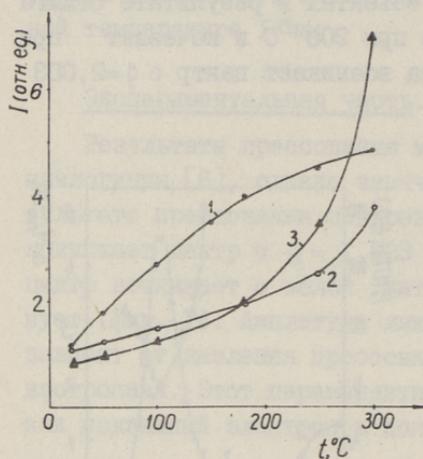
Зависимость амплитуды сигнала ЭПР центра с  $g = 1,883$  от давления прессования.



Фиг. 3.

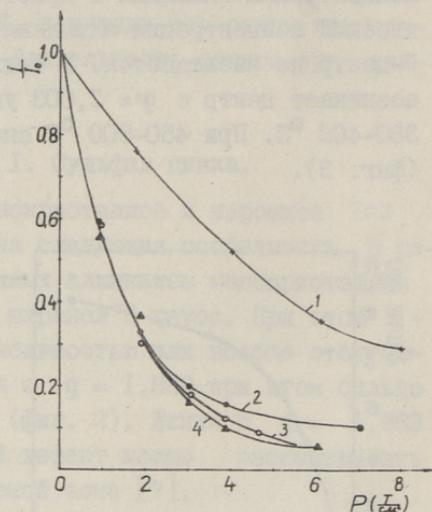
Зависимость амплитуды (A) 1 - линия с  $g = 1,883$ , 2 - линии с  $g = 2,003$  от температуры отжига. 3 - изменение ширины от пика до пика линии с  $g = 2,003$ .

В дополнение к вышеотмеченным изменениям в спектре ЭПР во время импульсного отжига происходят изменения и в спектрах люминесценции. В результате прессования (10000 ат) возникает широкая зеленая (530 нм) полоса люминесценции. В процессе отжига эта полоса исчезает уже при  $200-300^\circ\text{C}$ , а начальная интенсивность СА-полосы восстанавливается частично (фиг. 4). Максимумы СА-полосы индия и галлия не сдвигаются в результате прессования, однако сильно уменьшаются по интенсивности. В результате низкотемпературного отжига СА-полосы индия и галлия восстанавливаются частично (фиг. 4). Центр подвижных электронов с  $g = 1,883$  в объектах, легированных индием и галлием, не наблюдался. Таким образом, мы установили связь между зеленой полосой и центром подвижных электронов. Оба они исчезают уже при отжиге  $200-300^\circ\text{C}$ , что указывает на происходящие процессы в сильно искаженных областях кристаллической решетки.



Фиг. 4.

Восстановление интенсивности СА-полосы в результате отжига в течение 1 часа при данной температуре 1, 2 и 3 - СА полосы алюминия, галлия и индия соответственно.



Фиг. 5.

Изменение интенсивности полосы люминесценции в ZnSe: 1 - 610 нм, 2 - 460 нм, 3 - 640 нм, 4 - 530 нм в зависимости от давления прессовки. Измерения проводились при 77°К.

Исчезновение F-центра в таблетках при 300-350 °С, по-видимому, связано с рекомбинацией  $V_s$  и  $S_i$ . Интенсивное появление поверхностного центра с  $g = 2,003$  при 500-600 °С обусловлено десорбцией кислорода с поверхностных центров, что обнаружено и в [12]. Сильное изменение ширины линии можно приписать существованию двух центров [4], интенсивность которых изменяется с температурой различно, а также изменению ширины широкой линии. Уменьшение амплитуды поверхностного центра, начиная с 600-650 °С, связано с упорядочением решетки. Наши опыты по отжигу F-центров в аддитивно окрашенных монокристаллах показали, что интенсивная диффузия вакансий серы на поверхность начинается при тех же температурах.

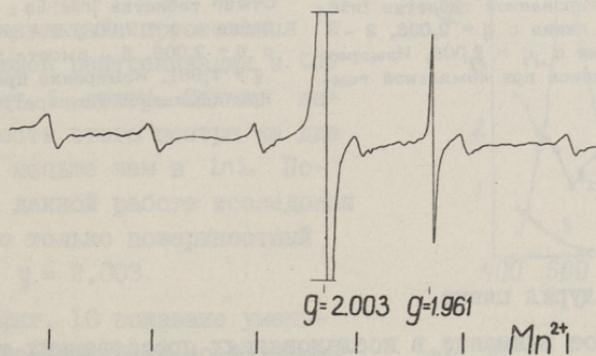
## 2. Селенид цинка.

В результате прессования селенида цинка возникает F-центр с малой интенсивностью по сравнению с сульфидом цинка.

Основными "индикаторами" происходящих изменений являются различные полосы люминесценции (фиг. 5) и возникший при отжиге поверхностный парамагнитный центр с  $g = 2,003$ .

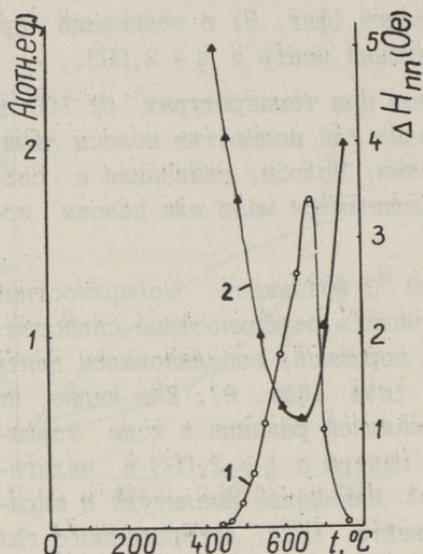
Отжиг прессованных объектов при температурах от 100 до 400 °C восстанавливает частично или полностью полосы люминесценции, связанные с примесями. Полосы, связанные с собственными дефектами, восстанавливаются мало или совсем исчезают.

В процессе отжига выше 400 °C возникает поверхностный центр с  $g = 2,003$ . Чтобы сравнивать поверхностные свойства нелегированных и легированных порошков, использовался центр с  $g = 1,961$  примеси галлия в  $ZnSe$  (фиг. 6). Как видно на фиг. 7, не существует принципиальной разницы в ходе термического отжига поверхностного центра с  $g = 2,003$  в нелегированных объектах  $ZnSe$  и  $ZnS$ . Изменение амплитуды и ширины линии ЭПР с  $g = 2,003$  в объекте  $ZnSe$ , легированного галлием (фиг. 8), аналогично соответствующим изменениям в объекте  $ZnS$ , легированного алюминием.



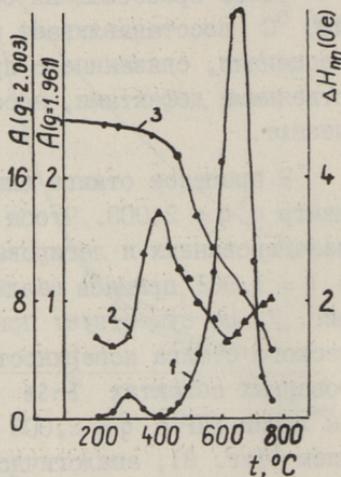
Фиг. 6. Спектр ЭПР таблетки  $ZnSe:Ga$  после отжига при 870°C. Измерение проводилось при комнатной температуре.

Таким образом, высокая концентрация галлия ( $10^{-2}$  %) не влияет на возникновение поверхностного центра. Уменьшение амплитуды центра с  $g = 1,961$  в процессе отжига независимо от механической деформации порошка связано с уничтожением этого высокотемпературного дефекта.



Фиг. 7.

Отжиг нелегированной таблетки ZnSe: 1 - высота линии с  $q = 2,003$ , 2 - ширина линии с  $q = 2,003$ . Измерения проводились при комнатной температуре.

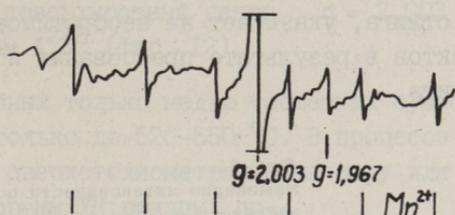


Фиг. 8.

Отжиг таблетки ZnSe: Ga: 1 - высота линии с  $q = 2,003$ , 2 - ширина линии с  $q = 2,003$ , 3 - высота линии с  $q = 1,961$ . Измерения проводились при комнатной температуре.

### 3. Теллурид цинка.

Основное внимание в исследованиях прессованных таблеток ZnTe было уделено изучению нового парамагнитного поверхностного дефекта галлия с  $q = 1,967$  вместе с поверхностным центром с  $q = 2,003$  (фиг. 9). Как видно на фиг. 10, изменение амплитуды и ширины линии с  $q = 2,003$  поверхностного центра в ZnTe: Ga аналогично соответствующим изменениям в ZnSe: Ga. Ход отжига центров с  $q = 1,967$  и  $q = 1,961$  соответственно в ZnTe и ZnSe также аналогичный. Аналогично происходит и восстановление полосы люминесценции галлия в процессе отжига с 100 до 400 °C. Нужно отметить, что подобного центра галлия в ZnS получить нам не удалось.



Фиг. 9. Спектр ЭПР таблетки ZnTe:60 после отжига при 620°C.

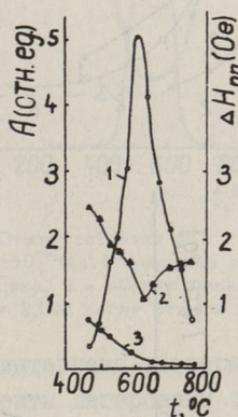
#### 4. Сульфид кадмия.

Исследованию влияния механической деформации и отжига на свойства таблеток CdS, используемых в качестве фоторезисторов, уделялось особое внимание. Использовались как чистые, так и легированные донорами и акцепторами прессованные объекты.

В результате прессования и последующей рентгенизации в CdS возникает F-центр. Однако интенсивность этого центра на два порядка меньше чем в ZnS. Поэтому в данной работе исследован подробно только поверхностный центр с  $g = 2,003$ .

На фиг. 10 показано уменьшение интенсивности после люминесценции в результате механической деформации. В результате термического отжига в интервале температур 100–400°C происходит частичное восстановление примесных полос. Однако не наблюдалось восстановления полосы краевой люминесценции и полосы 604 нм.

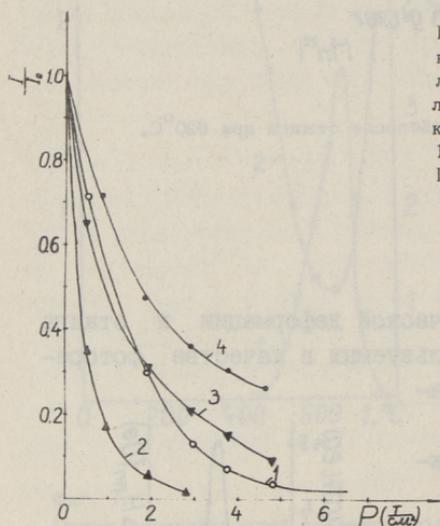
На фиг. 11 видно частичное восстановление полосы меди ( $1,05 \mu$ ) в таблетке CdS:Cu:Cl в процессе низкотемпературного отжига. Факт, что не все полосы восстанавливаются оди-



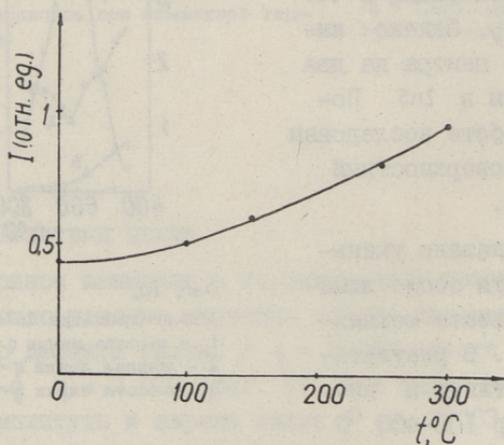
Фиг. 10.

Отжиг таблетки ZnTe:60  
 1 - высота линии  $g=2,003$ ,  
 2 - ширина линии  $g=2,003$ ,  
 3 - высота линии  $g=1,967$ .

наково в процессе отжига, указывает на необратимое изменение структуры дефектов в результате прессования и низкотемпературного отжига.



Фиг. 11. Изменение интенсивности полосы люминесценции в CdS : 1 - 517 нм, краевая люминесценция; 2 - 530 нм, широкая зеленая люминесценция хлора; 3 - 760 нм, красная полоса SA люминесценции; 4 - 1050 нм, длинноволновая полоса меди. Измерения проведены при 77°K.



Фиг. 12. Восстановление интенсивности длинноволновой полосы (1,05 μ) меди в сульфиде кадмия. Измерения проведены при 77°K.

Характерным является влияние нестехиометрии и доноров УП группы на условия возникновения поверхностных центров с  $g = 2,003$ . В чистом CdS и в компенсированном CdS:Cu:Cl

возникает поверхностный центр с  $g = 2,003$  подобно другим соединениям  $A^2B^6$  (фиг. 12).

В легированных только медью таблетках существует поверхностный центр только до 520–550 °С. В процессе отжига объектов, содержащих сверхстехиометрическую серу или легированных только донорами III группы, поверхностный центр не наблюдается. Это указывает на то, что поверхностный центр может быть связан с анионной вакансией.

Одним из индикаторов происходящих процессов в структуре дефектов является изменение сигнала марганца в ходе отжига прессованных объектов. По характеру изменения марганца образцы можно разделить на 3 категории:

1) Спектр марганца существует при низких температурах (до 400 °С). Эти объекты легированы хлором и медью в равной концентрации.

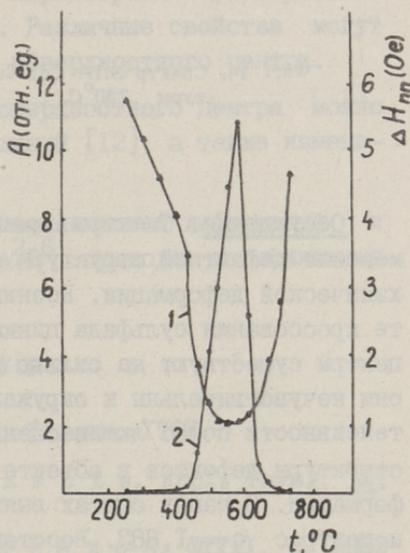
2). Марганец существует в узком интервале температур (например от 500 до 800 °С). Эти объекты легированы хлором и медью. Концентрация хлора значительно превышает концентрацию меди (фиг. 13). В этих двух случаях часто наблюдается и суперсверхтонкая структура марганца.

3) марганец существует во всей температурной шкале отжига.

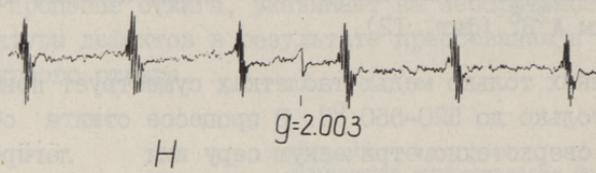
В этих объектах концентрация меди или серебра значительно превышает концентрацию донорных примесей.

#### 5. Селенид и теллурид кадмия.

В процессе термического отжига таблеток селенида и теллурида кадмия возникают аналогичные другим соединениям  $A^2B^6$  поверхностные центры.



Фиг. 13. Отжигу таблетки  $CdS : 5 \cdot 10^{-4}Cu : 10^{-2}Cl$ : 1 - ширина от пика до пика, 2 - высота линии с  $g = 2,003$  после отжига до 730 °С.



Фиг. 14. Спектр ЭПР  $\text{CdS}:\text{Cu}:\text{Cl}$  после отжига до температуры  $730^\circ\text{C}$ .

Обсуждение. Спектры люминесценции и ЭПР показывают изменение дефектной структуры соединений  $\text{A}^2\text{B}^6$  в результате механической деформации. Возникновение F-центров в результате прессования сульфида цинка хорошо известно [2,8,9]. Эти центры существуют на **сильно** искаженных участках решетки и они нечувствительны к окружающей атмосфере. Уменьшение интенсивности полос люминесценции связано также с изменением структуры дефектов в объекте в результате механической деформации. В наших опытах выявились два новых центра: F-центр и центр с  $g = 1,883$ . Восстановление люминесценции SA-полосы и исчезновение центра с  $g = 1,883$  показывают, что эти новые донорные центры в основном локализованы на **сильно** искаженных участках решетки.

Низкотемпературный (до  $500^\circ\text{C}$ ) отжиг механически деформированных соединений  $\text{A}^2\text{B}^6$  не восстанавливает прежнюю дефективную структуру полностью. В результате высокотемпературного отжига (до  $900^\circ\text{C}$ ) уничтожаются дефекты, происходящие вследствие механической деформации, в то же время происходит изменение стехиометрии из-за выделения отдельной фазы **металла**.

Происхождение возникающих при отжиге поверхностных центров пока неясно.

В литературе [10,11] указывается на отсутствие расщепления из-за спина ядра  $\text{Zn}^{67}$  или  $\text{Cd}^{111}$ ,  $\text{Cd}^{113}$ . Тем самым исключается существование металла в межузлиях.

Из-за позитивного сдвига  $g$  - фактора дается предпочтение вакансиям кадмия (цинка) [10, 12]. Все-таки существует F-центр в сульфиде цинка с тем же  $g$  - фактором [8]. Позитивный сдвиг  $g$  - фактора можно объяснить с помощью смешанных электронных конфигураций [13]. С другой стороны, этот парамагнитный дефект не обладает свойствами, характерными F-центрам: отсутствуют окраска, характерная фоточувствительность и полоса люминесценции. Различные свойства могут быть обусловлены и особенностями поверхностного центра.

Изменение ширины линии ЭПР поверхностного центра можно объяснить на основе модели двух линий [12], а также изменением ширины широкой линии.

Итак, можно утверждать, что механическая деформация и последующий ее отжиг соединений  $A^2B^6$  приводят к сложным изменениям в дефектной структуре.

#### Л и т е р а т у р а

1. П.Л. Кукк. Диссертация, Таллин, 1967.
2. G.K. Walters, T.L. Estle. Appl. Phys., 32, 1854 (1961).
3. З.З. Дитина, Л.П. Страхов. ФТТ I, 8, 3089 (1966).
4. З.З. Дитина, Л.П. Страхов. ФТП I, 1730 (1967).
5. Л.А. Пунг, Ю.Ю. Халдре. ФТТ, 8, 8 (1966).
6. А.Э. Отс, К.-С.К. Ребане. ФТТ, 13, 1219 (1971).
7. К.А. Мюллер, J. Schneider. Phys. Letters, 4, 288 (1963).
8. J. Schneider. A. Räuuber. Solid State Comm., 2, 779 (1967).
9. А.Э. Отс. Автореферат диссертации, Тарту, 1971.
10. I. Kusunoki, M. Onchi, S. Onnishi. Japan. J. Appl. Phys., 4, 230 (1965).
11. Т. Аризуми, Т. Мизутани, К. Шимакава. Japan. J. Appl. Phys., 8, 12, 1411 (1969).

12. З.З. Д и т и н а, Л.П. С т р а х о в. Вестн.Лен.Унив.  
4, I, 129 (1971).

13. R.H. B a r t r a m, C.E. S w e m b e r g, S.Y. L a.  
Phys. Rev., 162, 759 (1967).

K.Lott

Changes in Structure of Defects as Result of  
the Mechanical Deformation and the Following  
Annealing of Pellets of Compounds  $A^2B^6$

Summary

Changes in spectrum of EPR and luminescence caused by mechanical deformation and annealing of compounds  $A^2B^6$  are investigated. Mechanical deformation causes an F-center and a center with  $g = 1.883$  in ZnS and also a decrease of intensity of luminescence.

The annealing process produces a paramagnetic surface center with  $g = 2.003$  in every compound  $A^2B^6$ . New lines of gallium are observed in ZnSe and ZnTe.

The origin of the surface paramagnetic center has been discussed.

УДК 537.311.33:546.22 48

Я.В.Хийе, Э.Я.Мелликов, И.М.Бузмакова

ВАКУУМНЫЙ ОТЖИГ ПОРОШКООБРАЗНОГО СЕЛЕНИДА  
КАДМИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛА ПОСТОЯННОГО  
СОСТАВА

$CdS$  и  $CdSe$  синтезированные из элементов при высокой температуре в газовой фазе по методике [1], имеют тенденцию кроме растворенного нестехиометричного кадмия содержать избыток кадмия в виде отдельной фазы [2, 5-8]. По-видимому, при синтезе реакция взаимодействия элементов доходит не до конца и система обогащается кадмием, как компонентом, имеющим более высокую температуру кипения [3].

Разные партии исходного материала содержат неконтролируемое количество избыточных компонентов, что затрудняет воспроизводимое изготовление полупроводниковых приборов [4].

Соморjai [8] наблюдал появление темного налета на кристаллах  $CdS$ , прогретых в вакууме. Данное явление он объяснил диффузией коллоидных частиц кадмия, находящихся внутри кристалла, на поверхность. Аналогичное появление темного осадка наблюдали и мы при нагревании чистого  $CdS$  в вакууме при температуре 825 °C [2]. В [5] наблюдали после отжига в вакууме появление на поверхности сульфида кадмия частиц размерами 0,1 мкм. Для удаления избыточного компонента в  $CdS$  и  $CdSe$  существует несколько методов.

I. Компенсация избыточного компонента другим компонентом в закрытой системе при высокой температуре не эффективна, так как требует точного определения исходного состава.

2. **Обработка** материала под давлением в двухзонной печи может привести к образованию отдельной фазы компенсирующего компонента.

3. Отжиг материала в вакууме исследован в работах Со-  
морья на монокристаллах  $CdS$  [8,9]. Данный способ по-  
зволяет получать сульфид кадмия определенного состава, со-  
ответствующего общему минимальному давлению пара над твер-  
дой фазой. Преимуществом является то, что достигаемое от-  
клонение от стехиометрии определяется только температурой  
отжига.

В данной работе изучались возможности применения час-  
тичной вакуумной сублимации для получения порошкообразного  
селенида постоянного состава.

Описание эксперимента. В данной работе использовали  $CdS$  и  $CdSe$ , синтезированные из элементов в паровой фазе [1] со степенью чистоты  $> 99,99\%$ . Навески  $CdSe$  насыпали в открытую кварцевую ампулу и помещали в эвакуируемую кварцевую трубу. Чтобы избежать влияния толщины порошково-  
го слоя, ампула вращалась в трубе. Этим достигалось равно-  
мерное испарение всех кристаллов. Вакуумную сублимацию про-  
водили в горизонтальной трубчатой печи Т 40/600 при темпе-  
ратуре  $725^\circ C$ . Контроль температуры и регулировку с точно-  
стью  $\pm 5^\circ C$  проводили автоматическим потенциометром ЭПП-09-  
-М1. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой,  
объем трубы эвакуировали форвакуумным насосом ВВ-461-М.

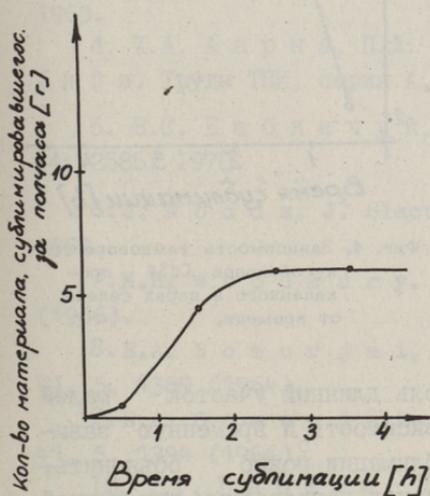
Потеря веса определялась взвешиванием, проводимость  
измерялась методом столба порошка под давлением [10].

Результаты опытов и их анализ. Зависимость скорости  
сублимации от продолжительности прокалки можно разделить  
на 3 ступени (см. фиг. 1). Первоначальная малая скорость  
сублимации сменяется большей и в конечном итоге достига-  
ется постоянная скорость. Такой ход кривой скорости сублима-  
ции в [8] объясняется контролируемым действием процесса  
диффузии избытка серы или кадмия из объема на поверхность  
кристалла. Из-за практически полной диссоциации сульфида  
кадмия в паровой фазе [13] по закону действующих масс

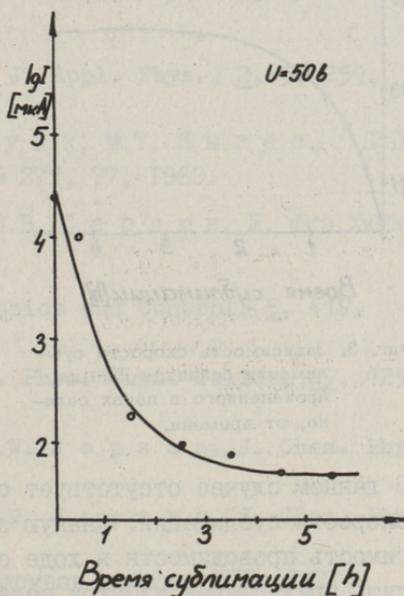
$$K_p = P_{Cd} \cdot P_{Se_2}^{1/2}$$

избыточный компонент на поверхности кристалла препятствует интенсивному испарению другого и тем самым испарению соединения в целом. При достижении нормальной скорости сублимации материал приобретает состав, отвечающий точке минимального общего давления пара [8].

Приведенные расчеты дали равновесную концентрацию нестехиометричного кадмия в селениде кадмия при температуре  $825^{\circ}\text{C}$  примерно  $4 \cdot 10^{-6}$  мольных долей. Отклонение от стехиометрии определяли также экспериментально методом экстрагирования уксусной кислотой [II]. Анализ показал, что исходный CdSe содержал  $5,5 \cdot 10^{-12}$  мольных долей кадмия и CdSe после достижения постоянной скорости сублимации —  $1 \cdot 10^{-2}$  мольных долей кадмия.



Фиг. 1. Зависимость скорости сублимации селенида кадмия от времени.

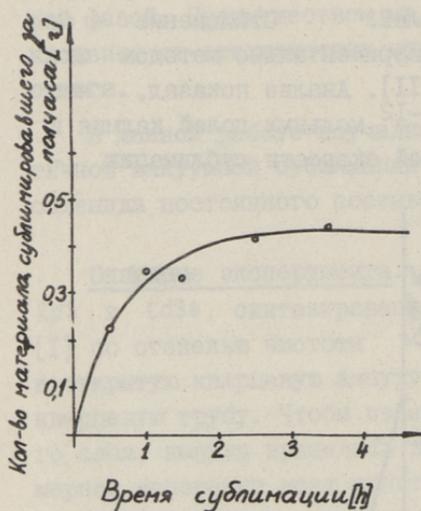


Фиг. 2. Зависимость темнового тока образцов CdSe от времени.

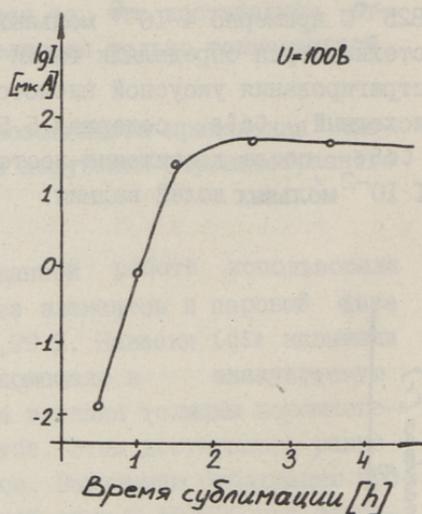
Результаты анализов указывают на уменьшение избытка кадмия в ходе сублимации. Необходимо подчеркнуть, что полученные концентрации кадмия относительные, так как содержатся кислородные соединения кадмия, которые также растворяются в уксусной кислоте, давая этим постоянную ошибку, не определялось.

Уменьшение проводимости в ходе сублимации (фиг. 2) находится в полном соответствии с кривой кинетики сублимации.

Зависимость изменения проводимости и скорости сублимации во времени для селенида кадмия, предварительно обработанного селеном при 900 °С в течение 24 часов, представлена на фиг. 3 и 4.



Фиг. 3. Зависимость скорости сублимации селенида кадмия, прокаленного в парах селена, от времени.



Фиг. 4. Зависимость темнового тока образцов CdSe, прокаленного в парах селена, от времени.

В данном случае отсутствует столь длинный участок малой скорости сублимации. Данную зависимость и временную зависимость проводимости в ходе сублимации можно объяснить, лишь предполагая избыток селена над равновесным при данной температуре составом. Материал теряет избыток компонента по принципу сублимации, контролируемой диффузией. Уменьшение избытка селена ( $V_{cd}$ ) сопровождается увеличением проводимости до стационарного значения.

То, что в результате состав материала соответствует точке минимального общего давления пара, доказывают фиг. 2 и 4, где уровни конечной проводимости имеют приблизительно равные значения.

Отсюда отжиг в вакууме дает возможность воспроизводимого получения порошков постоянного состава. Быстрая диффузия собственных дефектов [13,14] и малые размеры исходных кристаллов (до 100 мкм) дают основание предположить, что достаточно длительный прогрев в вакууме при непрерывном вращении материала дает возможность гомогенизировать весь объем кристалла.

### Л и т е р а т у р а

1. Ю.Х. Шаулов, Э.Н. Костина. Ж. физ. химии 42, 2049, 1968
2. Я.В. Хийе, Э.Я. Мелликов, И.М. Бузмакова. См. наст. сб.
3. Н. Тцвота. Japan. J. Appl. Phys., 2, 5, 259, 1963.
4. Х.А. Аарна, П.Л. Кукк, М.Т. Ныгес, Я.В. Хийе. Труды ТПИ, серия А, № 279, 77, 1969.
5. В.С. Бабинчук, В.В. Сердюк. Ж. физ. химии 44: 2585, 1970
6. J. Woods. J. Electronics and Control, 5, 417, 1958.
7. Н.Н. Woodbury. J. Phys. Chem. Solids, 27, 1257 (1966).
8. Е.А. Somorjai, D.W. Jeresen. J. Chem. Phys., 41, 5, 1389 (1964).
9. Е.А. Somorjai, D.W. Jeresen. J. Chem. Phys., 41, 5, 1394 (1964).
10. Т.Р. Варема. Дипломная работа. ТПИ, 1971.
11. Э.Я. Мелликов, Я.В. Хийе. См. наст. сб.
12. А.А. Туманов, И.М. Шахверди. Труды по химии и хим. технологии. Горьковский ГУ, 2, 372, 1962.
13. P. Goldfinger, M. Jeunehomme. Trans. Far. Soc., 59, 492, 2851 (1963).
14. D. Shaw, R. Whelen. Phys. Stat. Sol., 36, 2, 705, (1969).
15. К.В. Вöер, R. Вoун, O. Goeде. Phys. Stat. Sol., 3, 1684 (1963).

J.Hiie, E.Mellikov, I.Buzmakova

Annealing in Vacuum as the Method for Producing  
Material with Constant Composition

Summary

The evaporation rate and the conductivity of cadmium selenide powder have been studied during annealing in vacuum. Experiments indicate that the conductivity of cadmium selenide with different deviation from stoichiometry approaches stationary value during annealing in vacuum. The evaporation rate increases and approaches stationary value too. This indicates that annealing in vacuum can produce cadmium selenide powder with constant deviation from stoichiometry.

УДК 537.311.33:546.22'48

Я.В.Хийе, Э.Я.Мелликов, И.М.Бузмакова

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПРОВОДЯЩЕГО  
ПОРОШКООБРАЗНОГО СУЛЬФИДА КАДМИЯ

В настоящее время доказано, что при взаимодействии с сульфидом кадмия, а также с другими халькогенидами подгруппы цинка кислород может участвовать по крайней мере в пяти различных процессах (см., например, обзоры [1,2]) Первый эффект связан с образованием твердого раствора в системе  $CdS - CdO$  [3,4]. В [4] установлено, что растворимость окиси кадмия в сульфиде кадмия при  $1238^\circ K$  достигает около 0,1 мол. %. Во-вторых, при легировании кислородом внутри запрещенной зоны появляются дискретные уровни, чаще всего ловушки для электронов или примесные зоны [5]. В-третьих, кислород адсорбируется на поверхности сульфида кадмия, где действует как акцептор, связывая электроны проводимости и увеличивая изгиб зон на поверхности поликристаллического материала [6, 7]. В-четвертых, кислород может окислять как кадмий, так и серу и тем самым изменять их парциальные давления. Вследствие большой устойчивости  $SO_2$  кислород может вести себя как восстанавливающий агент [8, 9, 10]. И, наконец, в присутствии плавней хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов кислород участвует в процессе хлорирующего обжига (см. обзор [2])

Из вышесказанного вытекает важность учета кислородного фактора для получения полупроводниковых материалов с воспроизводимыми свойствами. Однако количественный учет является довольно трудным. Даже в закрытых кварцевых трубках имеется опасность загрязнения кислородом ввиду неполной дегазации системы, проникновения кислорода при высокой температуре через стенки кварцевой ампулы [11] и присутствия кислорода в исходном материале либо в растворенном виде, либо в виде ад-

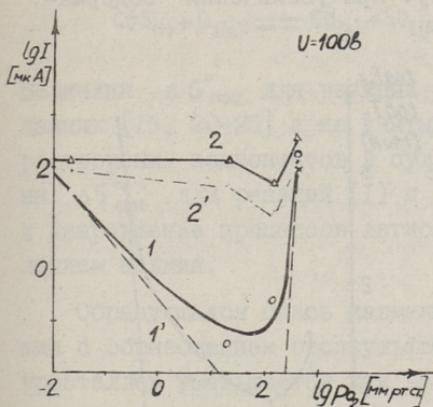
сорбированных соединений. При высокой температуре могут параллельно идти как растворение кислорода, так и образование  $\text{SO}_2$  с увеличением парциального давления кадмия [9]. Поэтому раздельное изучение окислительного и восстановительного действия кислорода затруднено. Часть авторов, прокаливавших монокристаллы и поликристаллические образцы сульфида кадмия на воздухе или в порошке  $\text{CdO}$ , отмечают окислительное действие кислорода, выражающееся в сильном уменьшении темновой проводимости образцов [5,12,13]. Другие [10,14] наблюдают в закрытых системах противоположное явление, а в [4] указывается на то и другое.

В литературе полностью отсутствуют данные относительно объемного действия кислорода в присутствии примесей меди и хлора, способствующих возникновению высокой и стабильной фоточувствительности в сульфиде кадмия [5].

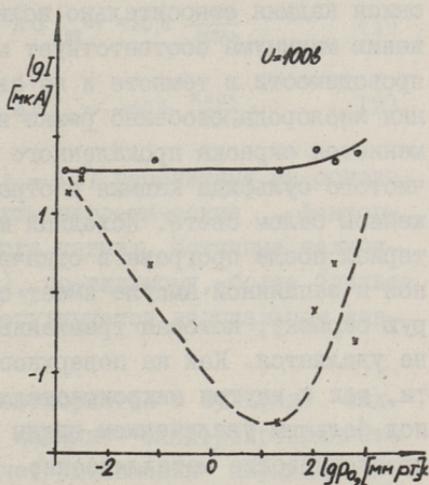
В настоящей работе делается попытка исследовать влияние кислорода на электро- и фотопроводимость порошкообразного сульфида кадмия при его прокалке в закрытых кварцевых ампулах как в присутствии примесей меди и хлора, так и без них. Выбор порошка в качестве объекта исследования обосновывается более благоприятными кинетическими факторами по сравнению с монокристаллами.

Методика эксперимента. Использовался порошкообразный сульфид кадмия, синтезированный из элементов по методике, указанной в [15]. Примеси, двуххлористая медь (хч) и хлористый кадмий, вносились в шихту в виде водного раствора. Хлористый кадмий очищался хроматографическим методом по [16]. Шихта высушивалась на воздухе при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 16 часов. Кислород дозировался в шихту в виде  $\text{CdO}$  или в ампулы в виде воздуха или чистого газа непосредственно до их запаивания. Ампулы (объем 12–13 мл) с шихтой предварительно откачивались до  $10^{-5}$  мм рт.ст. при  $100^\circ\text{C}$ . Навески порошка сульфида кадмия по 10 г прокаливались в закрытых кварцевых ампулах при температуре  $830^\circ\text{C}$  в течение 3 часов и охлаждались медленно около  $300^\circ\text{C}$  час $^{-1}$ . Измерения электро- и фотопроводимости порошков проводились по методике [17,18]. Порошки травились смесью  $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$  (2:1:1) при комнатной температуре в течение 30 сек.

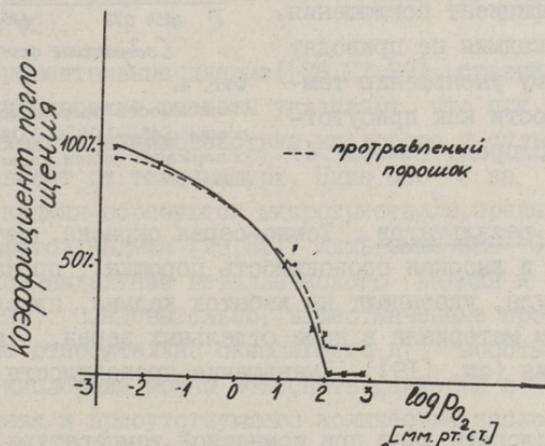
Экспериментальные результаты. Как видно из фиг. 1 и 2, электропроводность как чистого, так и легированного порошка сульфида кадмия, прокаленного в запаянных ампулах в присут-



Фиг. 1. Зависимость проводимости порошка сульфида кадмия от начального парциального давления кислорода, протравленный порошок (2), темновая проводимость (1'), (2').

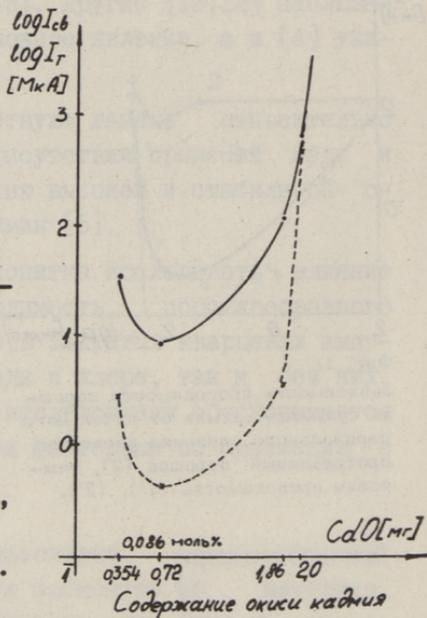


Фиг. 2. Зависимость проводимости порошка  $CdS-0,05Cu-0,1Cl$  от начального парциального давления кислорода.



Фиг. 3. Коэффициент поглощения света при длине волны 620 нм порошкообразного сульфида кадмия в зависимости от начального парциального давления кислорода.

ствии различных количеств кислорода, 1) имеет широкий минимум относительно начального давления кислорода. Ширина минимума составляет для чистого сульфида кадмия от 0,02 до 0,4 мол. % и для  $CdS-0,05Cu-0,1Cl$  2) от 0,07 до 0,17 мол. % окиси кадмия относительно количества сульфида кадмия. Положению минимума соответствует максимум кратности изменения проводимости в темноте и на свету. При увеличении содержания кислорода особенно резко изменяется окраска прокаленного чистого сульфида кадмия в отраженном белом свете. Исходный материал после прогрева в откачанной и запаивной ампуле имеет серую окраску, которая травлением не удаляется. Как на поверхности, так и внутри микрокристаллов под большим увеличением видны микроскопические металлические включения. При увеличении концентрации кислорода серая окраска ослабляется и порошок становится желтым, неразличимым от исходного непрокаленного порошка, относительно которого на фиг. 3 определен коэффициент поглощения. Добавки окиси кадмия не приводят к столь сильному уменьшению темновой проводимости как присутствие чистого кислорода (см. фиг. 4)

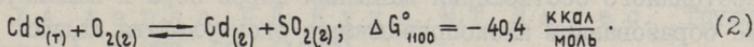
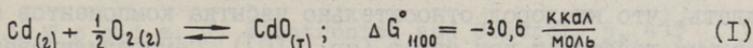


Фиг. 4. Зависимость проводимости порошка  $CdS-0,03Cu-0,034Cl$  от содержания окиси кадмия в шихте.

Обсуждение результатов. Темно-серая окраска, металлические включения и высокая проводимость порошка, прокаленного в закрытой ампуле, указывают на избыток кадмия, присутствующего в исходном материале в виде отдельных зерен, покрытых сульфидом кадмия (см. [19]). Уменьшение проводимости порошка

- 1) Давление кислорода дано при комнатной температуре.
- 2) Цифры перед символами меди и хлора обозначают их весовое процентное содержание в шихте.

при увеличении содержания кислорода можно объяснить преимущественной реакцией кислорода с избытком кадмия по уравнению (1), несмотря на большее уменьшение свободной энергии по (2).



Величины  $\Delta G_{1100}^{\circ}$  для реакции (1) - (3) рассчитаны на основе данных [15, 20-25] и не учитывают энергетические факторы растворения компонентов в сульфиде кадмия. Истинные величины  $\Delta G_{1100}^{\circ}$  для реакций (1) и (2), по-видимому, более близкие и направление процессов легко регулируется парциальным давлением кадмия.

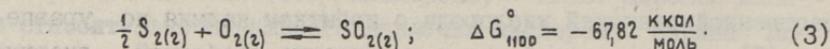
Образующаяся окись кадмия растворяется в сульфиде кадмия с образованием окисульфида кадмия. Электропроводность кристаллов уменьшается как за счет уменьшения парциального давления кадмия, так и за счет растворения кислорода в сульфиде кадмия. Уменьшение парциального давления кадмия сопровождается удалением темной окраски порошка (фиг. 3).

После исчерпывания избытка кадмия и насыщения сульфида кадмия кислородом дальнейшее увеличение парциального давления кислорода приводит к восстановительному действию по уравнению (2).

Экспериментальные данные ([26, 27, 29], сравни также [28]) и термодинамические расчеты указывают, что при избытке кислорода механизм взаимодействия кислорода и сульфида кадмия сильно зависит от температуры. Ниже 600 °C на поверхности сульфида кадмия образуются микрокристаллы среднего и основного сульфатов кадмия [29, 30]. Лишь выше 600 °C начинается интенсивное выделение металлического кадмия и сернистого газа [27, 29]. Следовательно, вышеотмеченные противоречия в литературе относительно окисляющего и восстанавливающего действия кислорода можно объяснить разницей в температурах прокаливания и присутствующего количества кислорода, что в действительности в [5, 10] наблюдается.

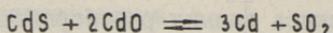
В случае присутствия избытка серы в исходном материале кислород в первую очередь реагирует с серой по уравнению (3)

вследствие очень сильного уменьшения свободной энергии.

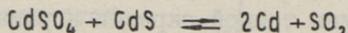
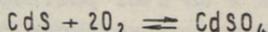


Следовательно, на основе вышесказанного можно утверждать, что кислород относительно избытка компонентов серы и кадмия действует как буфер (ср. [10]). Саморегулированием постоянного соотношения давления паров серы и кадмия, а также образованием низкопроводящего оксисульфида кадмия можно объяснить многие практические рекомендации по прокаливанию сульфида кадмия либо в кислородосодержащей атмосфере, либо в присутствии кислородных соединений кадмия для уменьшения его темновой проводимости [31, 32].

Наблюдаемое на фиг. 2 и 4 различие во влиянии чистого кислорода и окиси кадмия объясняется освобождением большего количества в случае  $CdO$ . По реакции



на 1 моль кислорода образуется 3 г-атома кадмия. В связи с этим можно отметить, что соответственно уравнениям



добавки сульфата кадмия действует аналогично свободному кислороду.

## В ы в о д ы

1. Кислород в первую очередь реагирует с избыточным компонентом.

2. Восстановительное действие кислорода в закрытой системе наблюдается при количестве, превышающем предел его растворимости в сульфиде кадмия и при температурах, превышающих 600 °С.

## Л и т е р а т у р а

1. Х.Х. Вудбери. В сб. "Физика и химия соединений А<sup>2</sup>В<sup>6</sup>", Мир, 189 (1970).

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

3. D.C. Reynolds, S.J. Czuzak, R.C. Allen, C.C. Reynolds. J. Opt. Soc. Amer., 45, 136 (1955).

4. О.Ф. Луцкая, Б.Ф. Ормонт, И.А. Качалова. Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 7, 930 (1971).

5. J. Woods. J. Electronics and Control, 2, 417 (1958).

6. Х.А. Аарна, П.Л. Кукк, М.Т. Ныгес. Труды ТПИ, серия А, № 279, 67, (1969).

7. Х.А. Аарна, П.Л. Кукк, М.Т. Ныгес, Я.В. Хийе. Труды ТПИ, серия А, № 279, 77 (1969).

8. F.A. Kröger, J.A.M. Dikhoff. J. Electrochem. Soc., 99, 144 (1952).

9. W. van Gool. Philips Res. Repts., Suppl. 2, 52 (1961).

10. Н.Н. Woodbury. J. Phys. Chem. Solids, 27, 125 (1966).

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

12. А.М. Гурвич, Р.В. Катомина, А.П. Никифорова. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 507 (1965).

13. Ю.А. Варвас, П.Л. Кукк. Труды ТПИ, серия А, № 262, 1968, 59.

14. C.Z. van Doorn. Solid st. Commun, 2, 355 (1965).

15. Ю.Х. Шаулов, Э.Н. Костина. Ж. физ. химии, 42, 2049 (1968)

16. А.М. Гурвич, Т.Б. Гапон, М.С. Рабинович. Материалы У совещания по люминесценции, Тарту, 363, (1957)

17. Ю.А. Варвас, Я.В. Хийе, Э.Я. Мелликов. Труды ТПИ, серия А, № 279, 43 (1969).

18. Т. Варема. Дипломная работа. ТПИ, 1971.

19. N. Неммат, M. Weinstein. J. Electrochem. Soc., 114, 851 (1967).

20. D.D. W a g m a n, W.H. E v a n s, V.B. P a r k e r, J. H a l o w, S.M. B a i l e y, R.H. S c h u m m. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Technical Note 270-3, Nat. Bur. Stand., Wash. (1968).

21. K.K. K e l l e y, E.G. K i n g. Contribution to the Data on Theoretical Metallurgy, XIV. Entropies of the Elements and Inorganic Compounds. Bur. Mines Bull, 592, Wash. (1961).

22. А.Ф. Д е м и д е н к о, А.К. М а л ь ц е в. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 5, 158 (1969).

23. В.А. К и р е е в. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. Химия, Москва (1970)

24. R. H u l t g r e e n, R.L. O r r, P.D. A n d e r s o n, K.K. K e l l e y. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. New York, Wiley (1963).

25. O. K u b a s c h e w s k i, E.L. E v a n s, C.B. A l - c o s k. Metallurgical Thermochemistry, London (1967).

26. В.П. К о ч к и н, Д.М. Ч и ж и к о в, Ю.В. Р у - м я н ц е в. В сб. "Физ.-хим. анализ", Новосибирск, стр.55 (1963).

27. А.И. О к у н е в, Л.А. П о п о в к и н а. Цветные металлы, 32, 1959, 38.

28. А.М. Г у р в и ч, А.П. Н и к и ф о р о в а, М.А. И л ь и н а. Оптика и спектроскопия, 17, 137 (1964).

29. Д.М. Ч и ж и к о в. Кадмий. "Наука", стр. 30, (1967)

30. В.С. Б а б и н ч у к, В.В. С е р д ь к. Ж. физ. хи- мии, 44, 2585 (1970).

31. W. v a n G o o l, J.G. v a n S a n t e n, H.J.J. V r e s c h. Dutch Patent 93763 (1960).

32. Ю.А. В а р в а с, Ю.Я. Ш в е д е. Труды ТПИ, серия А, № 262, 49 (1968).

J. Hiie, E. Mellikov, I. Buzmakova

Influence of Oxygen on the Formation  
of Conductive Cadmium Sulphide Powder

Summary

Formation of conductivity in CdS powder has been studied in a closed system at  $1100^{\circ}\text{K}$  as a function of oxygen pressure. It has been shown that oxygen reacts with the excess component. Oxygen has oxidizing and reducing effects with regard to the composition of the heating atmosphere and bulk conductivity of cadmium sulphide. Oxygen has a reducing effect at temperatures exceeding  $600^{\circ}\text{C}$  and at concentrations exceeding the solubility of oxygen in cadmium sulphide.



УДК 537.311.33:546.22'48

К.В. Керм

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК CdS И CdSe,  
ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ РАСПЫЛЕНИЕМ

При изучении влияния технологических факторов на образование и свойства химически распыленных пленок сульфида кадмия и его аналогов [1] возникла необходимость определить химический фазовый состав полученных пленок.

Для проведения фазового химического анализа использовалась методика [2], приспособленная к пленкам CdS и CdSe, полученным химическим распылением. Методика основана на отделении отдельных фаз разными растворителями (вода, 0,5 Н СН<sub>3</sub>COOH и конц. HNO<sub>3</sub> в присутствии брома). В отдельных фазах определяли кадмий, сульфат-ион (полученный окислением сульфидной серы) и селен микроспектрофотометрическим титрованием: кадмий - раствором комплексона III в присутствии индикатора ПАР, сульфат-ион раствором хлорида бария в присутствии индикатора нитхромазо, селен - иодометрическим методом. Определение содержания хлора проведено методом амперометрического титрования [3].

Исследовались химический фазовый состав и скорость образования пленки в случае пользования различными реакционными компонентами (CdCl<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> и CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>, CSe(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

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

- 1) концентрация применяемых реакционных компонентов,
- 2) температура подложки,
- 3) скорость распыления.

Т а б л и ц а 1  
Состав пленок CdS, полученных из CdCl<sub>2</sub> и CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
в зависимости от температуры подложки

№ опы-та	Темпе-ратура, °C	Толщина пленок, мкм	Скорость роста пленок, мкм/мин	Содержание		
				CdS, %	кадмия, опре-деленного в водном раст-воре, %	хлора, %
1	210	15	0,45	24,0	40,6	20,5
2	225	10-12	0,35	41,3	30,2	16,0
3	270	8,7	0,26	63,0	21,5	12,8
4	300	5,8	0,17	73,5	15,1	9,1
5	340	3,0	0,10	96,0	2,1	1,1
6	375	2,7	0,08	99,1	0,45	0,25
7	400	2,0	0,06	99,6	0,25	0,1
8	425	1,3	0,04	99,7	0,1	0,1

С качественным составом получены пленки лишь при определенных скоростях роста пленок (0,04-0,1 мкм/мин). При скоростях роста пленок > 0,1 мкм/мин (табл. 1, 2) образуются пленки, содержащие много неразлагающихся реакционных компонентов или их промежуточных соединений.

Т а б л и ц а 2  
Состав пленок CdS полученных из CdCl<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>  
в зависимости от температуры подложки

№ опы-та	Темпе-ратура, °C	Толщина пленок, мкм	Скорость роста пленок, мкм/мин	Содержание		
				CdS, %	кадмия, опре-деленного в водном раст-воре, %	хлора, %
1	200	12	0,4	23,2	42,0	20,6
2	225	10	0,33	35,4	34,0	19,4
3	250	9	0,30	53,0	26,6	14,2
4	275	8,5	0,28	64,5	21,2	12,1
5	300	5,2	0,17	80,0	11,5	7,0
6	350	4,5	0,15	89,5	6,3	3,6
7	375	2,0	0,07	99,2	0,35	0,2
8	400	1,8	0,06	99,6	0,25	0,15
9	425	1,5	0,05	99,8	0,1	0,1

Т а б л и ц а 3

Состав пленок CdS, полученных из  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$   
в зависимости от температуры подложки

№ опы-та	Темпе-ратура, °C	Толщина пленок, МКМ	Скорость роста пленок МКМ/МИН	Содержание	
				CdS, %	кадмия, определенного в водном растворе, %
1	200	2,8	0,09	94,5	2,1
2	250	2,7	0,09	95,4	1,2
3	300	2,3	0,08	96,7	0,8
4	350	2,0	0,07	99,2	0,4
5	375	1,9	0,06	99,5	-
6	400	1,8	0,06	99,9	-

Т а б л и ц а 4

Состав пленок CdS, полученных из  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$   
в зависимости от температуры подложки

№ опы-та	Темпе-ратура, °C	Толщина пленок, МКМ	Скорость роста пленок, МКМ/МИН	Содержание		
				CdS, %	кадмия, определенного в водном растворе, %	кадмия определенного в уксусно-кислом растворе, %
1	200	2,8	0,09	89,0	1,9	2,0
2	250	2,5	0,08	95,5	0,8	0,9
3	300	2,0	0,07	96,5	0,5	1,1
4	375	2,1	0,07	98,4	0,4	0,8
5	400	2,2	0,07	97,5	0,8	1,4

Т а б л и ц а 5

Состав пленок CdSe, полученных из  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$   
в зависимости от температуры подложки

№ опы-та	Темпе-ратура, °C	Толщина пленок, МКМ	Скорость роста пленок МКМ/МИН	Содержание	
				CdSe, %	кадмия, определенного в водном растворе, %
1	225	8,5	0,35	53,2	21,8
2	300	5,5	0,18	79,5	9,7
3	325	4,6	0,15	91,5	4,5
4	350	3,0	0,10	97,2	1,4
5	375	2,5	0,08	98,9	0,6
6	400	2,0	0,06	99,4	0,2

В зависимости от скорости роста пленок можно для каждой температуры подложки подобрать и соответствующую концентрацию раствора. При более высоких температурах используемая концентрация раствора может быть больше и наоборот. Скорость распыления же в известной степени зависит от распылительного прибора и должна быть установлена экспериментально для каждого конкретного случая.

При использовании в качестве реакционных компонентов хлористого кадмия совместно с тиомочевинной, тиоацетамидом или селеномочевинной были получены сравнительно чистые пленки CdS и CdSe при температурах  $\geq 375^\circ\text{C}$  (таблица I, 2, 5) при концентрации реакционных компонентов  $10^{-2}$  М.

Применение в качестве реакционных компонентов для получения пленок CdS азотнокислого кадмия или уксуснокислого кадмия совместно с тиомочевинной позволяет получить при той же скорости распыления и концентрации реакционных компонентов при более низких температурах ( $\sim 300^\circ\text{C}$ , табл. 3, 4) более чистые пленки CdS, чем при применении хлористого кадмия (таблица I, 2).

При применении уксуснокислого кадмия в качестве реакционного компонента пленки CdS содержат помимо водорастворимых солей кадмия еще и соли, растворимые в уксусной кислоте (таблица 4), что при применении хлористого кадмия и азотнокислого кадмия не имеет места. Можно предполагать, что имеется дело с продуктами гидролиза раствора  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ , которые остаются в пленке в виде  $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{S}$  или  $\text{CdO}$  [I].

На основании проведенных опытов можно заключить, что скорость роста пленок 0,04–0,1 мкм/мин обеспечивает получение сравнительно чистых пленок CdS и CdSe.

С точки зрения получения пленок, во-первых, необходимо учитывать скорость разложения реакционных компонентов, что особенно важно при применении хлористого кадмия, и во-вторых, структурные свойства пленок [4].

#### Л и т е р а т у р а

И. Ю. А. Варвас, К. В. Керм. Труды ТПИ, серия А, № 279, 13 (1969).

2. А.П. Нечипоренко, И.П. Калинин, В.Б. Алесковский. НТК ЛТИ, Исследование в области химии твердых веществ. Л., 27 (1969).

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

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

K. Kerm

The Phase Composition of Chemically  
Sprayed CdS and CdSe Films

Summary

The influence of the factors of technological processes on the phase composition of chemically sprayed CdS and CdSe films has been studied by chemical analysis. The individual phases have been separated by using various solvents - water, acetic acid, nitric acid. Microspectrophotometric titration has been used to determine the Cadmium, Sulfate, Selenite ions in the separated solutions. The studies of the chemical phase composition have shown that pure CdS and CdSe films can be prepared using the speed of deposition 0.04-0.1 microns per minute.



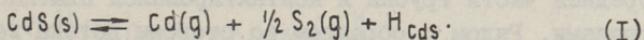
УДК 537.311:546.22'48

Х.А.Аарна, А.В.Ланговитс, П.Л.Куук

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ  
 В СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

Настоящая работа преследует цель определения энтальпий интеркристаллических реакций образования дефектов решетки и энергий ионизации локальных центров в CdS по данным высокотемпературной проводимости. Измерения проведены в состоянии т.н. динамического равновесия [1]. При расчетах по теории Крегера [2] использовано приближение Броуэра [3].

Обоснование метода и экспериментальная аппаратура. Метод динамического равновесия, предложенный Крегером [1], основан на диссоциации соединений  $A^2B^6$  (в данном случае CdS) при испарении в открытой системе по реакции:



Для каждой температуры устанавливается стабильный состав пара с минимальным общим давлением

$$P_{min} = (P_{Cd} + P_{S_2})_{min} \quad (2)$$

Согласно [4], давления компонентов  $P_{Cd}$  и  $P_{S_2}$ , отвечающие условию (2), определяются из соотношения:

$$P_{Cd} = 2P_{S_2} = 2^{1/3} K_{CdS}^{2/3} = 2^{1/3} (K_{CdS}^0)^{2/3} \exp\left(-\frac{2H_{CdS}}{3KT}\right), \quad (3)$$

где  $K_{CdS}$  - константа равновесия реакции (1), т.е. константа диссоциации CdS, значения которой известны из работ [5-7].

Таким образом, в открытой системе после достижения  $P_{min}$  испарение протекает стехиометрично и давления обоих компонентов строго фиксированы. С изменением температуры изменяются  $P_{Cd}$  и  $P_{S_2}$  по (3), однако соотношение между ними остается постоянным.

Поскольку диссоциация кристалла происходит в открытой системе, установка данного метода менее сложна, по сравнению с другими методами, фиксирующими независимо и давление, и температуру, например метод Ван-Доорна [8], см. также [9]. В качестве реакционной камеры служит кварцевая трубка внутренним диаметром 10 мм и длиной 300 мм, помещенная в трубчатую печь (см. фиг. 1) и продуваемая инертным газом.



Фиг. 1. Экспериментальная установка.

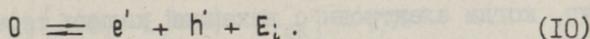
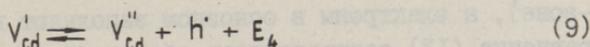
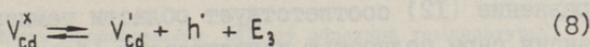
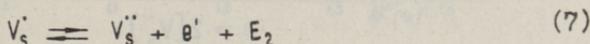
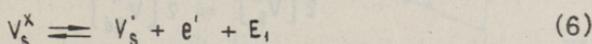
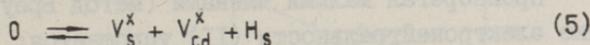
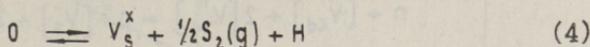
1 - резиновая пробка, 2 - терморпара, 3 - трубчатая печь  
4 - лодочка с порошком сульфида кадмия, 5 - объект исследования, 6 - терморпара и 7 - кварцевая трубка.

Образец - прессованная таблетка CdS устанавливался в средней части трубки и контактировался платиновыми электродами. Рядом с образцом со стороны потока газа помещалась лодочка с буферным материалом (порошок CdS) для создания равновесного состава газовой фазы над измеряемым объектом, а также для удаления остаточного кислорода ( $< 10^{-5} \%$ ) в инертном газе с образованием незначительного количества  $SO_2$ .

Температура измерялась ХА-терморпарой. Различие в температурах образца и порошка составляло не более  $\pm 2^\circ C$  при  $800^\circ C$ .

Объектами исследования служили мелкокристаллические прессованные таблетки, приготовленные из порошка CdS марки "О.Ч.", предварительно очищенного в потоке  $N_2S$  до исчезновения красной люминесценции, свидетельствующего об отсутствии хлора [10]. Сопротивление образца измерялось либо электрометром Orion Keti, либо тераомметром Е6-3. Скорость потока инертного газа  $N_2$  была выбрана  $1,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ , изменения температуры -  $0,01^\circ C/\text{сек}$ .

Теория. Кроме газофазной реакции (I) в системе протекают еще следующие интеркристаллические реакции: I)



Выписанным реакциям образования атомных дефектов (4) и (5) и ионизации их (6) - (9), а также переходу зона - зона (10) соответствуют уравнения равновесия на основе закона действующих масс:

$$[V_s^x] p_{S_2}^{1/2} = K = K_0 \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \quad (4a)$$

$$[V_s^x][V_{cd}^x] = K_s = K_{0s} \exp\left(-\frac{H_s}{kT}\right) \quad (5a)$$

$$\frac{[V_s^{\cdot}]}{[V_s^x]} n = K_1 = K_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \quad (6a)$$

$$\frac{[V_s^{\ddot{\cdot}}]}{[V_s^{\cdot}]} n = K_2 = K_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \quad (7a)$$

$$\frac{[V_{cd}^{\cdot}]}{[V_{cd}^x]} p = K_3 = K_{03} \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) \quad (8a)$$

$$\frac{[V_{cd}^{\ddot{\cdot}}]}{[V_{cd}^{\cdot}]} p = K_4 = K_{04} \exp\left(-\frac{E_4}{kT}\right) \quad (9a)$$

$$np = K_i = K_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (10a)$$

I) Для определенности предположим доминирующими в  $CaS$  дефекты типа Шоттки [1,2]. Образованием ассоциатов пренебрегаем, поскольку при высоких температурах ( $> 600^\circ C$ ) вероятность их возникновения мала [10].

К вышеприведенным добавляется еще уравнение электронейтральности:

$$n + [V_{cd}'] + 2[V_{cd}'' ] = p + [V_s'] + 2[V_s''] . \quad (II)$$

Пренебрегая малыми членами (метод Броуэра [3]), уравнение электронейтральности (II) упрощается:

$$2[V_s''] = 2[V_{cd}'' ] \quad (I2)$$

или

$$n = 2[V_s''] . \quad (I3)$$

Уравнение (I2) соответствует области температур, когда вакансии серы полностью ионизированы (благодаря близости к С-зоне), а электроны в основном заполняют вакансии кадмия. Уравнение (I3) соответствует области более высоких температур, когда электроны с вакансий кадмия термически заброшены в С-зону и их заряд компенсируют двукратно заряженные вакансии серы.

Соответствующие решения системы уравнений (3), (4a)-(I0a) относительно концентрации свободных электронов  $n$  будут:

а) с учетом (I2)

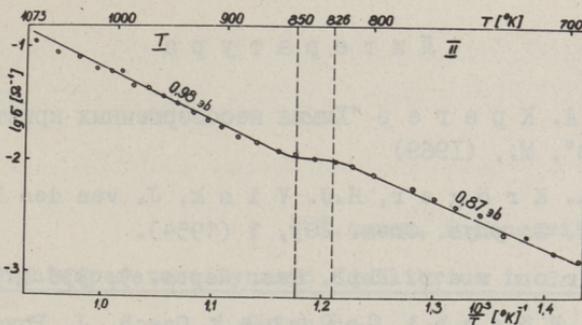
$$n = \left( \frac{K_{01} K_{02} K_{0i}^2 K_0^2}{K_{03} K_{04} K_{0i} 2^{-\frac{1}{2}} K_{0cds}^{\frac{1}{3}}} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left( - \frac{E_1 + E_2 + 2H - 2E_i - E_3 - E_4 - H_s - \frac{2}{3} H_{cds}}{4kT} \right) \quad (I4)$$

б) с учетом (I3)

$$n = \left( \frac{2^{\frac{4}{3}} K_{01} K_{02} K_0^{\frac{2}{3}}}{K_{0cds}^{\frac{1}{3}}} \right)^{\frac{1}{3}} \exp \left( - \frac{3(E_1 + E_2 + H) - H_{cds}}{9kT} \right) . \quad (I5)$$

Эксперимент. На кривой зависимости проводимости  $\sigma$  (пропорциональна  $n$ ) от обратной температуры ( $\lg \sigma - \frac{10^3}{T}$ ), (см. фиг. 2) отчетливо выделяются 2 прямых участка с наклонами 0,87 эв. (низкотемпературная область 700-800 °C) и 0,98 эв (высокотемпературная область 850-1100 °C) соответственно. Учитывая для CdS значения энергии ионизации собственных дефектов  $E_1 = 0,05$  эв [II-I3] и  $E_2 = 0,25$  эв [II] и принимая  $E_3$  и  $E_4$  соответственно в пределах 0,3-0,6 эв [II, I4] и 1,2-1,8 эв [I, II], можно предположить, что приближенное условие электронейтральности (I2) имеет место в низкотемпературной области, а (I3) - в высокотемпературной области. Отсюда получаем:

$$\frac{1}{4} (E_1 + E_2 + 2H + 2E_i - E_3 - E_4 - H_s - \frac{2}{3} H_{cds}) = 0,87 \quad (I6)$$



Фиг. 2. Зависимость проводимости CdS от обратной температуры

$$\frac{1}{9} [3(E_1 + E_2 + H) - H_{\text{cds}}] = 0,98. \quad (\text{I7})$$

Принимая в учет, что: 1)  $H_{\text{cds}} = 3,37$  эв (рассчитано на основе [5], 2)  $H_s = 5,07$  эв для  $T = 1100$  °K [15], что в пересчете для комнатной температуры дает  $H_s = 5,12$  эв, 3)  $E_i = 2,41$  эв [16], получаем из (16) и (17):  $H_1 + E_1 + E_2 = 4,03$  эв или  $H = 4,03 - (0,05 + 0,25) = 3,73$  эв;  $E_3 + E_4 = 1,71$  эв, что с учетом соотношения  $(E_4 - E_3):E_3 = 4:1$  [II] дает  $E_3 = 0,34$  эв и  $E_4 = 1,37$  эв.

### Выводы

Итак, исследованием высокотемпературного динамического равновесия собственных дефектов в CdS установлено, 1)

1) Энтальпия образования двукратно заряженных вакансий серы  $V_s^{..}$  составляет 4,03 эв, что хорошо коррелирует с величиной  $4,15 \pm 0,07$  эв, найденной в [17] обработкой в парах кадмия;

2) Энтальпия образования нейтральных вакансий серы  $V_s^x$  с учетом известных значений энергий ионизации  $E_1$  и  $E_2$  [II-13] составляет 3,73 эв;

3) Суммарная энергия перехода дырок с вакансий кадмия в V-зону составляет 1,71 эв, что дает для энергетического расположения  $V_{\text{cd}}'$  и  $V_{\text{cd}}''$  на 0,34 эв и 1,37 эв над потолком V-зоны, соответственно.

I) Измерительная ошибка составляет примерно 5%.

## Л и т е р а т у р а

1. Ф.А. К р е г е р "Химия несовершенных кристаллов". Изд. "Мир", М., (1969)
2. Ф.А. К р ö г е р, Н.Ж. V i n k, J. van den B o o m - g a a r d. Z. phys. Chem. 203, 1 (1954).
3. В р о u w e r. Phil. Res. Repts. 9, 336 (1954).
4. Р. Н ö s s c h l, С. К о п а к. Czech. J. Phys. 13, В, 364 (1963).
5. А.Д. П о г о р е л ь н ы й. ЖФХ, 22, 731 (1948).
6. Р. G o l d f i n g e r, М. J e u n e h o m m e. Trans. Far. Soc. 59, 492 (1963).
7. Р.А. И с а к о в а, Н.В. П е с т е р о в. ЖНХ, II, 964 (1966).
8. С. Z. v a n D o o r n. Rev. Sci. Instr., 32, 755 (1961).
9. Т.Б. Н и р к, М.Т. Н и г е с, см. наст. сб. стр. 65.
10. А.М. Г у р в и ч. Докторская диссертация. М., 1968.
11. А.М. Г у р в и ч, Р.В. К а т о м и н а. ЖФХ, 43, I, 72 (1969).
12. R. В о у n. Phys. Stat. Sol. 29, 307 (1968).
13. D. W r u s k. Phys. Stat. Sol. 87, 165 (1970).
14. K. W. В ö e r, С. А. К e n n e d y. Phys. Stat. Sol. 19, 203 (1967).
15. М. M i i l. Diplomitöö. TPI, Tallinn, 1971.
15. G. A. S o m o r j a i, R. S. T i t t l e. J. Phys. Chem. 68, 12, 3907 (1964).
17. О.Ф. Л у ц к а я. Автореферат диссертации, Ленинград, 1969.

H.Aarna, P.Langovits, P.Kukk

Hightemperature Dynamic Equilibrium in Cadmium  
Sulphide

Summary

The purpose of this investigation is to study the hightemperature equilibrium of intrinsic defects on undoped CdS tablets.

Using Brouwers mathematical approximation method for describing hightemperature equilibrium it has been shown that e.n.c. may be approximated as  $n = 2 V_S^{\cdot}$  in the temperature range 850 - 1073°K and  $V_{Cd}^{\prime\prime} = V_S^{\cdot}$  at lower temperatures (680-825°K) if Schottky disorder is assumed to be dominant in CdS crystals.

The enthalpies of forming intrinsic defects and their ionisation energies are calculated from experimental data. They indicate good agreement with the results of earlier investigations.



УДК 537.311.33:546.19'681

Х.А. Аарна, А.М. Фрейберг, П.Л. Куик

### ЧАСТИЧНОЕ РАВНОВЕСИЕ В СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

Настоящая работа является продолжением [1-4] и преследует цель выяснить влияние адсорбции кислорода на проводимость CdS в условиях частичного равновесия, т.е. при умеренных температурах, когда концентрацию атомных дефектов в объеме можно считать неизменной. т.н. "замороженное" состояние [5].

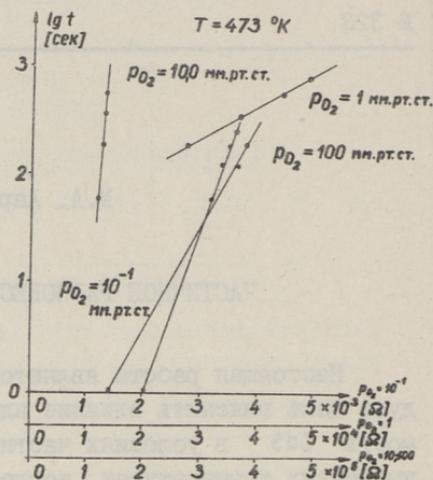
Объектами исследования служили прессованные спеченные таблетки на основе сульфида кадмия с индиевыми контактами на одной стороне. Применялся как чистый CdS, так и легированный Cu и Cl. В последнем случае образцы обладали высокой фоточувствительностью в области 530-650 нм [1]. Эксперимент проводился на высоковакуумной установке в интервале температур 150-500 °К и давлений кислорода  $P_{O_2} = 10^{-6} - 10^3$  тор.

Соображения относительно количественной связи между изменением проводимости полупроводника и заполнением поверхностных мест адсорбированными частицами высказаны в ряде работ [6-8]. По-видимому, в ряде случаев уменьшение концентрации свободных электронов пропорционально количеству хемосорбированного кислорода. П.Марк [8], например, полагает один-на-один связь между ушедшим из С-зоны CdS электроном и хемосорбированной на поверхности частицей кислорода.

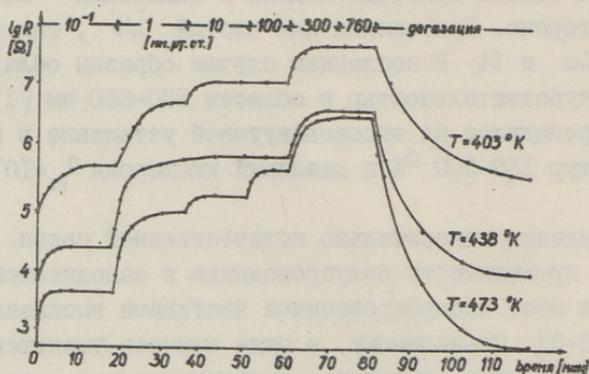
Наши опыты показывают, что изменение проводимости (сопротивления) CdS во времени описывается законом Еловича [9], т.е. имеет логарифмическую зависимость от времени экспозиции в кислороде (см. фиг. 1). Это свидетельствует об имеющей место хемосорбции кислорода на CdS и еще о том,

что этот процесс непосредственно сказывается на электронных свойствах образца.

Фиг. 2 дает представление о скорости хемосорбции в зависимости от давления кислорода и температуры. Как видно, сорбционные процессы ускоряются с повышением температуры. Следует отметить обратимость хемосорбции кислорода на CdS в диапазоне исследованных температур (до 500 °К) как видно из фиг. 2, после выкачивания кислорода из системы восстанавливается прежняя проводимость образца и тем быстрее, чем выше температура.

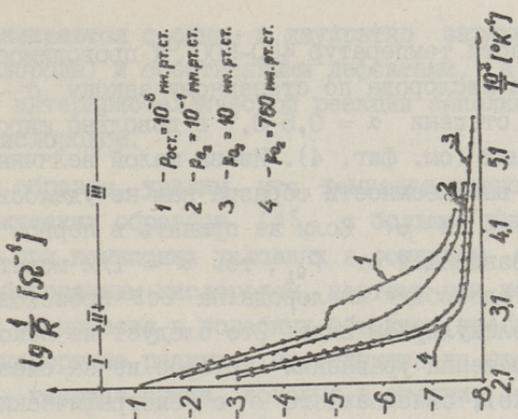


Фиг. 1.

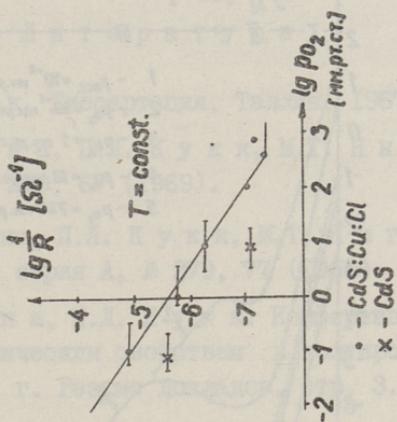


Фиг. 2.

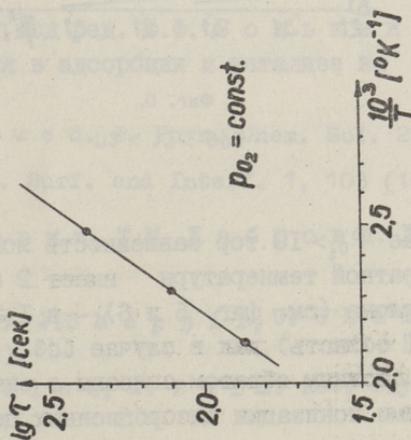
Определенная по наклону зависимости логарифма постоянной времени хемосорбции  $\tau$  от обратной температуры (см. фиг. 3), высота потенциального барьера на поверхности (хемосорбция кислорода на CdS изгибает зоны вверх на поверхности)  $\Delta U = 0,29$  эв, что хорошо согласуется с данными [10].



Фиг. 5. CdS

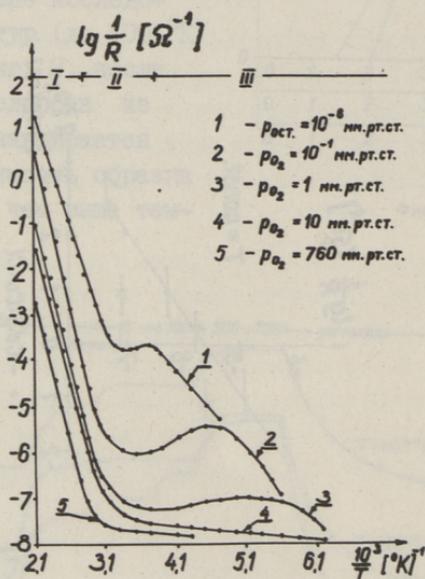


Фиг. 4.



Фиг. 3.

В области температур 400–500 °К проводимость зависит от давления кислорода по степенному закону  $\sigma \sim P_{O_2}^{-\alpha}$ , где показатель степени  $\alpha = 0,5-0,7$  в довольно широком диапазоне давлений (см. фиг. 4). Из-за малой величины подвижности  $\mu$  и высокоомности образца нам не удалось отдельно определить  $n$  и  $\mu$ . Если же принять в первом приближении  $\mu$  независимой от  $P_{O_2}$ , то  $\alpha \approx I/2$  может указать на то, что адсорбция кислорода на CdS происходит в основном в молекулярном виде. Это следует из некоторых приближенных решений уравнения (которое из-за сложности здесь не приведено), связывающего  $n$  с "биографическими" и адсорбционными дефектами решетки.



Фиг. 6.

CdS : Cl : Cu

В случае  $P_{O_2} > 10$  тор зависимость логарифма проводимости от обратной температуры имеет 2 отчетливо выделяющихся наклона (см. фиг. 5 и 6) – в I, 2 эВ (I область) и 0,03 эВ (III область) как в случае CdS, так и CdS : Cl : Cu. Оба наклона сложным образом связаны с энтальпией адсорбции, энергиями ионизации адсорбционных центров (для CdS найдены поверхностные уровни в 0,9 эВ [8] и 0,4 эВ [II],

которые связываются с одно- и двукратно заряженными частицами кислорода) и собственными дефектами, а также с энталпией интеркристаллической реакции заполнения вакансий серы кислородом.

Таким образом, увидим, что темновая проводимость мелкокристаллических образцов CdS с большой удельной поверхностью при комнатных условиях в основном определяется хемосорбированным кислородом, поэтому при исследовании частичного равновесия в подобных объектах необходимо учитывать транспортные реакции, протекающие на границе полупроводник - газовая среда, которые в отличие от интеркристаллических объемных реакций имеют место и при низких температурах.

### Л и т е р а т у р а

1. П.Л. К у к к. Диссертация, Таллин, 1967.
2. Х.А. А а р н а, П.Л. К у к к, М.Т. Н ы г е с. Труды ТПИ, серия А, № 279, 67 (1969).
3. Х.А. А а р н а, П.Л. К у к к, М.Т. Н ы г е с, Я.В. Х и й е. Труды ТПИ, серия А, № 279, 77 (1969).
4. Х.А. А а р н а, П.Л. К у к к. Конференция по оптическим и фотоэлектрическим свойствам в полупроводниках, София, 18-22 мая 1971 г. Резюме докладов, стр. 3.
5. Ф.А. К р е г е р. Химия несовершенных кристаллов, "Мир", М., 1969.
6. Сб. статей под ред. Ф.Ф. В о л ь к е н ш т е й н а. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках, М., 1969.
7. D. В. М е d v e d. J. Phys. Chem. Sol. 20, 255(1961).
8. Р. М а р к. Surf. and Interf. 1, 103 (1967).
9. С.Ю. Е л о в и ч, Т.М. Ж а б р о в а. ЖФХ, 13, 1761, 1755 (1939).
10. А. М а н у, J. S h a r p i r, U. S h a k e d. Surf. Sci. 14, 156 (1969).
11. S. R a v e l e t, W. P a l z. Rev. Phys. Appl. 4 (1970).

H.Aarna, A.Freiberg, P.Kukk

Partial Equilibrium in Cadmium Sulphide

Summary

In this work oxygen chemisorption on polycrystalline CdS and CdS:Cu:Cl has been studied by dark conductivity temperature dependence method and by conductivity time dependence method.

Results show that reversible oxygen chemisorption takes place. The analysis of measured kinetics has been carried out in terms of a model wherein the basic process is the penetration of a surface barrier by conduction electrons. We found the surface barrier height to be 0.29 eV in CdS:Cu:Cl.

УДК 621.315.592:548:546

Ю.А. Варвас, Т.Б. Нирк

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ  
ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

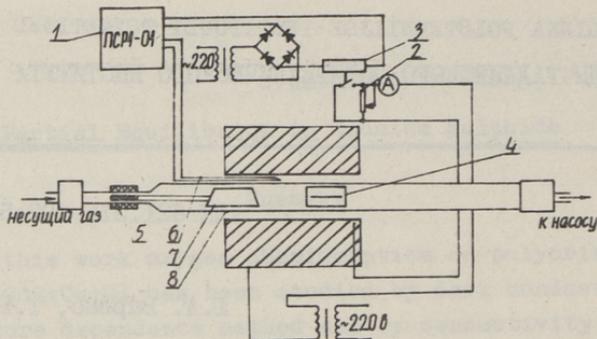
Для выращивания монокристаллов соединений типа  $A^2B^6$  чаще всего используется кристаллизация из паровой фазы, обеспечивающая высокую чистоту кристаллов. Учитывая имеющиеся литературные данные, нами был выбран метод выращивания  $CdSe$  из паровой фазы испарением вещества в потоке несущего газа с последующей его кристаллизацией в монокристалл при соответствующем градиенте температур [1,2]. Этот метод требует более высоких температур по сравнению с методом Фрерихса [3], но аппаратура проще и кристаллы ближе к стехиометрическому составу.

На фиг. I приведена схема установки.

В качестве исходного материала использовался порошок селенида кадмия (химический состав в соответствии с O2I006 ТУ), который насыпался в кварцевую лодочку 7. При помощи электромагнита 5 лодочку можно было перемещать вдоль кварцевой трубки 8. В качестве несущего газа применялись  $N_2$ ,  $N_2+H_2$  и  $N_2+H_2+H_2Se$ .

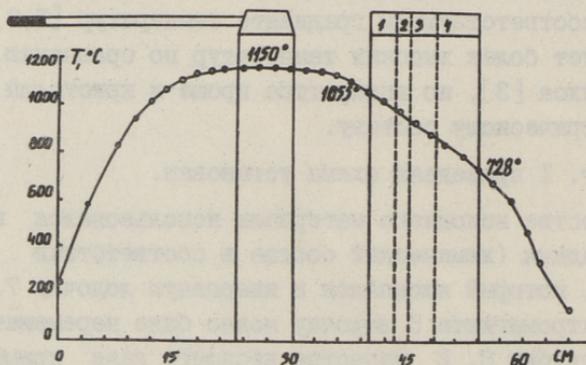
Очистка азота от кислорода и высушивание осуществлялись пропусканием его сначала сквозь медные опилки, нагретые до 200–250 °С, а затем через колонну с  $P_2O_5$ .  $H_2Se$  получался пропусканием водорода высокой чистоты через ампулу с селеном особой чистоты, нагретой до 300 °С.

Кварцевая аппаратура травилась в смеси 1:1  $HNO_3$  и  $HF$  и после отмывания отжигалась в пламени до светлого каления.



Фиг. 1. Схема установки:

1 - потенциометр ПСР-01, 2 - добавочное сопротивление, 3 - реле, 4 - кварцевая трубка для образования зародышей кристаллов, 5 - электромагнит для перемещения лодочки, 6 - термопара, 7 - лодочка с исходным материалом, 8 - кварцевая ампула.



Фиг. 2. Зависимость формы кристаллов от температуры конденсации: 1 - гексагональные призмы 980-1055°C, 2 - пластинчатые монокристаллы 920-980°C, 3 - игольчатые монокристаллы 865-920°C, 4 - дендриты 800-865°C.

Перед выращиванием исходный материал отжигался в вакууме ( $10^{-5}$  мм рт.ст.) до 700 °С. При этом произошла десорбция кислорода и гомогенизация исходного материала. Затем ло-

дочка с порошком перемещалась в холодную зону, а температура в печи доводилась до температуры выращивания. Затем лодочка с порошком вводилась в горячую зону.

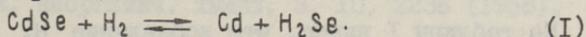
После окончания процесса питание печи выключалось и лодочка с порошком выводилась из горячей зоны.

Кристаллы образуются в интервале температур от 800 до 1055 °С. Размеры и форма кристаллов зависят заметно от температуры конденсации (см. фиг. 2). При высоких температурах образуются гексагональные монокристаллы размерами до 15x2x2 мм. При температурах 920–980 °С образуются тонкие пластинчатые монокристаллы размерами приблизительно 10x5x0,1 мм. Кристаллы, образующиеся при температурах ниже 920 °С, очень маленькие, неправильной формы. Эти данные согласуются с данными Мизецкой с сотр. [1,4].

Для определения оптимальных условий выращивания были варьированы следующие характеристики:

- 1) температура сублимации 1050–1150 °С,,
- 2) скорость потока несущего газа 3–30 л/час,
- 3) содержание несущего газа:  $N_2$ ,  $N_2 + H_2$ ,  
 $N_2 + H_2 + H_2Se$ ,  $N_2 + H_2O$ .

При повышении температуры и увеличении скорости потока несущего газа образуются крупные кристаллы, но качество их ухудшается. В потоке азота температура 1100 С и скорость потока 5–10 л/час были оптимальными. Продолжительность выращивания приблизительно 10 часов. Добавление водорода к несущему газу способствует сублимации порошка и росту больших кристаллов, но их качество ухудшается. Увеличение сублимации уясняется следующей реакцией:



Добавление селеноводорода, наоборот, уменьшает сублимацию и для выращивания требуется больше времени, качество полученных кристаллов улучшается.

По литературным данным [5] водяной пар препятствует возникновению зародышей кристаллов. С этой целью через 15 минут после начала сублимации азот был пропущен через воду (при 20 °С  $p_{H_2O} = 17,5$  мм рт.ст.). В результате получили больше больших кристаллов.

Некоторые свойства выращенных кристаллов приведены в таблице I.

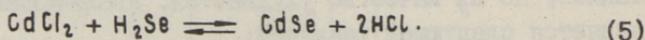
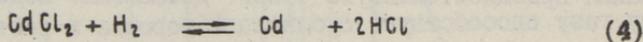
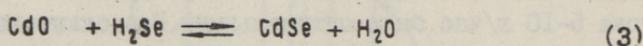
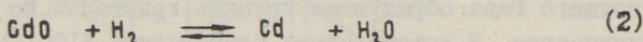
Таблица I

## Свойства монокристаллов CdSe.

Среда выращивания	Форма кристаллов	Темновое сопротивление	Кратность (отношение фото- и темновой проводимостей)
N <sub>2</sub>	{ призм пластины }	$10^{II}$ ом·см $10^{IO}-10^{II}$ ом·см	$10^2-10^4$
N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	"-	$10^8$ ом·см	отсутствует
N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> Se	"-	$10^8-10^9$ ом·см	< 5
N <sub>2</sub> + Cu	"-	$10^{II}-10^{I2}$ ом·см	$10^2-10^3$

Влияние водяного пара на электрические свойства монокристаллов не обнаружилось.

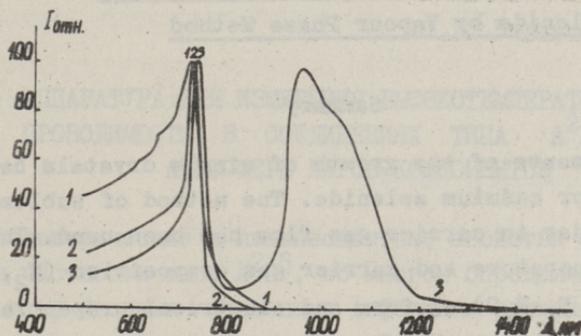
Водород и селеноводород имеют очистительный эффект от кислорода и халогенов, содержащихся в исходном порошке. Соответствующие реакции:



Из таблицы I видно, что добавление H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>Se уменьшает темновое сопротивление кристаллов и они не обладают фоточувствительностью. Водород способствует возникновению в кристаллах избыточного кадмия (реакции 1, 2 и 4), который и уменьшает удельное сопротивление.

Был поставлен опыт по легированию CdSe медью во время выращивания, для чего в горячую зону (1150 °C) вводилась лодочка с медью. Определить полярографически медь в монокристаллах не удалось ( $< 10^{-3}\%$ ), однако темновое сопротивление их возрастало (табл. I), а в спектре фоточувствительности появился новый максимум при 950 нм, характерный для CdSe - Cu [6], что свидетельствует о диффузии меди в основании фотопроводника.

**Заключение.** Наиболее совершенные монокристаллы CdSe получают в потоке азота или смеси  $N_2 + H_2 + H_2Se$ . Оптимальная температура сублимации  $1100^\circ C$  и скорость потока несущего газа 5-10 л/час. Насыщение газа водяным паром через 10-15 минут после начала сублимации способствует выращиванию крупных монокристаллов CdSe.



Фиг. 3. Спектральная чувствительность фотопроводимости монокристаллов выращенных: 1 - в потоке  $N_2 + H_2 + H_2Se$ , 2 - в потоке  $N_2$ , 3 - в потоке  $N_2$  и легированных медью.

### Л и т е р а т у р а

1. И.Б. Мизецкая, А.П. Трофименко, В.Д. Фурсенко. *Ж. неорганич. химии*, **3**, 10, 2236 (1958).
2. J.M. Stanley. *J. Chem. Phys.*, **24**, 1279 (1956).
3. R. Frerichs. *Phys. Rev.*, **72**, 7, 594 (1947).
4. Н.И. Витриховский, И.Б. Мизецкая. *ФТТ*, **3**, 5, 1581 (1961).
5. P. Flögel. *Kristall und Technik*, **3**, 2 (1968).
6. B. Ray. *II-VI Compounds*. Oxford, 1969.

J.Varvas, T.Nirk

Growth of Single Crystals of Cadmium  
Selenide by Vapour Phase Method

Summary

Experiments of the growth of single crystals have been described for cadmium selenide. The method of sublimation of CdSe powder in carrier gas flow has been used. The influence of temperature and carrier gas composition ( $N_2$ ,  $N_2+H_2$ ,  $N_2+H_2+H_2Se$ ,  $N_2+H_2O$ ) on form and electrical properties of single crystals has been studied.

УДК 621.315.592:548:546

Т.Б. Нирк, М.Т. Ныгес

АППАРАТУРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ  
ПРОВОДИМОСТИ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА  $A^2B^6$  В  
АТМОСФЕРЕ ПАРОВ КОМПОНЕНТОВ

Фотоэлектрические и люминесцентные свойства полупроводников, в частности типа  $A^2B^6$ , во многом определяются собственными и присоединенными точечными дефектами решетки, созданными высокотемпературной обработкой. Поэтому измерение высокотемпературной проводимости является важным источником информации о дефектах структуры. Такими измерениями можно определить тип проводимости, тип доминирующих собственных дефектов, энергию образования собственных дефектов и их констант диффузии, а также оценить чистоту кристаллов.

Высокие температуры и агрессивные среды предъявляют повышенные требования к аппаратуре и особенно электрическим контактам. Поэтому первые измерения были проведены при довольно низких температурах (до  $\sim 650^\circ\text{C}$ ) и, как правило, в парах металлического компонента (Zn, Cd) [1,2].

В парах цинка и кадмия в качестве контактных материалов были использованы Pt, Au, W, Mo. В парах Se и Te контакты из металлов непригодны, так как известны селениды и теллуриды всех металлов. Исключением является сера, в парах которой применимы Pt [3] и Au [2,4]. По данным Смита [5] и Занио [6] пригодным контактным материалом в парах теллура, а также в парах металлического компонента является графит.

Для измерения высокотемпературной проводимости из многих возможных вариантов фиксирования давления пара компонентов [7, стр. 77] при измерении высокотемпературной проводимости возможны два:

## 1. Метод Ван Доорна [8].

Этот метод разработан для аддитивного окрашивания кристаллов  $KCl$  и имеет следующие хорошие качества:

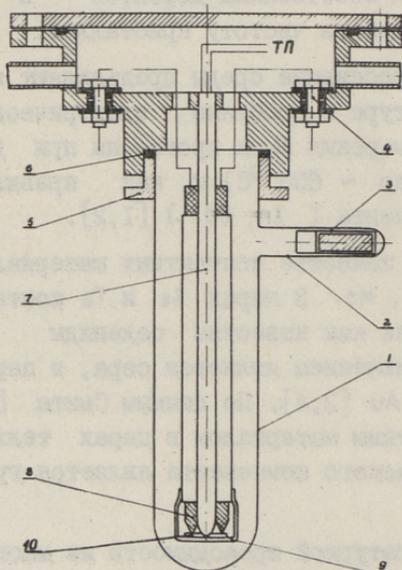
- 1) измерение давления компонента производится быстро и точно изменением давления инертного газа,
- 2) смена образца производится быстро,
- 3) вакуумноплотные вводы находятся в холодной зоне,
- 4) требуется только один точный регулятор температуры.

Недостатком этого метода являются сложная аппаратура и необходимость в высококачественном кварце, чтобы жидкий компонент свободно стекал по стенкам трубок.

## 2. Двухзонная установка.

При этом варианте аппаратура проста, но трудности появляются при проведении вакуумноплотных вводов через кварц.

Для измерения проводимости монокристаллов  $CdSe$  и  $ZnSe$  в парах селена нами разработана аппаратура, которая работает по принципу Ван Доорна, а также модифицированная двухтемпературная установка.

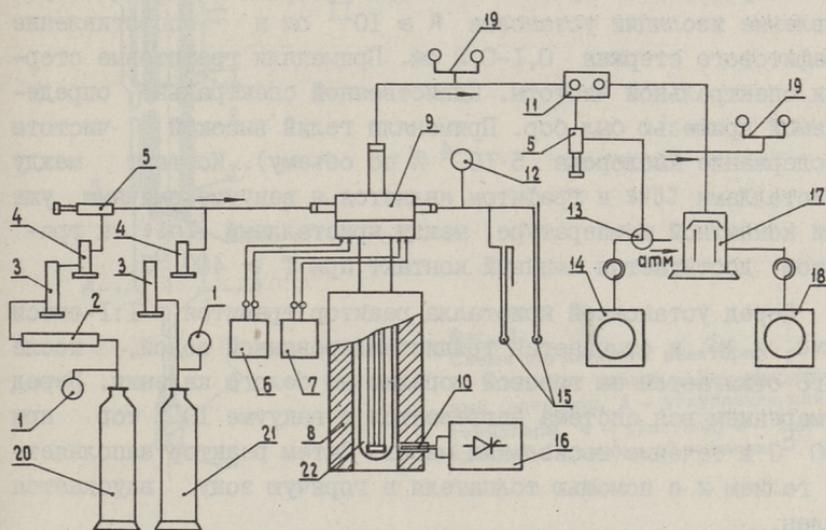


Фиг. 1.

Схема реактора для измерения методом Ван Доорна:

- 1 - кварцевая труба, 2 - селен,
- 3 - толкатель с ферритовым сердечником, 4 - вакуумноплотный ввод, 5 - гайка, 6 - резиновый уплотнитель, 7 - термопара, 8 - графитовый электрод, 9 - держатель кристалла, 10 - кристалл, 11 - головка.

Схема ампулы (реактора) для измерения методом Ван Доорна приведена на фиг. 1. Монокристал IO находится на кварцевом держателе 9 и к нему прижимаются графитовые электроды 8. Реактор вакуумноплотно крепится к головке 9 грибовым соединением. В головке находятся и вакуумноплотные вводы 4 для термопар и зондов.



Фиг. 2. Общая схема установки: 1 - манометр, 2 - медь, 3 -  $P_2O_5$ , 4 - промежуточный сосуд, 5 - игольчатый клапан, 6 - ПП-63, 7 - Р-38, 8 - печь, 9 - вакуумная головка, 10 - регулирующая термопара, 11 - высоковакуумный вентиль, 12 - манометр избыточного давления, 13 - форвакуумный вентиль, 14 - форвакуумный насос ВН-481М, 15 - ртутные манометры, 16.- тиристорный регулятор температуры, 17 - диффузионный насос, 18 - форвакуумный насос ВН-2, 19 - ЛТ-2 и ЛМ-2, 20, 21 - баллоны гелия, 22 - реактор.

Общая схема установки приведена на фиг. 2. Головка 9 соединена с системой инертного газа, вакуумной системой и манометрами. Все системы можно отключить от головки с помощью

высоковакуумных клапанов, которые обеспечивают в реакторе вакуум  $10^{-6}$  тор и избыточное давление до 6 атм. Регулировка температуры кристалла производится с помощью сконструированного нами тиристорного регулятора с точностью  $\pm 0,5$  град. Изменение давления в системе производится игольчатыми клапанами 5 и измеряется ртутными манометрами I5 и манометром избыточного давления I2.

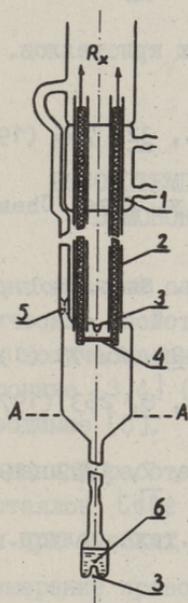
Сопротивление кристалла измеряется мостом P-38. Сопротивление изоляции установки  $R \geq 10^{11}$  ом и сопротивление графитового стержня 0,1-0,2 ом. Применяли графитовые стержни спектральной чистоты. Единственной спектрально определяемой примесью был бор. Применяли гелий высокой чистоты (содержание кислорода  $5 \cdot 10^{-4}$  % по объему). Контакт между кристаллами CdSe и графитом является в вакууме омичным уже при комнатной температуре, между кристаллами ZnSe и графитом достигается омичный контакт при  $T \geq 400$  °C.

Перед установкой кристалла реактор травится в 1:1 смеси  $\text{HNO}_3$  и HF и отмывается тридистиллированной водой, после чего отжигается на газовой горелке до белого каления. Перед измерением вся система нагревается в вакууме  $10^{-6}$  тор при 700 °C в течение нескольких часов. Затем реактор заполняется гелием и с помощью толкателя в горячую зону впускается селен.

Так как метод Ван Доорна требует высококачественного кварца, то для контроля полученных результатов в парах селена была построена установка, основанная на методе фиксирования давления избыточного компонента температурой (метод двухзонной ампулы). Эта аппаратура является модификацией ампулы, которой работали Бёэр и Налесник [4]. Схема двухзонной ампулы приведена на фиг. 3. Кристалл 4 прижимается между графитовыми стержнями 2 и к ампуле запаивается по линии А-А резервуар с селеном. Реактор крепится к головке (см. фиг. 1). После нагрева в вакууме отпаивается эвакуационная труба 5 и повышается температура селена. Пары селена конденсируются вблизи водяной рубашки I и плотно закрывают систему. Опыт показывает, что такая конструкция реактора является весьма удачной.

Для измерения в атмосфере паров металла применялась двухзонная установка, аналогичная [2]. Вводы через кварц бы-

ли сделаны из вольфрамовой проволоки диаметром 0,5 мм, которые являлись одновременно и зондами. Сопротивление измерялось 4-зондовым методом.



Фиг. 3.

Схема двухзонного реактора:

1 - водяная рубашка, 2 - графитовый электрод, 3 - углубление для термопары, 4 - кристалл, 5 - эвакуационная трубка, 6 - селен.

Равновесие образца после изменения давлений компонента в установке Ван Доорна наступает гораздо быстрее (в течение нескольких минут [9-II]), чем в двухзонной установке (в течение нескольких часов [I2-I4]).

Авторы выражают благодарность дипломантам Т. Калласте, С. Сарапуу и В. Скороходову за помощь при построении аппаратуры.

#### Л и т е р а т у р а

1. К. Науффе, Н. Флиндт. *Annalen der Phys.*, **15**, 3-4, 141 (1955).

2. К. Вёер, Р. Воуп, О. Гоёде. *Phys. Stat. Sol.*, **3**, 1684 (1963).

3. О.Ф. Луцкая, Б.Ф. Ормонт, Ю. Фольманн. *Неорг. материалы*, **5**, 6, 1000 (1969).

4. K.W. B ö e r, W.J. N a l e s n i k. Met. Res. Bull., 4, 3, 153 (1969).
5. F.T.J. S m i t h. Met. Trans., 1, 3, 617 (1970).
6. K.R. Z a n i o. Appl. Phys. Letters, 15, 8, 260 (1969).
7. Ф. К р е г е р. Химия несовершенных кристаллов. М., Изд-во "Мир". 1969.
8. C.Z. van D o o r n. Rev. Sci. Instr., 32, 755 (1961).
9. D. Т h o m a s, E.J. S a d o w s k y. Phys. Chem. Solids, 25, 4, 395 (1964).
10. R.C. W h e l a n, D. S h a w. Phys. Stat. Sol., 29, 145 (1968).
11. J.U. J a h n. Nachrichtentechnik, 21, 2, 73 (1971).
12. F.T.J. S m i t h. Sol. State Comm., 8, 263 (1970).
13. F.T.J. S m i t h. Sol. State Comm., 7, 1757 (1969).
14. Ю.В. Р у д ь, К.В. С а н и н. Физ.техн.полупр., 5, 2, 284 (1971)

T.Nirk, M.Nöges

Equipment for Measurement of Hightemperature  
Conductivity in  $A^2B^6$  Compounds in Atmosphere  
of Component Vapour

Summary

The equipment and methods for the measurement of conductivity in  $A^2B^6$  compounds to  $1100^{\circ}\text{C}$  in atmosphere of component vapours have been described.

For measurements in chalcogen atmosphere two equipments have been constructed: a) with fixing vapour pressure by van Doorn method; b) two-temperature equipment in which vapour pressure of chalcogen is fixed by temperature. In selenium vapour ohmic contacts have been achieved by ultrapure graphite rods.

In metal vapour two-temperature equipment has been used. Conductivity has been measured by 4 Wo probes.

УДК 621.315.592:546.22'48

Ю.А.Варвас, Т.Б.Нирк, Т.В.Калласте

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАВНОВЕСИЕ ДЕФЕКТОВ  
В МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Факт влияния состава пара компонентов на электрические и оптические свойства  $CdS$  и  $CdSe$  хорошо известен [1, 2], но количественные зависимости, особенно для  $CdSe$ , односторонние [3,4] (только в атмосфере кадмия) или невоспроизводимые [5].

В данной работе описывается измерение проводимости монокристаллов  $CdSe$  непосредственно в атмосфере селена и кадмия при высоких температурах (600–900 °C).

Измерение проводилось на установках двух типов: 1) с регулированием давления компонента методом Ван Доорна [6], 2) с регулированием давления компонента по температуре в двухзонной ампуле. Описание аппаратуры и методики измерения изложено в [7]. Результаты, полученные отмеченными двумя способами, совпали в пределах ошибок измерения.

Использовались два типа кристаллов: 1) вырезанные из крупных монокристаллов, выращенных методом Бриджмена, 2) пластинчатые монокристаллы, выращенные методом сублимации порошка в потоке азота [8]. Результаты были аналогичные.

При изменении давления компонента прыжком проводимость изменяется экспоненциально с постоянной времени  $\tau$ . По значениям  $\tau$  можно вычислить коэффициент диффузии  $D$  по формуле [9]:

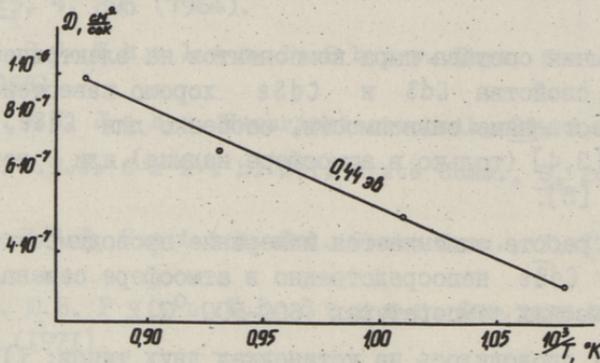
$$D = \frac{d^2}{\pi\tau}, \quad (I)$$

где  $d$  – толщина кристалла.

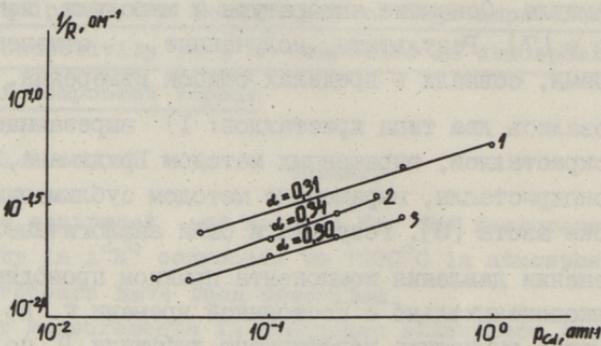
Значения полученных  $\tau$  и  $D$  в парах кадмия сведены в таблице I.

Таблица I

Температура ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\tau$ (мин)	$D$ ( $\text{cm}^2/\text{сек}$ )
647	50	$3,4 \cdot 10^{-7}$
718	35	$4,85 \cdot 10^{-7}$
800	25	$6,8 \cdot 10^{-7}$
873	20	$8,5 \cdot 10^{-7}$



Фиг. 1. Зависимость коэффициента диффузии от обратной температуры.

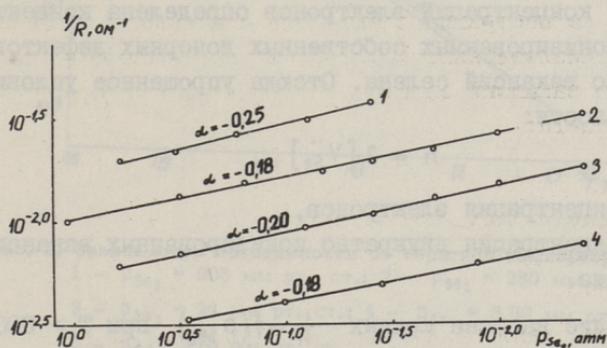
Фиг. 2. Зависимость проводимости от давления пара кадмия: 1 -  $870^{\circ}\text{C}$ , 2 -  $790^{\circ}\text{C}$ , 3 -  $750^{\circ}\text{C}$ .

Из зависимости коэффициента диффузии от обратной температуры (см. фиг. I) находим энергию активации диффузии  $E$ , которая оказывается равной  $0,44$  эв.

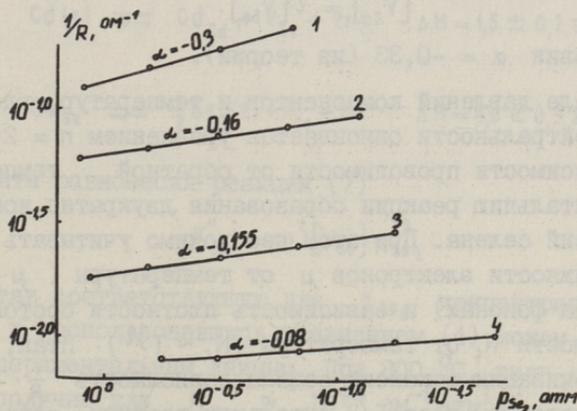
Таким образом, для формулы

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2)$$

получим следующие значения параметров:  $E \approx 0,44$  эв и  $D_0 = 1,3 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек, что согласуется с данными Смита [3],  $E = 0,43$  эв и  $D_0 = 3 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/сек.



Фиг. 3. Зависимость проводимости от давления пара селена:  
1 - 855°C, 2 - 800°C, 3 - 759°C, 4 - 710°C.



Фиг. 4. Зависимость проводимости от давления пара селена:  
1 - 886°C, 2 - 825°C, 3 - 750°C, 4 - 647°C.

Зависимость проводимости монокристаллов CdSe от давления паров кадмия и селена приведены на фиг. I-4. Зависимость описывается уравнением

$$\frac{1}{R} \sim p^\alpha, \quad (3)$$

где  $R$  - сопротивление кристаллов,  
 $p$  - давление пара компонента.

В атмосфере кадмия  $\alpha \approx 0,33$ . В атмосфере селена при  $T < 800^\circ\text{C}$   $\alpha = -(0,16 \div 0,2)$ , но при повышении температуры наклон кривых увеличивается. При  $855^\circ\text{C}$   $\alpha \approx -0,25$  (см. фиг. 3) и при  $886^\circ\text{C}$   $\alpha \approx -0,3$  (см. фиг. 4). Эти данные свидетельствуют о том, что в парах кадмия и в парах селена (при  $T < 800^\circ\text{C}$ ) концентрация электронов определена концентрацией двукратно ионизированных собственных донорных дефектов, предположительно вакансий селена. Отсюда упрощенное условие электронейтральности:

$$n = 2 [V_{\text{Se}}^{\prime\prime}], \quad (4)$$

где  $n$  - концентрация электронов,

$[V_{\text{Se}}^{\prime\prime}]$  - концентрация двукратно ионизированных вакансий селена.

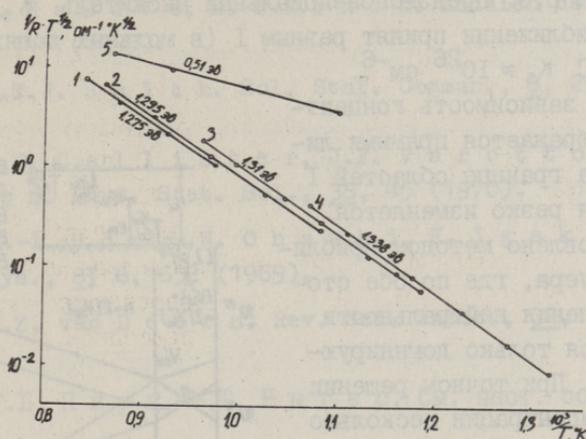
Увеличение наклона кривых  $\frac{1}{R} = f(p_{\text{Se}_2})$  при  $T > 800^\circ\text{C}$  можно объяснить увеличением концентрации однократно ионизированных вакансий кадмия  $V_{\text{Cd}}^{\prime}$ , так что условие электронейтральности (4) переходит в условие:

$$[V_{\text{Cd}}^{\prime}] = 2 [V_{\text{Se}}^{\prime\prime}]. \quad (5)$$

При этом условии  $\alpha = -0,33$  (из теории).

В интервале давлений компонентов и температур, где условие электронейтральности описывается уравнением  $n = 2 [V_{\text{Se}}^{\prime\prime}]$ , можно по зависимости проводимости от обратной температуры определить энтальпию реакции образования двукратно ионизированных вакансий селена. При этом необходимо учитывать зависимость подвижности электронов  $\mu$  от температуры ( $\mu \sim T^{-3/2}$  - рассеяние на фононах) и зависимость плотности состояний в зоне проводимости  $N_c$  от температуры ( $N_c \sim T^{3/2}$ ). Итак, при двукратной ионизации вакансий селена зависимость  $\frac{1}{R} \cdot T^{1/2}$  от обратной температуры дает 1/3 энтальпии реакции образования  $V_{\text{Se}}^{\prime\prime}$ .

Зависимости  $\frac{1}{R} \cdot T^{1/2}$  от обратной температуры в атмосфере кадмия и селена приведены на фиг. 5. Соответствующие энергии активации  $0,5 \pm 0,07$  эв и  $1,33 \pm 0,1$  эв. Реакции образования  $V_{\text{Se}}^{\prime\prime}$  в атмосфере кадмия и селена и соответствующие энтальпии следующие:



Фиг. 5. Зависимость проводимости от обратной температуры:  
 1 -  $p_{\text{Se}_2} = 905$  мм рт. ст.; 2 -  $p_{\text{Se}_2} = 280$  мм рт. ст.;  
 3 -  $p_{\text{Se}_2} = 24$  мм рт. ст.; 4 -  $p_{\text{Se}_2} = 3,86$  мм рт. ст.;  
 5 -  $p_{\text{Cd}} = 110$  мм рт. ст.

$$\text{Cd}(z) \rightleftharpoons \text{Cd}_{\text{Cd}} + V_{\text{Se}}'' + 2n \quad \Delta H = 1,5 \pm 0,2 \text{ эВ} \quad (6)$$

$$\text{Se}_{\text{Se}} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Se}_2(z) + V_{\text{Se}}'' + 2n \quad \Delta H = 4,0 \pm 0,3 \text{ эВ} \quad (7)$$

Константа равновесия реакции (7)

$$K''_{\text{Se}_2} = n^2 [V_{\text{Se}}''] p_{\text{Se}_2}^{1/2} \quad (8)$$

Рассчитав соответствующую для  $p_{\text{Se}_2}$  концентрацию электронов  $n$  и воспользовавшись уравнением (4) можем найти  $K''_{\text{Se}_2}$  по экспериментальным данным. При  $800^\circ\text{C}$ , взяв  $\mu = 172 \text{ см}^2/\text{сек}$  [4], получим для  $K''_{\text{Se}_2} \approx 10^{48} \text{ см}^{-9} \text{ атм}^{1/2}$ .

На основании полученных результатов методом Брауера [10] рассчитана зависимость концентрации собственных дефектов от давления пара селена (см. фиг. 6). Энергии ионизации дефектов, примененные в расчетах, приведены в верхней части схемы на фиг. 6. Энтальпия возникновения дефектов по Шоттки  $\Delta H_s$  была рассчитана по энтальпии диссоциации  $\text{CdSe}$  в атомарном виде [11] и получена  $\Delta H_s = 3,87$  эВ. При этом множитель  $\beta$ , учитывающий степень ионности связи, был при-

нят равным 0,8. Предэкспоненциальный множитель  $K_s^0$  был в первом приближении принят равным 1 (в молярных долях), Итак, при 800 °С  $K_s \approx 10^{26} \text{ см}^{-6}$ .

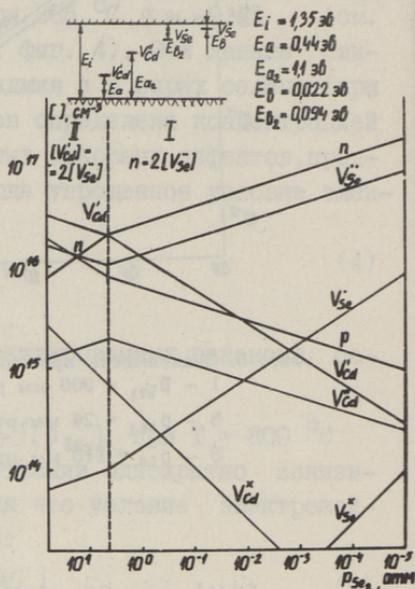
На фиг. 6 зависимость концентрации изображается прямыми линиями и на границе областей I и II наклон резко изменяется. Это обусловлено методом приближения Брауера, где по обе стороны уравнения нейтральности учитываются только доминирующие члены. При точном решении кривые концентрации несколько стлчаются от прямых и переход на границе областей плавный. В действительности это значит, что при повышении давления селена и температуры выше 800 °С  $\alpha$  постепенно переходит от -0,16 к -0,33. Это и наблюдается на фиг. 3 и 4.

В итоге отметим, что результаты измерений двух типов кристаллов с использованием двух принципиально разных установок практически совпали. Основные величины для CdSe, рассчитанные на основе эксперимента, следующие:

- 1) предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии  $D_0 = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,
- 2) энергия активации диффузии  $E = 0,44 \text{ эв}$ ,
- 3) энтальпия реакции образования двукратно ионизированных вакансий селена в атмосфере кадмия  $1,5 \pm 0,2 \text{ эв}$  и в парах селена  $4,0 \pm 0,3 \text{ эв}$ .

#### Л и т е р а т у р а

I. F. A. K r ö g e r, H. J. V i n k, J. Z. v a n d e n B o o s h g a a r d. Phys. Chem., 203, 1 (1954).



Фиг. 6. Зависимость концентрации собственных дефектов от давления пара селена при  $T = 800^{\circ}\text{C}$ .

2. K. H a u f f e, H. F l i n d t. Annalen der Physik, 15, 3-4, 141 (1955).
3. F.T.J. S m i t h. Sol. Stat. Commun., 8, 263 (1970).
4. W.D. C a l l i s t e r, J.F. V a r o t t o, D.A. S t e v e n s o n. Phys. Stat. Sol., 38, 45 (1970).
5. M.-P. H u n g, N. O h a s h i, K. I g a k i. Japan J. Appl. Phys., 8, 6, 652 (1969).
6. C.Z. v a n D o o r n. Rev. Sci. Instr., 32, 755 (1961).
7. Т.Б. Н и р к, М.Т. Н ы г е с. См. наст. сборник, стр.65.
8. Ю.А. В а р в а с, Т.Б. Н и р к. См. наст. сборник, стр. 59.
9. R. B o u n, O. G o e d e, S. K u s c h n e r u s. Phys. Stat. Sol., 12, 57 (1965).
10. G. B r o u w e r. Philips Res. Rep., 9, 366 (1954).

II. А.М. Г у р в и ч. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., "Высшая школа", 1971.

J.Varvas, T.Nirk, T.Kallaste

Hightemperature Equilibrium of Native Imperfections in CdSe Single Crystals

Summary

Measurements of hightemperature conductivity have been carried out on CdSe single crystals in selenium and cadmium atmosphere at temperatures 600 to 900°C. The dependence of the sample conductivity on the component pressure,  $p$ , may be expressed as  $\sigma \sim p^\alpha$ .  $\alpha \approx 1/3$  in cadmium atmosphere and  $\alpha \approx 1/6$  in selenium atmosphere up to 800°C. This observation is consistent with a doubly ionized selenium vacancy,  $V_{Se}^{..}$ , as the dominant electrically active defect. The enthalpy of the  $V_{Se}^{..}$  formation reaction in cadmium atmosphere is  $1.5 \pm 0.2$  eV and in selenium atmosphere is  $4.0 \pm 0.3$  eV.



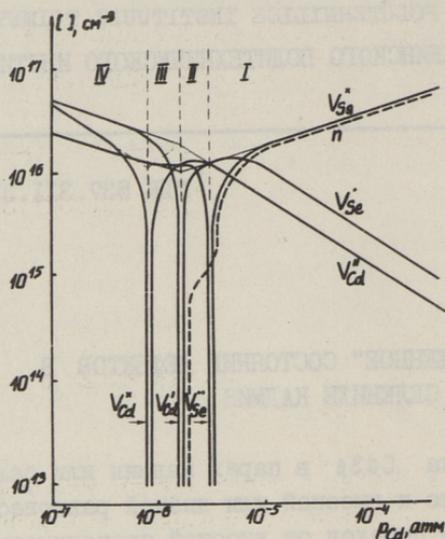
УДК 537.311.33:546.22'48

Т.Б. Нирк

"ЗАМОРОЖЕННОЕ" СОСТОЯНИЕ ДЕФЕКТОВ В  
СЕЛЕНИДЕ КАДМИЯ

Термообработка CdSe в парах кадмия или селена приводит соответственно к высокой или низкой равновесной проводимости. При этом переход от высокой проводимости к низкой происходит в узком интервале давлений [1-3]. Крегером [4] показано, что путем сравнения экспериментальных значений давлений пара компонента в таких характеристических точках с теоретическими выражениями можно получить величины различных констант равновесия. Поэтому представляет интерес, как изменяется концентрация собственных дефектов в кристаллах CdSe после мгновенного охлаждения в указанном интервале давлений. С этой целью был проведен расчет концентрации всех собственных атомных дефектов в мгновенно охлажденных монокристаллах CdSe от высокотемпературных концентраций дефектов ([5], фиг. 6), т.е. рассмотрено состояние дефектов в условиях частичного равновесия. Для упрощения расчет проведен для случая мгновенного охлаждения до 0 °К (фиг. 1). Состояние при 0 °К получено перераспределением электронов и дырок между уровнями в соответствии с низкотемпературным равновесием [6]. Общая концентрация атомных дефектов оставлена неизменной.

Концентрацию электронов и дырок при комнатной температуре можно рассчитать, исходя из констант равновесия реакции ионизации дефектов. Учитывая, что вакансии селена при комнатной температуре по крайней мере однократно ионизированы (энергия однократной ионизации  $E_{d1} \approx 0,03$  эв,  $kT \approx E_{d1}$  при  $T = 300$  °К), можно в области I (фиг. 1)  $n$  при 300 °К принять равной концентрации нейтральных вакансий селена при 0°К:



Фиг. 1. "Замороженное" равновесие дефектов в CdSe при 0° К. Пунктиром показана концентрация электронов при комнатной температуре.

$$n_{300^\circ\text{K}} \approx [V_{\text{Se}}^x]_{0^\circ\text{K}}. \quad (1)$$

В области II концентрацию электронов можно рассчитывать по формуле

$$n = \frac{[V_{\text{Se}}^y]}{[V_{\text{Se}}^x]} K_{d2} = \frac{[V_{\text{Se}}^y]}{[V_{\text{Se}}^x]} N_c \exp\left(-\frac{E_{d2}}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $N_c$  — плотность состояний С-зоны,

$E_{d2}$  — энергия вторичной ионизации вакансий селена.

В областях III и IV должен появиться р-тип проводимости, но концентрация дырок очень мала из-за большой энергии ионизации вакансий кадмия.

На фиг. I видно, что концентрация электронов резко уменьшается в точке, где при высокой температуре

$$[V_{\text{Cd}}^y] = [V_{\text{Se}}^x]. \quad (3)$$

В этой точке давление пара селена можно выразить формулой:

$$p_{\text{Se}_2}^{1/2} = \frac{K_i \cdot K_{\text{Se}_2}}{2K_s K_\alpha}, \quad (4)$$

где

$$K_i = 4N_c N_v \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (5)$$

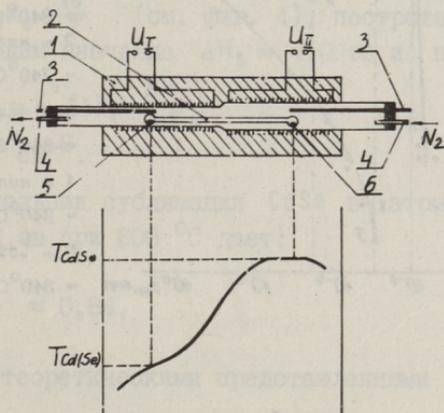
$$K_a = N_v \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (6)$$

$$K_{Se_2} = [V_{Se}^x] \cdot p_{Se_2}^{1/2} \quad (7)$$

$$K_s = [V_{Cd}^x][V_{Se}^x] \quad (8)$$

Здесь  $N_v$  - плотность состояний  $V$ -зоны,  
 $E_i$  - ширина запрещенной зоны,  
 $E_a$  - энергия однократной ионизации вакансий кадмия.

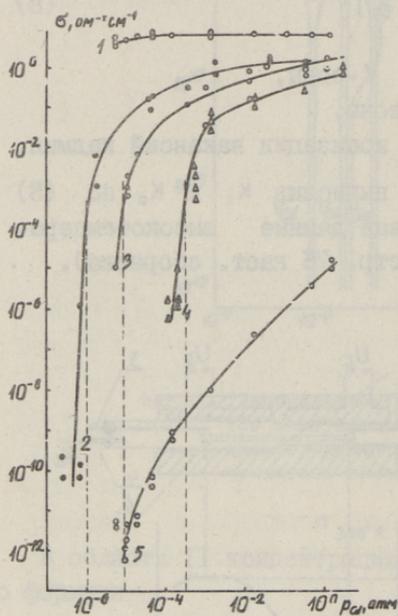
По (4) можно определить  $K_s$ , вычислив  $K_i$  и  $K_a$  по (5) и (6), а  $K_{Se_2}$  по (7) и используя данные высокотемпературных измерений ([5], фиг. 6, стр. 76 наст. сборника).



Фиг. 2.  
 Схема установки для мгновенного охлаждения кристаллов с фиксированной температуры и давления паров компонентов:  
 1 - печь; 2 - ампула; 3 - термопара; 4 - вход и выход азота;  
 5 - летучий компонент; 6 - монокристаллы.

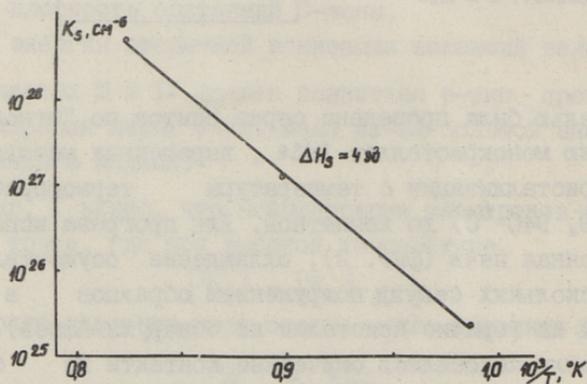
С этой целью была проведена серия опытов по "мгновенному" охлаждению монокристаллов  $CdSe$ , выращенных методом направленной кристаллизации с температуры термообработки  $T_{обр}$  (740, 840, 940 °C) до комнатной. Для прогрева использовалась двухзонная печь (фиг. 2), охлаждение осуществлялось в течение нескольких секунд погружением образцов в воду (влияние воды на горячие кристаллы не обнаруживалось). Затем на кристаллы наносились омические контакты из сплава  $Zn - Ga$  и измерялась темновая проводимость при  $T=300$  °K. Часть кристаллов  $CdSe$  была легирована  $Cu$  и  $Jn$ .

Зависимость удельной проводимости  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdSe-Cu}$  и  $\text{CdSe-In}$  приведена на фиг. 3. По значениям  $\rho_{\text{Cd}}$  в точках, где проводимость резко уменьшается (показано пунктиром), вычислены значения  $K_s$  по (4) (см. табл. I). При этом  $\rho_{\text{Se}_2}^{1/2}$  рассчитано по формуле:



Фиг. 3.  
Зависимость удельной проводимости монокристаллов  $\text{CdSe}$  от давления пара кадмия после мгновенного охлаждения до комнатной температуры:

- 1 -  $\text{CdSe} - 2,6 \cdot 10^{-2} \% \text{In}$ ,  $T_{\text{CdSe}} = 840^\circ\text{C}$ ;
- 2 - нелегированный  $\text{CdSe}$ ,  $T_{\text{CdSe}} = 740^\circ\text{C}$ ;
- 3 - нелегированный  $\text{CdSe}$ ,  $T_{\text{CdSe}} = 840^\circ\text{C}$ ;
- 4 - нелегированный  $\text{CdSe}$ ,  $T_{\text{CdSe}} = 940^\circ\text{C}$ ;
- 5 -  $\text{CdSe} - 1,4 \cdot 10^{-2} \% \text{Cu}$ ,  $T_{\text{CdSe}} = 840^\circ\text{C}$ .



Фиг. 4. Зависимость константы равновесия нейтральных дефектов по Шоттки от обратной температуры.

$$p_{\text{Se}_2}^{1/2} = K_{\text{CdSe}} \cdot p_{\text{Cd}}^{-1} \quad (9)$$

Здесь

$$\lg K_{\text{CdSe}} = -\frac{17220}{T_{\text{CdSe}}} + 10,44 \quad [6].$$

Т а б л и ц а I

Вычисленные значения  $K_s$

T (°C)	$p_{\text{Cd}}$ (атм) в точке резкого уменьшения проводимости	$K_s$ (см <sup>-6</sup> )
740	$1 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{25}$
840	$9 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{27}$
940	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{28}$

Из наклона прямой  $\lg K_s - \frac{10^3}{T}$  (см. фиг. 4), построенной по данным таблицы I, находим значение  $\Delta H_s \approx 4,0$  эв и подстановкой в

$$K_s = K_s^{\circ} \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{kT}\right)$$

определяем  $K_s^{\circ} = 1,6 \cdot 10^{45}$  см<sup>-6</sup>.

Отношение  $\Delta H_s$  к энтальпии сублимации CdSe в атомарном виде  $\Delta H_{\text{субл}} = 4,88$  эв при 800 °C дает:

$$\frac{\Delta H_s}{\Delta H_{\text{субл}}} \approx 0,84,$$

что хорошо согласуется с теоретическими представлениями [4]

На фиг. 3 видно, что в легированных кристаллах зависимость проводимости от  $p_{\text{Cd}}$  отличается от нелегированных образцов: области резкого уменьшения проводимости не наблюдается. Это указывает на то, что концентрации образованных собственных дефектов  $V_{\text{Se}}$  или  $V_{\text{Cd}}$  недостаточно для нейтрализации влияния электрически активных примесей  $2,6 \cdot 10^{-2}\%$  Jn и  $1,4 \cdot 10^{-2}\%$  Cu.

Итак, резкое уменьшение проводимости с уменьшением  $p_{\text{Cd}}$  (в узком интервале  $p_{\text{Cd}}$ , см. фиг. 3) вызвано возрастанием степени компенсации собственных доноров ( $V_{\text{Se}}$ ) собственными акцепторами ( $V_{\text{Cd}}$ ) и происходит в точке, где при высоких температурах:

$$[V_{\text{Cd}}'] = [V_{\text{Se}}''].$$

По значениям  $p_{\text{Cd}}$  в точке резкого уменьшения проводимости

вычислены константа равновесия образования нейтральных дефектов по Шоттки  $K_s$  и по температурной зависимости  $K_s - \Delta H_s$  и  $K_s^\circ$ . По экспериментальным данным получено  $\Delta H_s \approx 4,0$  эВ и  $K_s^\circ \approx 1,6 \cdot 10^{45} \text{ см}^{-6}$  для CdSe.

#### Л и т е р а т у р а

1. Н. Т и в о т а. Jap. J. Appl. Phys., 2, 5, 259 (1963).
2. М.-Р. Н у н г а. Jap. J. Appl. Phys., 8, 6, 652 (1969).
3. С.И. С т о н к у с, Ю.К. В и щ а к а с. Литов. физ. сборник, 4, 2, 263 (1964)
4. Ф. К р е г е р. Химия несовершенных кристаллов. Изд. "Мир", М., 1969.
5. Ю.А. В а р в а с, Т.Б. Н и р к, Т.В. К а л л а с т е. См. наст. сборник стр. 71.
6. D. de N o b e l. Phil. Res. Repts., 14, 361 (1959).

T.Nirk

#### Partial Equilibrium of Imperfections in CdSe after Cooling

##### Summary

The concentrations of native imperfections in CdSe after cooling to  $0^\circ\text{K}$  and the condition at room temperature have been calculated. Measurements of dark conductivity have been carried out on CdSe single crystals after rapid cooling to room temperature from fixed component vapour pressures. On the basis of theoretical and experimental data, the enthalpy,  $H_s = 4$  eV, of the formation of vacancies according to the mechanism of Schottky disorder has been calculated.

УДК 621.315.592

К.А.Кыверик, М.Т. Ныгес

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ НЕКОТОРЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ ТИПА  $A^2B^6$  МОДИФИЦИРОВАННЫМ  
МЕТОДОМ ПАЙПЕРА-ПОЛИША

При выращивании монокристаллов соединений  $A^2B^6$  метод Пайпера-Полиша имеет некоторые преимущества перед другими методами выращивания монокристаллов из газовой фазы [1, 2]. Однако если защитным газом является инертный газ ( $He, Ar, N_2$ ), то при применении оригинального варианта Пайпера-Полиша [3] имеется некоторая возможность загрязнения растущего кристалла остаточным кислородом. (Самый распространенный метод очистки инертного газа - очистка на смеси активированного  $Cu$  и  $Ni$  дает остаточную концентрацию  $O_2$  в инертном газе  $10^{-4}$  % по объему [4]). От этого недостатка можно избавиться путем использования вакуумированных запаянных ампул. С другой стороны, закрытая система предъявляет повышенные требования к стехиометрии материала, так как в случае соединения, которое сублимируется в диссоциированном виде (такими являются все соединения типа  $A^2B^6$  [5]), избыток одного компонента сильно уменьшает скорость сублимации соединения при данной температуре [6]. Для обеспечения стехиометрии в закрытой ампуле имеется несколько возможностей [7, 8].

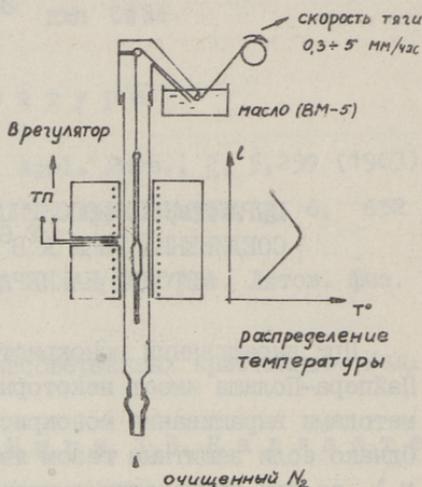
Описание эксперимента. Разрез печи и распределение температуры даны на фиг. 1. Обмотка печи сделана из проволоки марки ЭИ-626. Шаг обмотки выбран таким, чтобы  $grad T = 10$  град/см. Закон регулирования температуры пропорциональный, с точностью  $\pm 2$  град. Исходными материалами для выращивания кристаллов были  $CdS, CdSe$  и  $ZnSe$  марки "ос.ч."

Ампулу с максимально уплотненным зарядом (фиг. 2) вакуумировали до  $1 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст. и в течение 3,5÷4 часов нагревали при  $700 \div 750$  °С.

После этого ампулу отпаяли.

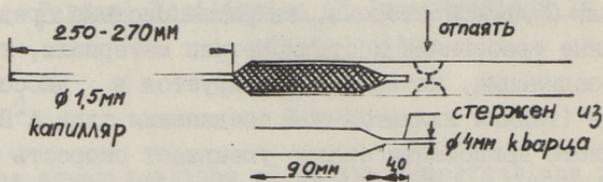
Для удаления избытка одного компонента (в наших опытах Cd или Zn) ампула была снабжена капилляром  $\phi 1$  мм, холодный конец которого находился при комнатной температуре и в котором сконденсировался избыточный компонент. Аналогичным капилляром работали Фишер и де Мейз [8], но у них он находился в другом конце ампулы и в таком случае избыточный компонент должен диффундировать через растущий кристалл.

Ампулы травили 1:1 смесью конц. HF и  $\text{HNO}_3$  ос.ч. и промывали кварцедистиллированной водой.



Фиг. 1.

Принципиальная схема установки.



Фиг. 2. Схема ампулы выращивания.

Результаты и их обсуждение. Необходимые скорости перемещения ампулы рассчитывали по методике, предложенной Тойама [9,10]. Для  $\text{CdS}$  получили при  $T_{\text{макс.}} = 1450$  °К  $v = 0,275$  мм/час, если ампула заполнена инертным газом. Для  $\text{ZnSe}$   $T_{\text{макс.}} = 1490$  °К  $v = 0,12 \div 0,15$  мм/час. Для  $\text{CdSe}$  нет всех данных, необходимых для расчета. Если учитывать, что скорость роста кристалла в основном определяется равно-

весным давлением соединения при температуре выращивания, то приблизительно можно брать  $V_{CdSe} \approx V_{CdS}$ , так как  $\rho_{CdSe} \approx \rho_{CdS}$  при 1450 °К [5,11].

Кристаллы CdS и CdSe выращивали в запаянных вакуумированных ампулах при  $v_1 = 0,3$  мм/час и  $v_2 = 0,6$  мм/час. При  $v_2$  слиток был монокристаллический только в начальной части. При  $v_1$  получили монокристаллы CdS и CdSe длиной 7÷8 см и  $\phi$  10 мм. Рентгеноструктурный анализ показал, что фронт роста герпендикулярен оси 0001.

Для ZnSe минимальная температура роста 1490 °К [10] находится на пределе смягчения кварца и поэтому ампулу заполнили очищенным аргоном до 200 мм рт.ст при 300 °К. При минимальной скорости тяги редуктора получили блочный конгломерат, который содержал отдельные монокристаллы размерами до 7х5х4 мм.

О высокой чистоте полученных кристаллов свидетельствует факт, что в спектре фотолуминесценции интенсивность "краевого" излучения примерно на два порядка превышает интенсивность примесных полос. Эти кристаллы имеют также довольно высокое удельное темновое сопротивление  $10^8 \div 10^{11}$  ом·см и высокую фоточувствительность.

На основе вышеприведенных результатов выяснилось, что для CdS и CdSe максимальная скорость перемещения ампулы при выращивании монокристаллов в вакуумированных ампулах  $v = 0,3$  мм/час, ZnSe методом Пайпера-Полиша в вакуумированных ампулах невозможно выращивать. Конструкцию ампулы выращивания можно считать удачной.

## Л и т е р а т у р а

1. M. A v e n, J. S. P r e n e r. "Phys. and Chem. of II-VI Compounds", North-Holland Publ. Co. Amsterdam 1967.
2. B. R a y. "II-VI Compounds" (Pergamon-Press. Oxford 1969) 1к. 32.
3. W. W. P i p e r, S. J. P o l i s h. J. Appl. Phys. 32, 7, 1278 (1961).
4. A. K a b u n. Diplomitöö. Tallinn 1966.
5. P. G o l d f i n g e r, M. J e u n e h o m m e. Trans. Faraday. Soc. 59, 2851 (1963).

6. G.A. S o m o r j a i, D.W. J e p s e n. J. Chem.Phys., 41, 5, 1389 (1965).
7. N. H e m m a t, M. W e i n s t e i n. J. Electrochem. Soc., 114, 8, 851 (1967).
8. W.H. de M e i s, A.G. F i s c h e r. Mat. Res. Bull., 2, 465 (1962).
9. M. T o y a m a. Japan. J. Appl. Phys., 5, 1204(1966).
10. M. T o y a m a, T. S e k i w a. Japan. J. Appl.Phys., 8, 7 (1968).
11. W.J. W o e s t e r n. J. Phys. Chem., 65, 1949 (1961).

K.Köverik, M.Nöges

Monocrystal Growth of Some  $A^2B^6$  Compounds  
by Modified Piper-Polish Method

Summary

In the present investigation equipment for crystal growth for  $A^2B^6$  compounds by modified Piper-Polish method has been worked out. Calculations for some important growth parameters have been carried out.

The properties of CdS, CdSe and ZnSe monocrystals have been described by some electrical and optical measurements.

УДК 621.315.592

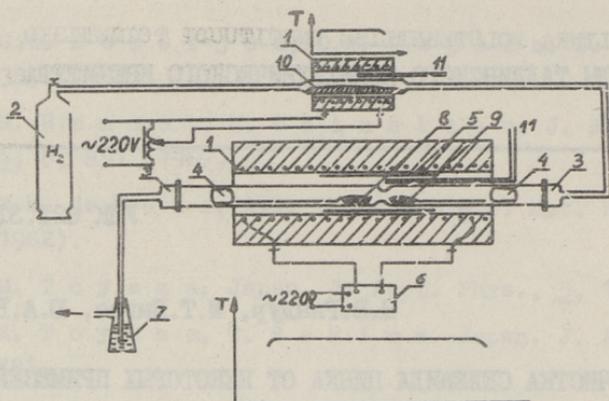
Н.В.Ряндур, М.Т.Ныгес, Ю.А.Варвас

### ОЧИСТКА СЕЛЕНИДА ЦИНКА ОТ НЕКОТОРЫХ ПРИМЕСЕЙ

Методы, используемые при очистке Ge и Si, непригодны для большинства соединений типа  $A^2B^6$ , так как у этих соединений в точке плавления довольно большие давления паров [1]. В данной работе рассматриваются возможности очистки ZnSe от Cl и Cu. Очистка ZnS от Cl и O впервые проведена Хугенстратегом [2]. Далее этот метод усовершенствован Крайнюковым и др. [3]. Гурвич [4] расчетным путем доказал, что термодинамически выгоднее очистка в  $H_2S$ , чем в  $H_2$ . Процесс очистки рекомендуется провести двухстадийно [4,5].

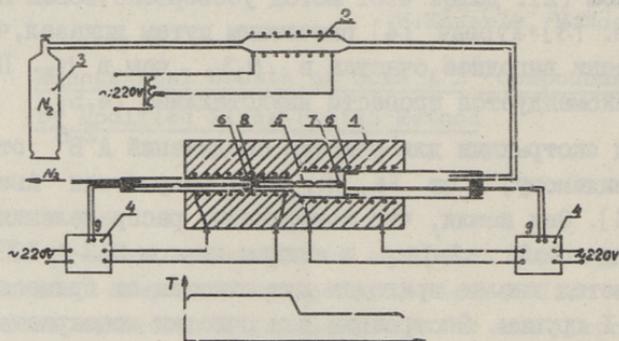
Метод экстракции для очистки соединений  $A^2B^6$  от Cu и Ag (по-видимому, и от Fe, Ni, Co) разработан Авеном и Будсури [6]. Они нашли, что коэффициент распределения Ag и Cu между ZnSe, ZnTe и жидким цинком  $2\div3 \cdot 10^{-3}$ , так что этот метод вполне пригоден для очистки от примесей II подгруппы I группы. Экстракции для очистки монокристаллов ZnSe применяли Ида [7], Стрингфеллоу и Бьюб [8], Рыжкин, Миронов и Марковский [9], Авен и Сегал [10]. На экстракцию в качестве одного из немногих методов очистки соединений типа  $A^2B^6$  ссылаются и Рей [11].

Описание эксперимента. Схема установки очистки ZnSe от Cl и O приведена на фиг. 1. Температуру регулировали с помощью специального стабилизатора с точностью  $\pm 3$  град. Полной герметичности системы достигли с помощью грибоквых вакуумных соединений. Исходными материалами использовались ZnSe "ос.ч.", Se "ос.ч." и  $H_2$  высокой чистоты (содержание  $O_2$  не более  $10^{-4}$  % по объему, точка росы  $-80$  °C). Учитывая разложение  $H_2Se$  при высоких температурах, очистку проводили при  $800$  °C [12], температура Se  $350$  °C [12]. Длительность процесса  $24\div 48$  часов.



Фиг. 1. Схема установки для очистки  $ZnSe$  от  $Cl$  и  $O$ .

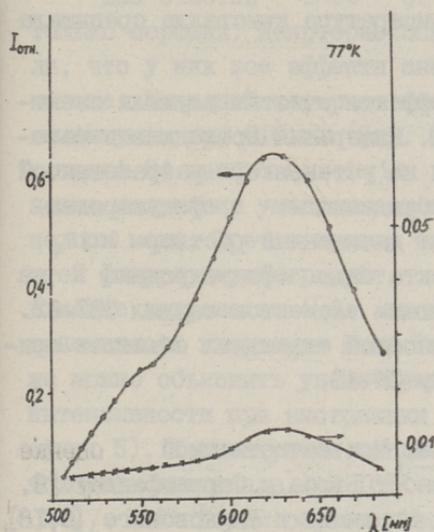
1 - печь для очистки, 2 - баллон с водородом, 3 - вакуумплотные грибокые соединения, 4 - защитные экраны из кварца, 5 - металлический экран, 6 - тиристорный стабилизатор, 7 - сосуд с раствором  $NO_2H$ , 8,9 - лодочки с  $ZnSe$ , 10 - жидкий селен, 11 - ХА-термопары.



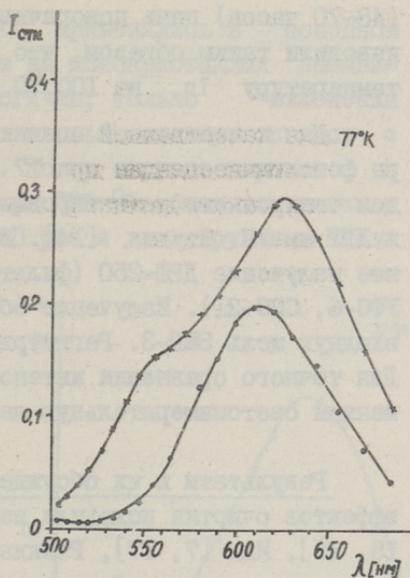
Фиг. 2. Схема установки для экстракции в жидком  $Zn$ .

1 - электропечь для экстракции, 2 - газоочиститель, 3 - баллон с  $N_2$ , 4 - тиристорный терморегулятор, 5 - экстракционная ампула, 6 - защитные экраны из кварца, 7 - часть ампулы, где происходит экстракция, 8 - часть ампулы, в которую переливается жидкий цинк в конце процесса.

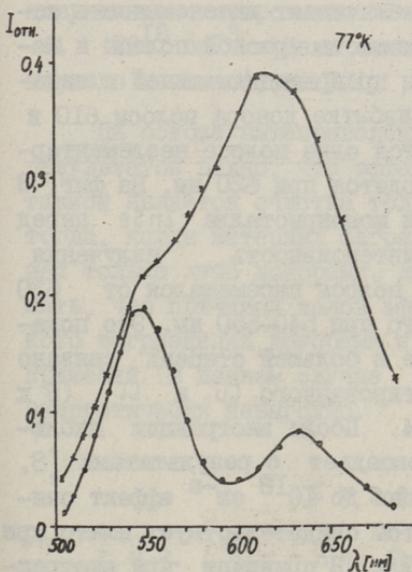
Схема печи для экстракции приведена на фиг. 2. Чтобы предотвратить при высокой температуре диффузию  $O_2$  через кварц, через печь пропускался поток очищенного  $N_2$  [13]. Положение печи вертикальное, точность регулирования температуры  $\pm 3$  град. Температура экстракции  $1000^\circ C$ , температура порожнего конца ампулы  $1030^\circ C$ . После проведения процесса



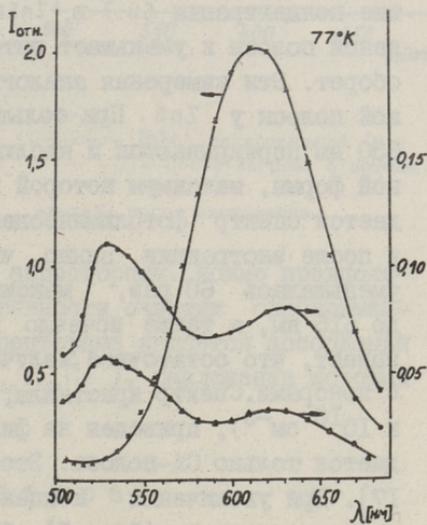
Фиг. 3.  
 -○-○- исходный кристалл.  
 -х-х-х- после экстракции.



Фиг. 4.  
 -х-х-х- ZnSe кристалл, легированный  
 Cu и Cl.  
 -○-○-○- после экстракции.



Фиг. 5.  
 -○-○-○- ZnSe, легированный Cu.  
 -х-х-х- после экстракции.



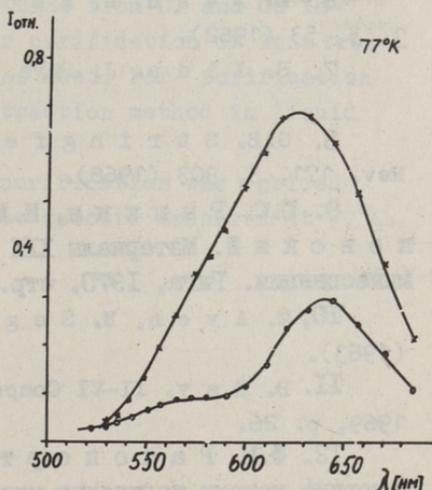
Фиг. 6.  
 -х-х-х- исходный ZnSe.  
 -△-△-△- после нагрева в потоке  
 $H_2Se$ .  
 -○-○-○- порошок, очищенный в по-  
 токе  $H_2Se$  после нагрева-  
 ния в вакууме.

(48÷70 часов) печь поворачивали на  $180^{\circ}$  С и охлаждение производили таким образом, что температура кристалла превышала температуру Zn на  $100^{\circ}$ С.

Для качественной оценки эффекта очистки служили спектры фотолюминесценции при  $77^{\circ}$  К. Измерения проводились методом синхронного детектирования на устаковке, разработанной в ЛГУ им. П. Стучки [14]. Возбуждение - сфокусированное излучение ДРШ-250 (фильтры: насыщенный раствор  $\text{CuSO}_4$ , УФС-6, СЗС-2I). Излучение объекта было сфокусировано на входную щель ЗМР-3. Регистрирующим элементом служил ФЭУ-62. Для точного сравнения интенсивностей отдельных объектов применяли светоизмерительную лампу СИ-40.

Результаты и их обсуждение. При качественной оценке эффектов очистки исходили из работ Бьюба и Стрингфеллоу [8, 15, 16], Ида [7, 17], Рыжкина, Миронова и Марковского [9, 18], на основе которых об излучении Cl и Cu в ZnSe известно следующее: максимум SA-полосы находится при 610 нм, медь дает 2 полосы, максимумы которых при 540 и 630 нм. Увеличение степени компенсации (нагрев в парах Se или увеличение концентрации Cu) в ZnSe увеличивает интенсивность зеленой полосы и уменьшает интенсивность красной полосы и наоборот. Эти измерения аналогичны превращениям синей и зеленой полосы у ZnS. При большом избытке донора полосы 610 и 630 нм перекрываются и наблюдается одна полоса элементарной формы, максимум которой находится при 620 нм. На фиг. 3 дается спектр фотолюминесценции монокристалла ZnSe перед и после экстракции. Видно, что интенсивность излучения уменьшалась 60 раз, максимум полосы перемещался от 630 до 615 нм, а также исчезло плечо при 540-550 нм. Это показывает, что остаточное излучение в большей степени связано с донорами. Спектр кристалла, легированного Cu и Cl ( $5 \times 10^{16}$  см $^{-3}$ ), приведен на фиг. 4. После экстракции наблюдается только SA-полоса. Это совпадает с результатами [8, 17]. При увеличении концентрации до  $10^{18}$  см $^{-3}$  эффект очистки уменьшается (фиг. 5). Об этом свидетельствует плечо при 540 нм экстрагированного кристалла. В принципе при экстракции должна уменьшаться и интенсивность SA-полосы, так как уменьшается концентрация  $(V_{\text{Zn}}\text{Cl}_{\text{Se}})'$  [19], но этого не наблюдается. Причиной этого может быть очистка и от тушителей (Fe, Ni, Co).

Для очистки ZnSe от Cl применялись в основном только порошки. Некоторые опыты на монокристаллах показали, что у них все эффекты аналогичны, только изменения меньше. Исходный материал имел довольно сильную полосу с максимумом при 610 нм (фиг. 6). После нагрева порошка в течение 24 часов в  $H_2Se$  при 850 °C общая интенсивность излучения уменьшалась в 40 раз и доминирующими стали полосы меди. Третья кривая на этой фигуре демонстрирует влияние нагрева в  $H_2Se$  на интенсивность излучения меди. Также можно объяснить увеличение интенсивности при экстракции (фиг. 5). Концентрация меди в исходном материале  $\leq 5 \cdot 10^{-7}$   $2 Cu / 2 ZnSe$ . Таким образом, если материал загрязнен только Cl, то наблюдается сильный эффект очистки до концентрации примесных акцепторов. При одновременном легировании Cu и Cl  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  эффект очистки гораздо меньше (фиг. 7).



Фиг. 7.  
—o—o— ZnSe, легированный Cu и Cl после нагрева в потоке  $H_2Se$ .  
—x—x— после экстракции.

На основе вышеприведенных результатов видно, что эффективной является очистка только тогда, когда материал загрязнен только либо донорами, либо акцепторами. Можно предположить, что причиной малой эффективности очистки одновременного загрязнения донорами и акцепторами является ассоциация примесей (в данном случае  $(Cu_{Zn}Cl_{Se})^x$ ), разложение которых энергетически невыгодно.

## Л и т е р а т у р а

I. M. R. L o r e n z. Physics and Chemistry of II-VI Compounds (edited by J. S. Prener and M. Aven) N-Holland Publ. Co Amsterdam, p. 84 (1967).

2. W. H o o g e n s t r a a t e n. Philips. Res. Repts. 13, 515 (1958).

3. Н.И. Крайнюков, Л.А. Сисоев, Р.П. Патамор, Л.Н. Харченко. Изв. АН СССР неорг. мат. I, 1965.

4. А.М. Гурвич. Докторская диссертация. М., 1968.

5. А.М. Гурвич, Р.В. Катомина, А.П. Никифорова. Изв. АН СССР сер. физ. 29, 3, 577 (1965).

6. M. Aven, H. Woodbury. Appl. Phys. Letters. 1, 3, 53 (1962).

7. S. Iida. J. Phys. Soc. Japan 25, 1, 177 (1968).

8. G.B. Stringfellow, R.H. Bube. Phys. Rev. 171, 3, 903 (1968).

9. Ю.С. Рнжкин, И.А. Миронов, Л.Я. Марковский. Материалы XIX Всесоюзного Свещения по Люминесценции. Рига, 1970, стр. 183.

10. M. Aven, B. Segal. Phys. Rev. 130, 1, 81 (1963).

11. V. Ruy. II-VI Compounds. Pergamon Press. Oxford. 1969, p. 26.

12. Ф.М. Рапопорт, А.А. Илинская. Лабораторные методы получения чистых газов, стр. 161, М., 1963.

13. А. Кабун. Дипломная работа. Таллин, 1963.

14. Научно-исследовательская система для изучения электронных свойств твердых тел. Рига, 1969, ЛГУ им. П. Стучки.

15. G.B. Stringfellow, R.H. Bube. II-VI Semiconducting Compounds, 1967 Intern. Conf. Ed. by G.T. Thomas, W.A. Benjamin. Inc. New York 1967, p. 1315.

16. G.B. Stringfellow, R.H. Bube. J. Appl. Phys. 39, 8, 3657, 1968.

17. S. Iida. J. Phys. Soc. Japan. 26, 5 (1969).

18. М. А. Миронов, Л.Я. Марковский. ФТТ 6, 8, 2245 (1964).

19. J.S. Prener, D.J. Weil. J. Electrochem. Soc. 106, 409 (1959).

Ö.Rändur, M.Nöges, J.Varvas

Purification of ZnSe from Some Impurities

Summary

Methods for purification of ZnSe from Cl and Cu impurities have been proposed. For purification of ZnSe from Cl, heating in stream of  $H_2Se$  was used. For purification of ZnSe crystals from Cu the extraction method in liquid Zn was used.

The qualitative effect of purification was priced with the aid of photoluminescence spectra measured at  $77^{\circ}K$ .



УДК 537.311.33:546.21'48

В.Э.Валдна, М.Э.Алтоссаар, Ю.А.Варвас

НЕСТАБИЛЬНОСТЬ И СТАРЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
CdS И CdSe ФОТОРЕЗИСТОРОВ

Введение. Старение (необратимое изменение характеристик) и нестабильность (обратимое изменение характеристик или "дрейф") являются одними из основных причин, ограничивающих область применения фоторезисторов (ФР) всех типов. Наиболее сильно подвержены этим явлениям пленочные и мелкокристаллические (в виде прессованной таблетки) ФР, обладающие относительно большой поверхностью, доступной атмосферному воздействию и загрязнению.

Целью настоящей работы является выяснение основных причин старения и нестабильности таблеточных ФР на основе CdS и CdSe, легированных Cu и Cl [1].

Старение связывается, с одной стороны, с сорбционными эффектами [2-5], с другой - с процессами установления равновесия в объеме кристаллов, например, диффузия примесей вдоль дислокаций [6,7]. Наличие металлических контактов обуславливает еще ряд эффектов, отражающихся на старении, - химическое воздействие между кристаллом основания и металлом контактов, дрейф частиц металла вследствие электромиграции и т.д. [8,9]. Старение, по-видимому, усугубляется микротрещинами, созданными прессовкой или термическими напряжениями.

Нестабильность - дрейф светового  $R_{\phi}$  и темнового  $R_T$  сопротивлений, постоянной времени фототовета  $\tau$  связывается с температурным гашением фотопроводимости [10], эффектом накопления [1], а также сорбционными явлениями, отмеченными выше.

Мерой старения принято считать изменение  $R_{\phi}$  и  $R_T$ , при этом  $R_{\phi}$  состоит из сопротивления фоточувствительного элемента  $R_1$  и сопротивления контактов  $R_2$  включенных последовательно. В свою очередь контактное сопротивление  $R_2$  включает продольное сопротивление контактной металлической пленки  $R_2'$  и переходное сопротивление контакт-кристалл  $R_2''$ , а  $R_1$  — сопротивление микрокристаллов  $R_1'$  и межкристаллических контактов  $R_1''$ . В то же время  $R_1$  при высоком уровне освещенности того же порядка или меньше  $R_2$ . Поэтому целесообразно отдельно определить вклад  $R_1$  и  $R_2$  в общее сопротивление  $R_{\phi}$ .

Эксперимент. Опыт эксплуатации таблеточных ФР указывает на связь старения с влажностью окружающей среды. Поэтому серия наших экспериментов началась с изучения устойчивости контактного металла — индия к влаге. На кварцевые и стеклянные подложки напылились пленки индия разной толщины в виде линий, длина которых 18 мм и ширина 0,2 мм, базовыми выводами служили плавленные капли индия. Пленки выдерживались при 96 % относительной влажности ( $T = 40^{\circ}\text{C}$  над водой) и в сухом воздухе (в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Через определенное время измерялось электрическое сопротивление плёнок

Чтобы определить воздействие влаги на фоточувствительный элемент ФР, т.е. на поликристаллическую таблетку  $\text{CdS}$  или  $\text{CdSe}$ , партия спеченных таблеток без электродов выдерживалась в течение 15 суток при 96 % относительной влажности. При этом часть таблеток изготавливали из измельченных в ступке порошков (средний размер зерен порядка 10 мкм), часть из стандартных материалов (порядка 100 мкм).

После выдержки во влажной среде таблетки сушили и напылили на них электроды. Одновременно напылили электроды и на контрольные партии таблеток из тех же материалов, которые хранились в сухом воздухе.

Для определения влияния влаги на взаимодействие таблетки с электродом партия таблеток с напыленными индиевыми электродами выдерживалась при 96 % относительной влажности.

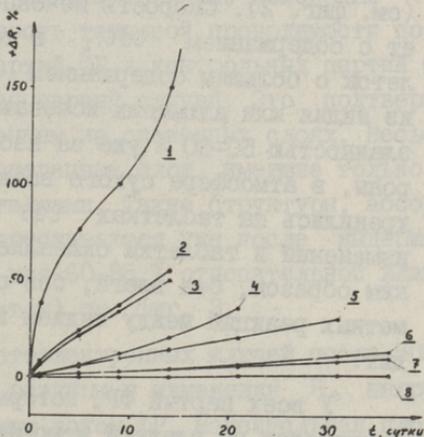
Для выяснения роли возможной электромиграции в старении ФР образцы в составе оптоэлектронных ключей (ОЭК) дол-

одновременно нагружали часть переменной, часть постоянной нагрузкой.

Чтобы определить влияние состава материала, концентрации легирующих примесей и продолжительности спекания на стабильность ФР, проводились измерения изготовленных из разного состава материалов партий ФР.

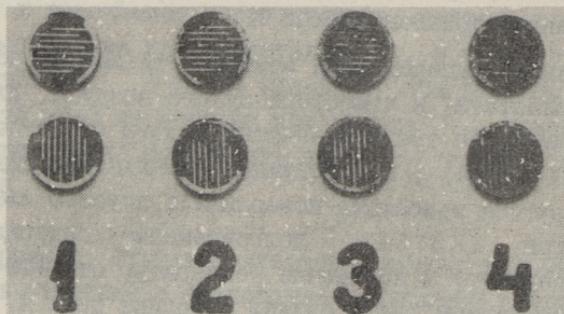
Измерения температурной зависимости параметров проводились в криостате в атмосфере сухого воздуха. Для сушки воздуха применялся трехступенчатый фильтр (I ступень - силикогель, II -  $P_2O_5$ , III - ловушка, охлаждаемая жидким азотом). Конструкция криостата позволила с помощью электронного потенциометра ЕКВТБЕН долговременно поддерживать заданную температуру в интервале температур от  $-120^\circ C$  до  $+150^\circ C$ . Источником света служил источник типа А, питаемый от полупроводникового стабилизатора. Интенсивность излучения регулировалась с помощью фильтров типа НС.  $R_\phi$  измерялось прибором ТЛ-4,  $R_r$  мегаомметром Е6-3. Кривые, характеризующие время релаксации фототока, заснимались осциллографом С1-4 при  $U = 100$  в.

**Результаты.** Сопротивление всех подлежащих воздействию влаги пленок индия со временем возрастало и тем больше, чем тоньше была пленка (см. фиг. 1). Наконец весь металл превратился в серый порошок - гидроксид индия -  $In(OH)_3$ .



Фиг. 1. Изменение сопротивления индиевых пленок при 96% относительной влажности: 1 - толщиной  $< 0,25$  мкм; 2, 3 - толщиной  $\sim 0,25$  мкм; 4, 5 - толщиной  $\sim 0,5$  мкм; 6, 7 - толщиной  $\sim 1$  мкм; 8 - толщиной  $\geq 1$  мкм, выдержанной в сухом воздухе.

У индиевых пленок, выдержанных в сухом воздухе, изменений сопротивления не наблюдалось. S-образность кривых изменения сопротивления более тонких пленок можно объяснить проникновением влаги между отдельными зернами индия и набуханием пленки.



Фиг. 2. Действие влаги на электрод. 1 - без выдержки во влаге; 2, 3, 4 - выдержка соответственно 10, 48 и 168 часов при 96% относительной влажности.

Спеченная таблетка содержит следы хлоридов, особенно  $CdCl_2$ , который является флюсом при спекании.  $CdCl_2$  активно поглощает влагу. Во влажной атмосфере на поверхности кристаллов образуется электролит и начинаются электрохимические реакции, разъедающие металлические электроды. При 96 % относительной влажности на индиевых электродах уже за несколько часов образуются пятна и на несколько порядков увеличивается темновая проводимость. За несколько дней электроды с таблетки исчезают и ФР выходит из строя (см. фиг. 2). Скорость исчезновения электродов коррелирует с содержанием  $CdCl_2$  в таблетках. У неспеченных таблеток с большим содержанием  $CdCl_2$  напыленные электроды из индия или алюминия исчезают в воздухе с относительной влажностью 50-60 % уже за несколько минут. С другой стороны, в атмосфере сухого воздуха электроды из индия сохранились на таблетках  $CdS$  более 10 лет без заметных изменений и таблетки оказались вполне работоспособными. Таким образом, без влаги, без образования электролита заметных реакций между индием и полупроводником не происходит.

У всех партий ФР, которые выдерживались до напыления электродов во влажной атмосфере, световая проводимость была меньше, чем у контрольных партий ФР, выдержанных до

напыления электродов в сухом воздухе. Это свидетельствует о воздействии влаги и на поликристаллическую структуру образца. Световые токи подверженных воздействию влаги таблеток из стандартных неизмельченных материалов были в среднем на 30 % меньше, чем контрольных таблеток, а таблеток из измельченных в ступке материалов в среднем на 70 % меньше, чем световые токи контрольных таблеток. Темновые токи подверженных воздействию влаги таблеток и темновые токи контрольных таблеток были величинами одного порядка

Можно предложить несколько механизмов воздействия влаги на поликристаллическую структуру:

1) Влага проникает в межкристаллическое пространство и уменьшает контакт между отдельными микрокристаллами (микротрещины), т.е. увеличивается переходное сопротивление между кристаллами  $R_1''$ , ограничивающее световой ток.

2) Влага проникает вглубь микрокристаллов, например, по дислокациям, которых особенно много в измельченных кристаллах, и уменьшает фоточувствительность зерен, т.е. увеличивает  $R_1'$ .

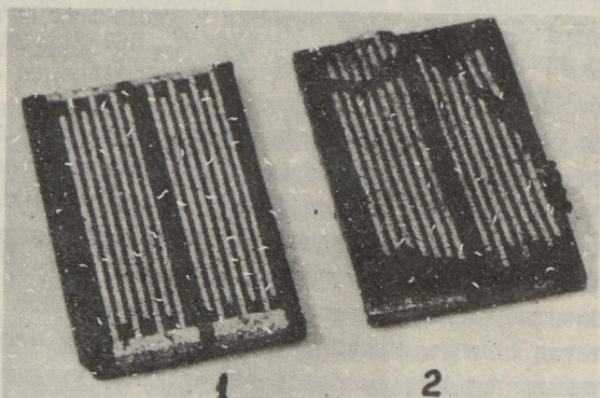
3) Возникающее при набухании давление нарушает упорядоченность кристаллической решетки и уменьшает фоточувствительность кристаллов аналогично известному влиянию давления при прессовке [1].

Если учитывать большее уменьшение светового тока измельченных материалов (при этом количество межкристаллических контактов велико, значит больше влияние изменения  $R_1''$  на изменение  $R_\phi$ ) и одинаковость темновой проводимости подлежащих воздействию влаги партий ФР и контрольных партий ФР, то наиболее вероятным кажется первый случай. Это подтверждается также опытом, проведенным на спеченных слоях. Весьма чувствительны к влаге слабоспеченные слои, имеющие только точечный контакт между кристаллами. Такие структуры, абсорбируя влагу, набухают и растрескиваются уже после выдержки в течение нескольких недель при 60-85 % относительной влажности (комнатные условия, летом) см. фиг. 3.

При испытании партии оптоэлектронных ключей после 5000 часов работы не наблюдалось разницы в изменении  $R_\phi$  нагруженных постоянным и переменным током ФР. Максимальная плот-

ность тока в электродах ФР достигала  $10^3$  а/см<sup>2</sup>, в полупроводнике плотность тока меньше. Так как электромиграция вещества за короткий промежуток времени наблюдается при больших плотностях тока, порядка  $10^6$  а/см<sup>2</sup> [9], можно ожидать, что возможное действие электромиграции будет заметным при работе ФР длительное время с большой плотностью постоянного тока. Однако испытания ФР на перегруженных режимах не дают истинной картины, так как при перегреве ФР на результаты влияют процессы, не имеющие отношения к электромиграции.

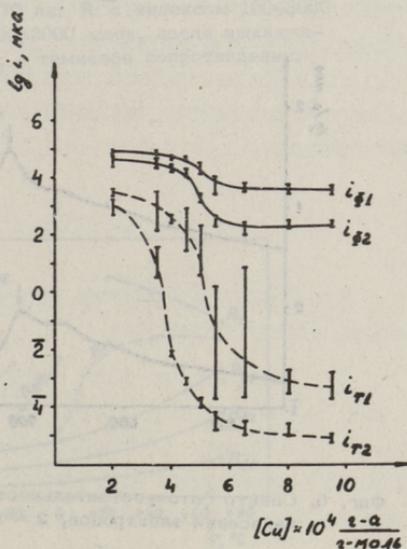
Поведение таблеточных ФР при нагреве в разных атмосферах и при разных уровнях освещенностей совпадает с данными, полученными другими авторами для пленок и монокристаллов CdS, CdSe [II-I4]. ФР из материалов с большим отклонением от стехиометрии в сторону металлоида (S, Se), с большим содержанием акцепторной примеси (см. фиг. 4) и большой продолжительностью спекания (см. фиг. 5) имеют большую чувствительность к нагреву и большую температурную зависимость параметров.



Фиг. 3. Действие атмосферной влаги на CdS спеченные слои. 1 - сильноспеченный слой; 2 - слабоспеченный слой. Выдержка в течение 2 месяцев при 62-85% относительной влажности.

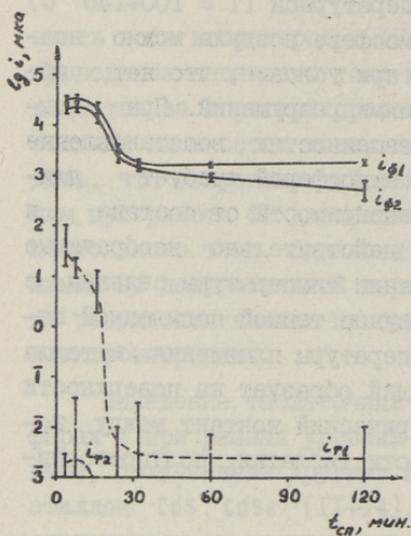
Надо отметить, что изменения свойств CdS ФР после нагрева их свыше 70-80 °C и CdSe ФР после нагрева их свыше 40-50 °C (значительное уменьшение  $R_T$  и некоторое уменьшение  $R_\phi$ , увеличение времени релаксации фототока), имеющие место до температур 130-140 °C, являются лишь от-

носительно необратимыми. Низкотемпературной ( $T = 100 \div 140 \text{ }^\circ\text{C}$ ) свето-термической обработкой в атмосфере воздуха можно восстанавливать прежние параметры ФР при условии, что нет обусловленных термическими напряжениями разрушений. При комнатной температуре и умеренных освещенностях восстановление равновесного состояния между ФР и атмосферой требует длительного времени (дни и месяцы в зависимости от состава и концентрации примесей). Первые же действительно необратимые изменения параметров ФР при повышении температуры связаны с плавлением электрода, которое в случае тонкой напыленной индиевой пленки происходит ниже температуры плавления металла ( $156,2 \text{ }^\circ\text{C}$  для индия). При этом индий образует на поверхности кристаллов отдельные капли, электрический контакт между которыми осуществляется по поверхности таблетки полупроводника.

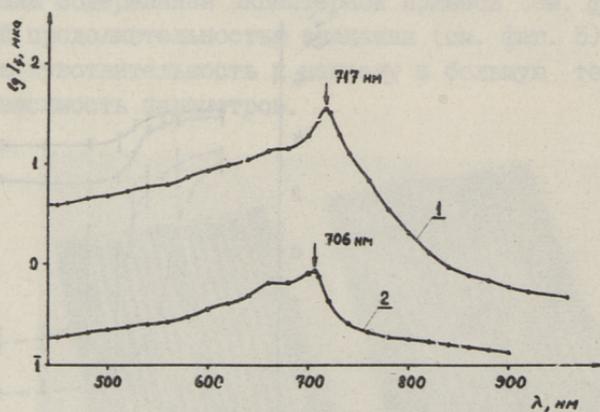


Фиг. 4.  
Зависимость фототока  $i_{ph}$  фото-резисторов от концентрации меди.  $i_{\phi 1}$  и  $i_{T1}$  - световой и темновой ток свежизготовленных ФР;  $i_{\phi 2}$  и  $i_{T2}$  - то же после старения.  $U = 2 \text{ в}$ ,  $\Phi = 200 \text{ лк}$ .

Важным является вопрос, связано ли нарушение равновесия кислорода и последующее восстановление равновесия при низких температурах, включая комнатную, только с процессами десорбции и адсорбции на поверхности кристалла или происходит одновременно и дрейф кислорода вглубь кристалла. Несколько фактов подтверждают последнее предположение:

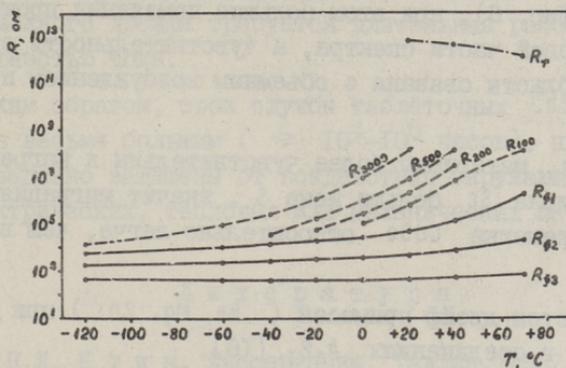


Фиг. 5.  
Зависимость параметров CdSe:Cu:Cl ФР от времени спекания  $t_{сп}$ ;  $i_{\phi 1}$  и  $i_{T 1}$  - световой и темновой ток после напыления электродов;  $i_{\phi 2}$  и  $i_{T 2}$  - то же после старения.  $U = 2$  В,  $\Phi = 200$  лк.

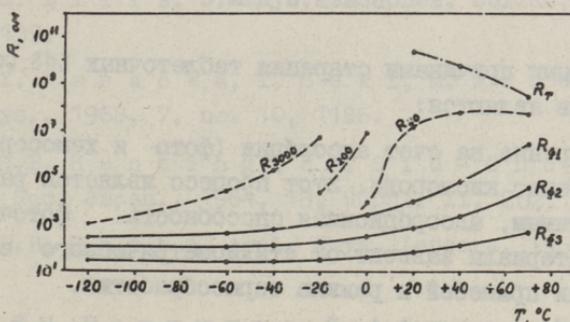


Фиг. 6. Спектр фоточувствительности CdSe:Cu:Cl ФР. 1 - после нанесения электродов, 2 - после старения.

Г. У сильно нагретых в вакууме образцов (например, ФР с малым межэлектродным расстоянием) для восстановления равновесия требуется время порядка нескольких месяцев [15]. Это трудно объяснить только процессами на поверхности кристаллов. У малонагретых образцов из тех же материалов восстановление равновесия происходит быстрее (дни и недели).



Фиг. 7. Температурная зависимость параметров таблеточного CdS: Cu: Cl ФР.  $R_{\phi 1}$ ,  $R_{\phi 2}$  и  $R_{\phi 3}$  - световые сопротивления при 17,5, 175 и 2970 лк; R с индексом  $100 \div 3000$  - сопротивление через  $100 \div 3000$  мсек, после выключения света  $\Phi = 175$  лк;  $R_T$  - темновое сопротивление.



Фиг. 8. Температурная зависимость параметров таблеточного CdSe: Cu: Cl ФР.  $R_{\phi 1}$ ,  $R_{\phi 2}$  и  $R_{\phi 3}$  - световые сопротивления при 17,5, 175 и 2970 лк; R с индексом  $20 \div 3000$  - сопротивление через  $20 \div 3000$  мсек после выключения света  $\Phi = 175$  лк;  $R_T$  - темновое сопротивление.

2. Старение сопровождается изменениями в спектральной кривой (см. фиг. 6), при этом большие изменения происходят в длинноволновой части спектра, а чувствительность в длинноволновой области связана с объемным возбуждением примесных центров.

3. CdSe материалы более чувствительны к нагреву, чем Cds. Радиус иона Sc больше иона S, значит миграция ионов кислорода в решетке CdSe относительно легче, чем в решетке Cds.

4. Известен дрейф примесей (Be, Mg, Zn) при низких температурах в соединениях  $A_3B_5$  [16].

Типичные температурные зависимости параметров CdS и CdSe таблеточных ФР приведены на фиг. 7 и 8. Чем меньше интенсивность фстоактивного излучения, тем больше температурное тушение фтопроводимости и связанная с ним температурная нестабильность ФР. Кривые, представленные на фиг. 7 и 8, позволяют оценить перекрываемый ФР температурный диапазон при заданных нагрузках и постоянной времени релаксации схемы.

## Выводы

Основными причинами старения таблеточных CdS, CdSe фоторезисторов являются:

1. Старение за счет адсорбции (фото- и хемосорбция) газов, особенно кислорода. Этот процесс является равновесным и обратимым, адсорбционная способность фоточувствительного материала зависит от стехиометрического состава, концентрации примесей и режима термообработки.

2. Химические реакции на поверхности кристаллов, обусловленные действием атмосферной влаги, влияющей в первую очередь на металлические электроды. Процесс сопровождается необратимым изменением параметров ФР до полного выхода из строя.

3. Разрушающее действие влаги на поликристаллическую структуру образца.

Роль дрейфа очувствляющих примесей г чи металла электродов за счет электромиграции в процессе старения по

сравнению с причинами 1, 2 и 3 незначительна, для выявления возможного дрейфа требуется длительная работа ФР с большой плотностью тока.

Таким образом, срок службы таблеточных CdS, CdSe ФР может быть весьма большим ( $\geq 10^4$ - $10^5$  часов), при условии, что ФР надежно защищены от воздействия окружающей среды и нет электрических, тепловых или механических перегрузок.

### Л и т е р а т у р а

1. П.Л. Кукк. Диссертация, Таллин, 1967.
2. В. Стоянов, С. Кынев, Е. Констан-тинова. Доклад Болг. АН., 1967, 20, № 3, 165.
3. К. Такака, З. Нурхата. J. Electrochem. Soc. Japan, 1969, 37, nr.3, 133.
4. G.A. Somorjai. J. Phys. Chem. Solids, 1963, 24, 175.
5. F.V. Michelletti, B. Mark. J. Appl. Phys., 1968, 39, nr. 11, 5274.
6. E. Ellis. J. Phys. and Chem. Solids, 1968, 29, nr. 7, 1139.
7. Y. Yasuoka, T. Seki, M. Wada. Japan. J. Appl. Phys., 1968, 7, nr. 10, 1186.
8. H.V. Huntington, Siu-Chung Ho. J. Phys. Soc. Japan., 1964, 18, Suppl. II, 202.
9. P.V. Ghate. Appl. Phys. Letters, 1967, 11, nr. 1, 14.
10. Ф.И. Вергунас, С. Абдиев, Н.Л. Данилова, Б.И. Седунов. ФТП, 1967, I, № 9, 1330.
11. B. Sunners. J. Electrochem. Soc., 1967, 114, nr. 4, 390.
12. M. Ohnishi, M. Yoshizawa, S. Ibuki. Japan. J. Appl. Phys., 1967, 6, nr. 8, 1020.
13. M.P. Hung, N. Ohashi, K. Igaki. Japan. J. Appl. Phys., 1969, 8, nr. 6, 652.

14. S. Yasuoka, K. Narita, S. Nakazawa, E. Matsunoshita, Toshiba Rev., 1967, 22, nr.4, 503.

15. В.Э. Валдна и др. Наст. сборник, стр. 109.

16. H. Kressel, N.E. Byer, H. Lockwood, F.Z. Hawrylo, H. Nelson, M.S. Abrahams, S.H. McFarlane. Metallurgical Transactions, 1970, 1, 635.

V.Valdna, M.Altosaar, J.Varvas

Instability and Aging of the Polycrystalline CdS  
and CdSe Photoresistors

Summary

The instability and aging of polycrystalline CdS and CdSe photoresistors has been investigated. It has been found that the main factors having caused deterioration of the polycrystalline photoresistor parameters have been oxygen sorption processes and moisture influence on the electrodes and polycrystalline structure.

УДК 537.311.33:546.22 48

В.Э. Валдна, Л.И.Тюрн

### О СТАБИЛИЗАЦИИ СЕЛЕНИСТО-КАДМИЕВЫХ ФОТО- РЕЗИСТОРОВ

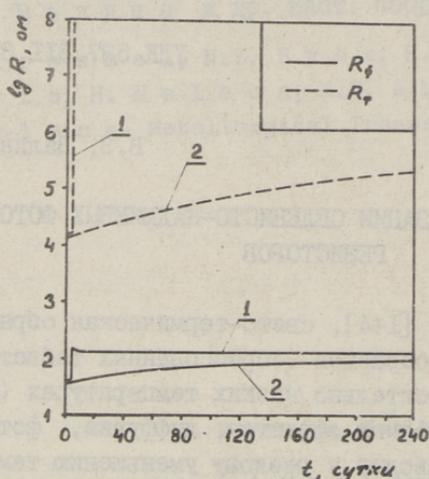
Как показано в [1÷4], свето-термическая обработка мелкокристаллических образцов (спрессованных таблеток) сульфида кадмия при относительно низких температурах ( $T < 400^{\circ}\text{C}$ ) посредством сорбционных эффектов, диффузии, фотохимических реакций и т.д. приводит к резкому уменьшению темновой проводимости и возрастанию фотократности.

В настоящей работе подобный прием использован для повышения фотократности и стабилизации свойств уже готовых фоторезисторов (ФР) на основе спеченных спрессованных таблеток селенида кадмия.

Нами установлено, что процесс нанесения электродов на спеченную таблетку  $\text{CdSe}$  посредством кратковременного нагрева нарушает равновесие дефектов в образце. При последующем использовании или хранении ФР равновесие постепенно восстанавливается. Это сказывается на параметрах ФР, в особенности на темновом  $R_T$  и световом  $R_{\phi}$  сопротивлениях и фотократности:  $R_T$  и  $R_{\phi}$  свежеизготовленных ФР с течением времени возрастают с одновременным увеличением фотократности. По прохождению нескольких месяцев изменение отмеченных параметров прекращается и ФР стабилизуется. Однако использованием низкотемпературной свето-термической обработки ФР может быть стабилизирован непосредственно после нанесения вакуумным напылением индиевых электродов.

Опытными образцами служили таблеточные  $\text{CdSe}$  ФР диаметром 5 мм, с раствором электродом из индия, межэлектродным расстоянием 0,1 мм. На четвертый день после нанесения электродов ФР подвергались отжигу в муфельной печи при темпера-

туре  $\sim 140^\circ\text{C}$  с последующим медленным остыванием до комнатной в течение 10 часов, с одновременным освещением "белым" светом освещенностью 2000 лк.



Фиг. 1. Изменения параметров CdSe ФР во времени (усредненные данные для партии ФР). 1 — партиа, прошедшая низкотемпературный отжиг после изготовления; 2 — контрольная партиа, не прошедшая отжига.

Обобщенные результаты приведены на фиг. 1. Измеренное после отжига  $R_\phi$  ( $R_\phi$  измерялось при освещенности 200 лк) было увеличено в несколько раз,  $R_T$  — более 4–5 порядков. За первые 2–3 дня наблюдалось небольшое обратное уменьшение  $R_\phi$ , далее в течение 8 месяцев параметры  $R_\phi$  и  $R_T$  оставались постоянными. У контрольной партии ФР не прошедшей отжига наблюдалось постоянное увеличение  $R_\phi$  и  $R_T$ .

Второй и третий повторные отжиги мало отражались на параметрах ФР.

При проведении отжига в темноте  $R_\phi$  мало меняется, у некоторых образцов наблюдается даже небольшое уменьшение  $R_\phi$ ;  $R_T$  увеличивается меньше, чем на свету, лишь на 2–3 порядка. При дальнейшем хранении у таких ФР наблюдается увеличение  $R_\phi$  и  $R_T$  со временем.

Был проведен отжиг ФР, залитых в эпоксидный компаунд, чтобы ограничить доступ воздуха. Изменения  $R_\phi$  и  $R_T$  при этом были незначительные, что свидетельствует о важной роли кислорода в процессе улучшения фотоэлектрических параметров ФР, по-видимому, в результате хемосорбции и фотосорбции кислорода [2÷4].

Таким образом, проведение низкотемпературного отжига в атмосфере воздуха и при одновременном воздействии фотоактивного света после напыления электродов и припайки выводов к ФР позволяет повысить фотократность и стабилизировать фотоэлектрические параметры CdSe фоторезисторов.

### Л и т е р а т у р а

1. П.Л. Кукк. Диссертация, Таллин, 1967.
2. Х.А. Аарна, П.Л. Кукк, М.Т. Ныгес. Труды ТПИ, серия А, № 279, 67 (1969).
3. Х.А. Аарна, П.Л. Кукк, М.Т. Ныгес, И.В. Хиёе. Труды ТПИ, серия А, № 279, 77 (1969).
4. Х.А. Аарна, П.Л. Кукк. Международная конференция по оптическим и фотоэлектрическим свойствам в полупроводниках, София, 18-22 мая, 1971. Резюме докладов, стр.3.

V.Valdna, L.Törn

#### Stabilization of the CdSe Photocresistors

#### Summary

It has been found that by low-temperature thermal treatment accompanied by illumination after evaporating the electrodes and making contacts to the photocells the CdSe photocresistors can be stabilized.



УДК 621.383.353.376

В.Э. Валдна, Ю.А. Варвас

### О СТАРЕНИИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ДИОДОВ

Срок службы электролюминесцентных диодов (ЭЛД), связанный с технологией их изготовления, доходит от нескольких тысяч до сотни тысяч часов. Деградиацию ЭЛД связывают либо с явлениями на поверхности кристалла [1,2], либо с объемными процессами [3÷5]. В [6] предполагают, что наибольшая первоначальная скорость деградации должна наблюдаться у ЭЛД с максимальной первоначальной мощностью излучения. В [7] утверждают, что ЭЛД неизбежно подвержены старению независимо от состава используемого электролюминесцирующего вещества. В [5], однако, найдено, что скорость деградации ЭЛД зависит от типа примесей: GaAs диоды с акцепторной примесью, имеющей меньший ковалентный радиус и атомный вес (Be - 0,9 Å, 9) обладают большей скоростью деградации, чем диоды с примесью, имеющей больший ковалентный радиус и атомный вес (Zn - 1,31 Å, 65). Показано, что дефекты кристаллической решетки в области p-n перехода могут увеличить скорость деградации [5]. В работе [8] установлено, что имеющие одинаковый состав и начальные параметры GaAs диффузионные диоды деградируют быстрее, чем изготовленные жидкостной эпитаксией диоды. Далее найдено, что срок службы диффузионных диодов можно продлить увеличением концентрации донорных и акцепторных примесей [4].

Нами была испытана партия оптоэлектронных ключей (ОЭК), состоящих из красных GaP ЭЛД типа УС-I и залитых в эпоксидный компаунд поликристаллических таблеточных CdSe фоторезисторов (ФР). До монтажа ФР были стабилизированы [9]. Яркость ЭЛД по паспортным данным при токе 30 ма составляет 40÷280 нит. Для всех ОЭК ток ЭЛД поддерживался 10 ма, на-

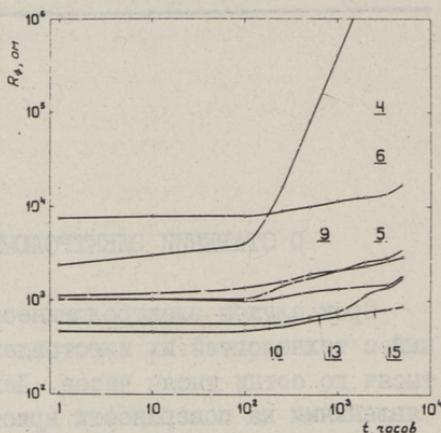
грузка на ФР была порядка 50 мвт, при этом часть ФР была нагружена постоянным, часть (№ 13-15, фиг. 1) — переменным током. Испытания проводились в комнатных условиях.

За контрольный срок работы 1000 часов — среднее увеличение светового сопротивления  $R_{\phi}$  было сравнимо со средним уменьшением интенсивности ЭЛД (20 % за 1000 часов работы при токе 10 ма для ЭЛД типа УС-1 [10]). Не наблюдалось корреляции между начальной интенсивностью ЭЛД и изменением  $R_{\phi}$ . За 5000 часов работы не было видно заметной разницы в изменении  $R_{\phi}$  ФР, нагруженных постоянным или переменным током.

Для выяснения причин изменения  $R_{\phi}$  после 2000 часов работы был снят со стенда ОЭК с наибольшим увеличением  $R_{\phi}$  (ОЭК № 4, см. фиг. 1).

Эпоксидное покрытие ФР оказалось светлым и прозрачным,  $R_{\phi}$  при 200 лк было близким к начальному. У ЭЛД наблюдались заметные изменения: при прямом токе 10 ма только в полной темноте едва было видно слабое темнокрасное свечение (вначале этот ЭЛД имел при токе 10 ма хорошо видимое при дневном свете красное свечение порядка 20-50 нит); обратный ток  $I_{обр}$  при том же напряжении перехода (1,9 в) возрос до 3,6 ма (вначале  $I_{обр} \approx 0$ ), в темноте было видно слабое зеленое свечение. При увеличении прямого тока до 15-20 ма появилось заметное красное свечение. Далее ЭЛД нагревался пропусканием через диод несколько раз в прямом направлении импульсов тока в 300 ма, длительностью несколько секунд. После такой "формовки" у ЭЛД восстановилось сравнимо с первоначальным красное свечение. При прямом токе 10 ма  $I_{обр}$  уменьшался до 0,4 ма.

Объяснить полученные результаты можно так: при работе ЭЛД происходит медленный дрейф очувствляющей заряженной примеси (в данном случае в основном диффундированной акцепторной примеси) в кристаллической решетке GaP в направлении



Фиг. 1. Старение опто-электрических ключей.

электронного тока за счет электромиграции и связанная с этим деградация перехода. При пропускании через кристалл сильных импульсов тока за счет нагрева происходит обратная диффузия примеси вследствие образования градиента концентрации и связанное с этим частичное восстановление перехода. Если предположить, что деградация ЭЛД связана с обратным движением или беспорядочным рассеянием примеси в кристалле, то невозможно объяснить восстановление перехода.

Учитывая полученные нами результаты и данные работ [4, 5, 8], мы пришли к следующим выводам:

1. Старение ЭЛД в основном связано с действием электрического тока: происходит деградация р-п перехода вследствие электромиграции очувствляющих примесей.

2. Введенная диффузией примесь более чувствительна к электромиграции, чем примесь, вращенная в кристалл эпитаксией, следовательно, ЭЛД, изготовленные эпитаксией, более долговечны.

#### Л и т е р а т у р а

1. J.R. B i a r d, H. S t r a s k. Electronics, 1967, 40, No. 23, 127.

2. W.N. J a k o b u s. Solid. State Electronics, 1967, 40, 260.

3. A. V e s c h t. Electronic Components, 1968, 9, No. 10, 1153.

4. K.L. K o n n e r t h, J.C. M a r i n a s e, J.C. P o r a l i a n. Journal of Appl. Phys., 1970, 41, No. 5, 2060.

5. H. K r e s s e l, N.E. B u e r, H. L o c k w o o d, F.Z. H a a w r u l e, H. N e l s o n, M.S. A b r a h a m s, S.H. M c F a r l a n e. Metallurgical Transactions, 1970, 1, No. 3, 635.

6. В.П. С у ш к о в, Л.А. Щ е п е т и л о в а. ФТП, 1970, 4, № 4., 788.

7. Ю.Н. В е р е в к и н, Э.Д. Г о л о в к и н а, А.Х. С т е х о в. Журнал прикл. спектроскопии, 1968, 9, № 4, 716

8. С. L a n z a, K.L. K o n n e r t h, С.Е. K e l l y. Solid. State Electronics, 1967, 10, 21.

9. В.Э. Б а л д н а и др. Наст. сборник, стр. 109.

10. Л.М. К о г а н, Л.Л. Л и б о в, А.П. Т и н ь к о в. Доклад на респ. симпозиуме по ФЭ, ЭЛ и полевым ПП приборам, Ужгород, 1969.

V.Valdna, J.Varvas

Deterioration of the Electroluminescent Diodes

Summary

Factors having a deteriorating effect on red GaP electroluminescent diodes have been investigated. It has been found out that the degradation of the p-n junction is due to the electromigration of activators.

УДК 621.383:535.376

В.Э. Вадна, Ю.А. Варвас

ОБ УВЕЛИЧЕНИИ МОЩНОСТИ РАССЕЯНИЯ ОПТО-  
ЭЛЕКТРОННОГО КЛЮЧА

Имеющие наибольшую фоточувствительность в настоящее время фоторезисторы (ФР) из сульфида кадмия и селенида кадмия имеют весьма низкую максимально допустимую рабочую температуру порядка 70–80 °С, выше которой наступает нестабильность и дрейф параметров. Из-за этого ограничена и допустимая мощность рассеяния ФР ( $P_{\Phi}$ ), например, у  $CdS$ ,  $CdSe$  ФР размером  $\phi$  5 мм допустимая  $P_{\Phi}$  при  $T = 25$  °С порядка 50 мвт, что сужает область практического применения ФР.

$P_{\Phi}$  пленочных ФР можно увеличить выбором подложки с большой теплопроводностью. Если при этом обеспечить надежный тепловой контакт подложки с массивным радиатором, можно увеличить  $P_{\Phi}$  по сравнению с пленкой на подложке с малой теплопроводностью почти на 2 порядка [1].

У толстых керамических ФР (спрессованные таблетки и спеченные слои) отвод тепла через основание является малоэффективным из-за достаточно большого теплового сопротивления самой керамической структуры. Однако рассеять тепло с рабочей области керамических ФР можно жидкостью, имеющей большую теплоемкость и теплопроводность.

Нами были испытаны оптоэлектронные ключи (ОЭК) двух конструктивных исполнений: тип А имел непрозрачный пластмассовый корпус внешним диаметром 7 мм, длиной 6 мм. Светоисточником служил светодиод (СД) типа АЛ-102Б, снабженный вместо колпака линзой из иммерсионного компаунда СКТИ-1. Фотоприемником служил таблеточный  $CdS_{0,8}Se_{0,2}$  ФР диаметром 5 мм, толщиной  $\sim 0,5$  мм, с растровыми электродами из индия на

одной стороне. Пространство между СД и ФР было залито эпоксидным составом на основе ЭД-5. Тип Б имел металлический (Al) корпус таких же размеров, СД и ФР, что и тип А, пространство между СД и ФР было заполнено кремнеорганической жидкостью ВКЖ ГОСТ 10 887-64.

Для каждого ОЭК измеряли зависимость светового сопротивления  $R_{\phi}$  и темнового сопротивления  $R_T$  от  $P_{\phi}$ .  $P_{\phi}$  определялось как произведение тока через ФР ( $I_{\phi}$ ) на напряжение на клеммах ФР ( $U_{\phi}$ ) после достижения теплового равновесия (через  $t \geq 3$  минут). При этом из-за температурной зависимости  $R_{\phi}$  для больших нагрузок мощность рассеяния на ФР в момент включения 2-4 раза превышает установленную через 3 минуты  $P_{\phi}$ .  $R_T$  определялось через 30 секунд после выключения СД и снятия нагрузки с ФР. Контрольные измерения  $R_T$  через 10 минут показали аналогичный ход  $R_T$ , подтвердив, что спад  $R_T$  при больших  $P_{\phi}$  связан не с тепловой инерционностью корпуса, а именно с изменениями в кристаллах ФР. Всего было измерено 6 ОЭК, по 3 обоих типов. При этом результаты измерения однотипных ОЭК хорошо совпали.

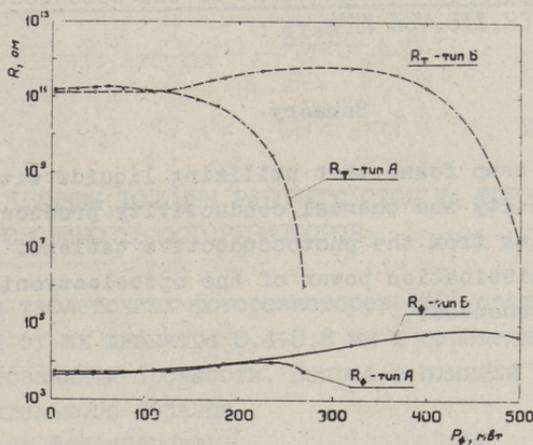
У нескольких ОЭК была измерена температура внутри корпуса. Это осуществлялось с помощью медь-константановых термомпар (из проволоки 0,08/0,1 мм), припаянных к электроду ФР.

Результаты измерений двух ОЭК приведены на фиг. 1 и 2. Как видно из фиг. 1, ОЭК типа А позволяет длительно рассеивать на ФР только до 60-70 мвт (при комнатной температуре), выше  $\sim 70$  мвт наблюдается некоторое уменьшение  $R_T$ ; при  $P_{\phi} \geq 120-130$  мвт наблюдается уже резкое изменение  $R_T$  и связанное с этим уменьшение кратности и увеличение инерционности ФР. При  $P_{\phi} \geq 250-270$  мвт ФР выходит из строя.

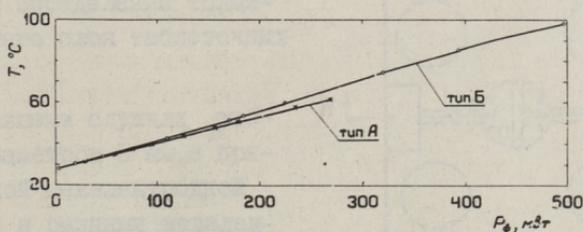
ОЭК типа Б позволяет длительно рассеивать на ФР до 300-320 мвт, т.е. в 4-5 раз больше, чем ОЭК типа А. Замена ВКЖ жидкостью с лучшими тепловыми характеристиками и применение более массивного корпуса-радиатора позволяет еще более увеличивать  $P_{\phi}$ .

Таким образом, использование жидкости с высокой теплоемкостью и теплопроводностью обеспечивает более эффективный теплоотвод с рабочей части ФР, в результате чего значительно возрастает допустимая мощность рассеяния  $P_{\phi}$  малогабаритных

ОЭК, следовательно, расширяется диапазон рабочих температур. Кроме того, жидкость с большим показателем преломления улучшает оптическую связь между твердотельным светоизлучателем и ФР.



Фиг. 1. Зависимость темнового сопротивления  $R_T$  и светового сопротивления  $R_\phi$  от мощности рассеяния на ФР  $P_\phi$ .



Фиг. 2. Температура внутри корпуса ОЭК в зависимости от  $P_\phi$ .

### Л и т е р а т у р а

И. Ф. И. Вергунас, Б. И. Седунов, Н. Л. Данилова, С. Абдиев. Электронная техника, Серия VI, Мировая электроника, вып., I, 87 (1970).

2. M. R. Lorenz, M. H. Filkuhn. IEEE Spectrum, 4, no. 4, 87 (1967).

V.Valdna, J.Varvas

Dissipation Power Enhancement of the Optoelectronic  
Cell

Summary

It has been found that utilizing liquids with high thermal capacity and thermal conductivity produces a good heat sink from the photoconductive tablets. As a result the dissipation power of the optoelectronic cell is greatly enhanced.

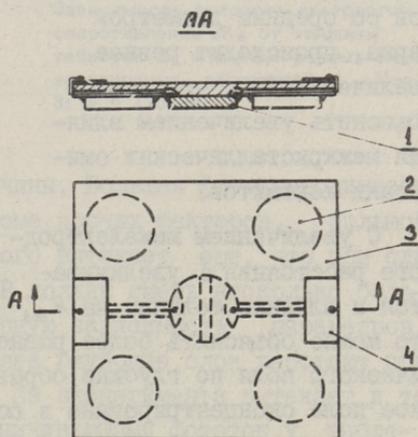
УДК 537.311.33:546.22'48

В.Э. Валдна

О ВЛИЯНИИ ТОЛЩИНЫ РАБОЧЕГО СЛОЯ НА ФОТО-  
 ПРОВОДИМОСТЬ ФОТОРЕЗИСТОРОВ

Толщина таблеточных фоторезисторов (ФР) составляет в зависимости от их диаметра  $0,4 \pm 0,8$  мм и определяется в основном требованиями прочности. Вопрос о влиянии толщины фоточувствительного образца (таблетки) на фотопроводимость и другие фотоелектрические характеристики имеет практическую ценность, поэтому был проведен эксперимент для определения толщины рабочего слоя таблеточных ФР.

Образцами служили таблетки диаметром 5 мм, с прямоугольной межэлектродной плоской и разными межэлектродными расстояниями, наклеенные эпоксидным клеем на плоскопараллельные стеклянные пластинки размерами  $20 \times 20$  мм, лицом к стеклу (см. фиг. 1). Для обеспечения параллельности шлифов в углах стеклянной пластинки были приклеены 4 стабилизирующие таблетки. Для выводов в стеклянной пластинке были гравированы канавки. Исходными материалами для таблеток служили 3 материала с разным размером зерен: CdSe:Cu:Cl (мат. 1) и CdS:Cu:Cl (мат. 2 и 3), см. фиг.2.



Фиг. 1.  
 Образец. 1 - измеряемая таблетка; 2 - стабилизирующая таблетка; 3 - стеклянная пластинка; 4 - вывод.

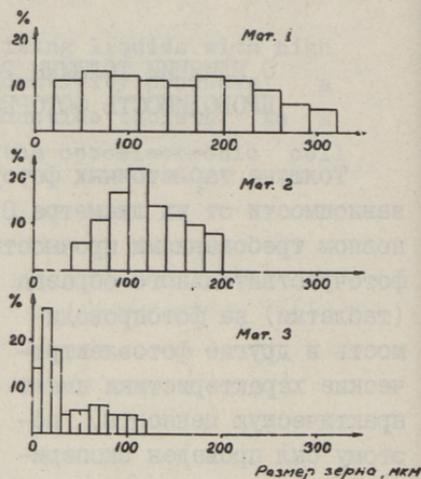
На матовой стеклянной пластинке сухим абразивом, размером зерен  $5\div 7$  мкм, осторожно отшлифовался тыловый слой образца. За каждым шлифом микрометром определялась толщина образца и прибором ТЛ-4 измерялось световое сопротивление  $R_{\phi}$  образца при освещенности  $\Phi = 175$  лк. При этом  $R_{\phi}$  измерялось при расположении образца на подложке с коэффициентом отражения  $\rho \approx 0$  (черная матовая бумага) и на подложке с коэффициентом отражения  $\rho = 0,7\div 0,8$  (белая бумага).

Обобщенные результаты измерений приведены на фиг. 4 и 3. При отшлифовке тылового слоя таблетки  $R_{\phi}$  начинает постепенно увеличиваться, при этом, чем больше размер зерен, тем больше прирост  $R_{\phi}$ . При уменьшении толщины слоя до размера, сравнимой со средним диаметром зерна, происходит резкое увеличение  $R_{\phi}$ , что можно объяснить увеличением влияния межкристаллических омических контактов.

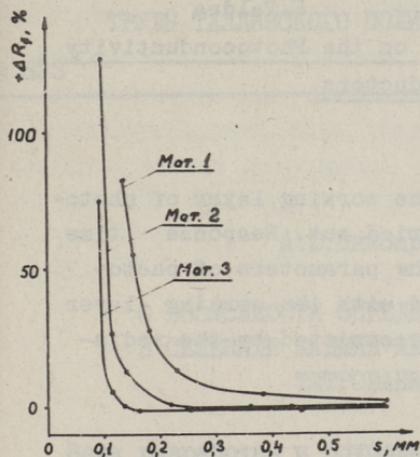
С увеличением межэлектродного расстояния  $d$  увеличивается и влияние толщины на  $R_{\phi}$ , что можно объяснить более равномерным распределением электрического поля по глубине образца (при малом  $d$  электрическое поле сконцентрировано в основном в приповерхностном слое межэлектродной области таблетки).

Замена черных подложек таблеток белыми отражателями при толщине таблеток  $\sim 0,5$  мм уменьшает  $R_{\phi}$  от 8% в случае мелкокристаллических материалов (мат. 3) до 18% в случае крупнокристаллических материалов (мат. 1). Это свидетельствует о том, что заметная часть фотоактивного излучения проходит сквозь таблетку не поглощаясь, т.е. является потерянной для фотопроводимости.

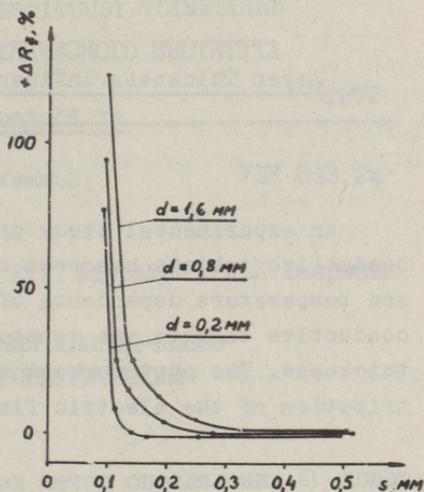
Из эксперимента вытекает, что толщина рабочего слоя таблеточных ФР связана с межэлектродным расстоянием и имеет



Фиг. 2.  
Размер зерен исходных материалов.



Фиг. 3.  
Зависимость прироста светового сопротивления  $\Delta R_{\phi}$  от толщины таблеток  $s$  в случае разных материалов.  $d = 0,2$  мм;  $\Phi = 175$  лк.



Фиг. 4.  
Зависимость прироста светового сопротивления  $\Delta R_{\phi}$  от толщины таблеток  $s$  в случае разных межэлектродных расстояний  $d$ . Мат. 3:  $\Phi = 175$  лк.

с ним одинаковый порядок величины. Большая фотопроводимость таблеточных ФР обусловлена, кроме прочих факторов, большой толщиной рабочего слоя. Из этого вытекает еще, что при одинаковом составе таблеточные ФР должны иметь несколько большую инерционность и температурную зависимость параметров, чем тонкие пленки, так как более глубокие слои работают при меньших уровнях освещенности. Из эксперимента вытекает и то, что основными факторами, ограничивающими фототок у таблеточных ФР при уменьшении межэлектродного расстояния, является уменьшение толщины рабочего слоя и доли рассеиваемого света, попадающего в подконтактную область, и увеличение из-за этого переходного сопротивления контакт-фоточувствительная область таблетки.

V.Valdna

Layer Thickness Influence on the Photoconductivity  
of Photoconductors

Summary

An experimental study of the working layer of photoconductive tablets has been carried out. Response time and temperature dependence of the parameters of photoconductive tablets are connected with the working layer thickness. The photocurrent is restricted by the redistribution of the electric field.

УДК 543.24

А.Ю.Пиксарв, Х.Х. Хедреярв, А.Я.Ваарманн

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ  
В СЕЛЕНИДЕ КАДМИЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ  
ТИТРОВАНИЕМ

Нами разработан и опубликован метод определения  $\text{Cl}^-$ -ионов амперометрическим титрованием в  $\text{CdS}$  [1]. Согласно этому методу  $\text{CdS}$  обрабатывают азотной кислотой и в полученном растворе  $\text{Cl}^-$ -ионы титруют раствором  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  на ртутном капельном электроде.

В настоящей статье разбирается возможность применения данного метода для определения  $\text{Cl}^-$ -ионов в  $\text{CdSe}$ . Применимость этого метода затрудняется тем, что при действии азотной кислоты на  $\text{CdSe}$  образуется  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , анион которой, подобно  $\text{Cl}^-$ -ионам, дает с  $\text{Hg}_2^{2+}$ -ионами трудно растворимый осадок.

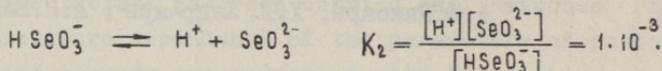
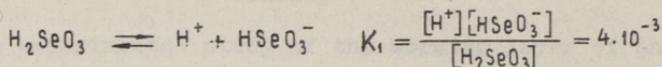
Титрование  $\text{Cl}^-$ -ионов в присутствии  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  является возможным только в том случае, если  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  осаждается первым и если осаждение  $\text{Hg}_2\text{SeO}_3$  начинается при заметно большей концентрации  $\text{Hg}_2^{2+}$ -ионов, чем в эквивалентной точке при осаждении  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . В этом случае кривая титрования, ход которой определяется концентрацией  $\text{Hg}_2^{2+}$ -ионов в растворе, имеет ясно выраженный перелом при титровании раствора, содержащего одновременно  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ионы.

Для вычисления концентрации  $\text{Hg}_2^{2+}$ -ионов в эквивалентной точке титрования  $\text{Cl}^-$ -ионов и концентрации  $\text{Hg}_2^{2+}$ -ионов, при которой начинается осаждение  $\text{Hg}_2\text{SeO}_3$ , нами было проведено потенциометрическое определение произведений растворимости  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{SeO}_3$ .

Используя электроды  $\text{O, I}$  и  $\text{H}_2\text{SeO}_3, \text{Hg}_2\text{SeO}_3/\text{Hg}$  и  $\text{O, I}$  и  $\text{NaCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$  при  $20^\circ\text{C}$  получили соответственно

$$L_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 6 \cdot 10^{-19} \quad \text{и} \quad L_{\text{Hg}_2\text{SeO}_3} = 3 \cdot 10^{-18}.$$

Концентрация  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ионов в растворе зависит от общей концентрации селенистой кислоты и pH раствора. Константы диссоциации селенистой кислоты определены рядом исследователей [2].



Общая концентрация селенистой кислоты  $S$  равна

$$S = [\text{H}_2\text{SeO}_3] + [\text{HSeO}_3^-] + [\text{SeO}_3^{2-}]. \quad (\text{I})$$

Выражая соответствующие концентрации через константы  $K_1$  и  $K_2$  получаем

$$S = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{SeO}_3^{2-}]}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+] [\text{SeO}_3^{2-}]}{K_2} + [\text{SeO}_3^{2-}]$$

тогда

$$[\text{SeO}_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2 S}{K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}. \quad (\text{2})$$

Осадок  $\text{Hg}_2\text{SeO}_3$  выпадает при

$$[\text{Hg}_2^{2+}] > \frac{L_{\text{Hg}_2\text{SeO}_3} (K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2)}{K_1 K_2 S}$$

$$[\text{Hg}_2^{2+}] > \frac{3 \cdot 10^{-18} + 3 \cdot 10^{-10} [\text{H}^+] + 0,75 \cdot 10^{-7} [\text{H}^+]^2}{S}. \quad (\text{3})$$

Если для анализа взять навеску  $\text{CdSe}$  0,5 г и после обработки азотной кислотой объем раствора 10 мл, концентрация  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  будет равна 0,25 моль/л. В случае, если концентрация по  $\text{HNO}_3$  0,1 н, то согласно уравнению (3), можем вычислять концентрацию  $\text{Hg}_2^{2+}$ -ионов, при которой начинается осаждение  $\text{Hg}_2\text{SeO}_3$ :

$$[\text{Hg}_2^{2+}] > 3,1 \cdot 10^{-9}.$$

При титровании  $\text{Cl}^-$ -ионов концентрация  $\text{Hg}_2^{2+}$ -ионов в эквивалентной точке

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{Cl}^-]$$

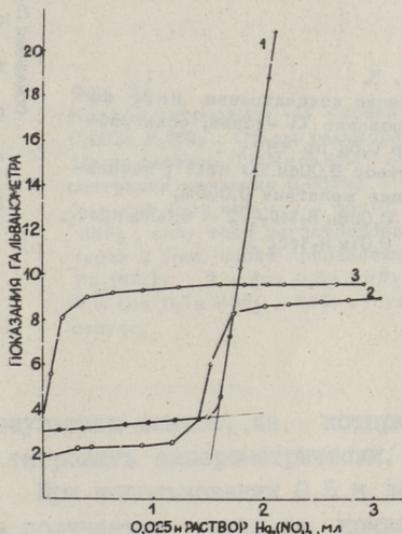
и

$$L = 4 [\text{Hg}_2^{2+}]^3.$$

Отсюда :

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 10^{-19}}{4}} = 5,3 \cdot 10^{-7}$$

Результаты вычислений показывают, что в вышеуказанных условиях анализа  $\text{CdSe}$  высокая концентрация  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  в растворе мешает титрованию  $\text{Cl}^-$ -ионов, так как препятствует селективному осаждению  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Мешающее действие  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  доказывается также опытами, результаты которых представлены на фиг. 1.



Фиг. 1.  
Титрование  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ионов раствором  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Объем раствора 10 мл; фон 0,1н  $\text{HNO}_3$ ; концентрация желатина 0,065%  
1 - 0,004н  $\text{NaCl}$ ; 2 - 0,004н  $\text{NaCl}$ ; 0,5н  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ; 3 - 0,5н  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ .

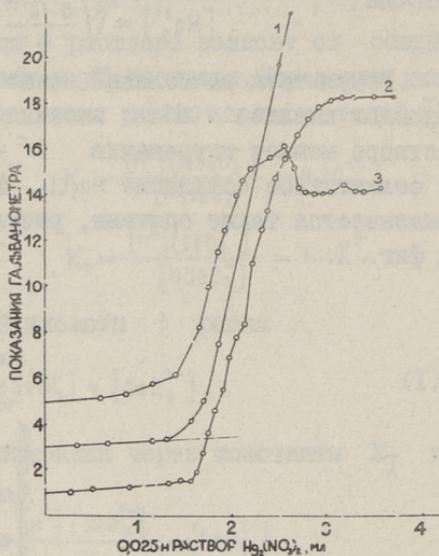
Следовательно, необходимо предварительное отделение  $\text{Cl}^-$ -ионов от  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  перед титрованием дистилляцией в виде хлористого водорода [3] или осаждением селена при восстановлении его из  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  гидразинсульфатом в лимоннокислой среде.

Присутствие гидразинсульфата, как показали наши опыты, не мешает титрованию  $\text{Cl}^-$ -ионов раствором  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

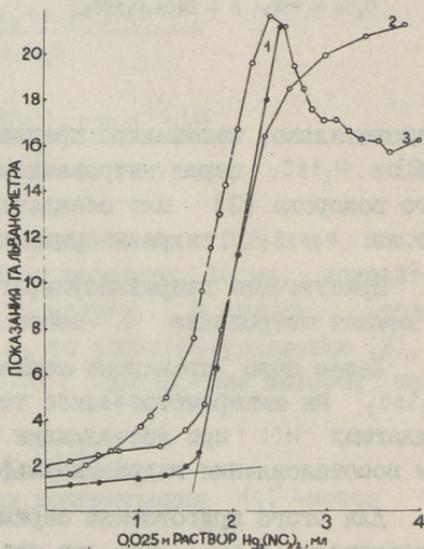
Далее было проверено мешающее действие малых количеств  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  на амперометрическое титрование  $\text{Cl}^-$ -ионов, сопровождающих  $\text{HCl}$  при дистилляции или оставшихся в растворе при восстановлении гидразинсульфатом.

Для этого приготовили серию растворов  $\text{NaCl}$  с различным содержанием  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Так как кислотность среды оказывает существенное влияние на концентрацию  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ионов, а следова-

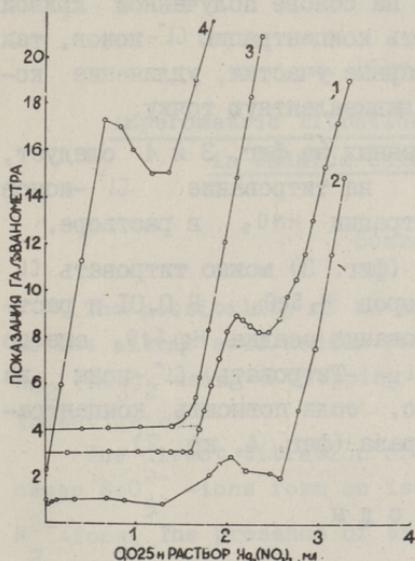
Фиг. 3.  
Влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на титрование  $\text{Cl}^-$ -ионов, если раствор 0,5н по  $\text{HNO}_3$ . Раствор 0,004н по  $\text{NaCl}$ ; концентрация желатина 0,005%.  
1 - 0,006н  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ; 2 - 0,008н  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ; 3 - 0,01н  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ .



Фиг. 4.  
Влияние концентрации  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  на титрование  $\text{Cl}^-$ -ионов, если раствор 1н по  $\text{HNO}_3$ . Раствор 0,004н по  $\text{NaCl}$ ; концентрация желатина 0,005%.  
1 - 0,008н  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ; 2 - 0,01н  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ; 3 - 0,02н  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ .



тельно, и на концентрацию  $\text{Hg}_2^{2+}$ -ионов, при титровании использовали в качестве фона азотную кислоту различной концентрации.



Фиг. 2.  
Кривые титрования  $\text{Cl}^-$ -ионов в 0,002н  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Объем раствора 10 мл; раствор 0,004н по  $\text{NaCl}$ ; концентрация желатина 0,065%.  
1 — фон 0,1н  $\text{HNO}_3$ ; 2 — фон 0,1н  $\text{HNO}_3$ ; силу тока регистрировали через 2 мин. после прибавления  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , 3 — фон 0,5н  $\text{HNO}_3$ ; 4 — фон 0,1н  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  отсутствует.

На фиг. 2 представлены результаты опытов, из которых следует, что  $\text{Cl}^-$ -ионы можно титровать амперометрически, если раствор 0,002н по  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . При использовании 0,5н раствора  $\text{HNO}_3$  в качестве фона получается такая же кривая титрования (фиг. 2, кр. 3), как при титровании свободного от  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  раствора  $\text{NaCl}$  (фиг. 1, кр. 1).

Селективное осаждение  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  имеет место также в случае 0,1н раствора  $\text{HNO}_3$ , но сразу после полного выпадения осадка  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  начинается образование осадка  $\text{Hg}_2\text{SeO}_3$  (фиг. 2).

Кривую I (фиг. 2) получили, если силу тока регистрировали через 30 секунд после прибавления следующего объема раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , то есть через промежуток времени, достаточный для установления постоянного значения силы тока при осаждении  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Осаждение  $\text{Hg}_2\text{SeO}_3$  идет значительно медленнее с появлением ясно выраженной склонности к образованию пересыщенных растворов. Кривая I (фиг. 2) имеет хорошо выраженную эквивалентную точку, как это и наблюдалось на кривой I (фиг. 1).

Кривую 2 (фиг. 2) получили при титровании с таким же фоном, но результаты регистрировали через 2 минуты после каждого прибавления раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Полного постоянства силы тока не удалось получить. На основе полученной кривой оказалось невозможным определить концентрацию  $\text{Cl}^-$ -ионов, так как на кривой отсутствуют линейные участки, удлинение которых позволило бы определить эквивалентную точку.

Из результатов, представленных на фиг. 3 и 4 следует, что мешающее действие  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  на титрование  $\text{Cl}^-$ -ионов снижается при повышении концентрации  $\text{HNO}_3$  в растворе.

В 0,5 н растворе  $\text{HNO}_3$  (фиг. 3) можно титровать  $\text{Cl}^-$ -ионы из 0,006 н и 0,008 растворов  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . В 0,01 н растворе  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  начинается образование осадка  $\text{Hg}_2\text{SeO}_3$  еще до полного выпадения осадка  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Титровать  $\text{Cl}^-$ -ионы из 0,01 н раствора  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  можно, если повысить концентрацию азотной кислоты еще в два раза (фиг. 4, кр. 2).

## Выводы

Прямое амперометрическое титрование  $\text{Cl}^-$ -ионов из раствора, полученного при перерабатывании  $\text{CdSe}$  азотной кислотой раствором  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  на ртутном капельном электроде невозможно, так как  $\text{Hg}_2^{2+}$ -ионы частично связываются с ионами  $\text{SeO}_3^{2-}$  в труднорастворимый осадок еще до полного выпадения осадка  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Для определения  $\text{Cl}^-$ -ионов следует предварительно из раствора удалить  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ионы. Оставшиеся при этом следы  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ионов не мешают титрованию, если использовать в качестве фона  $\text{HNO}_3$ . Повышение концентрации  $\text{HNO}_3$  в растворе уменьшает мешающее действие  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ионов на титрование.

## Литература

1. А.Ю. Пиксарв, Х.Х. Хедреярв. Труды ТПИ, серия А, № 263, стр. 81-86, Таллин, 1968.

2. В.Г. Чухланцев, Г.П. Томашевский, Ж.анал. хим. 12, 296 (1957).

3. Ю. Кокк, А.Л. Быстрицкий, В.Б. Александровский. Заводская Лаборатория, 30,4, 414 (1966).

A. Piksarv, H. Hödrejärv, A. Vaarmann

Amperometric Titration of Chlorine Ions  
in Cadmium Selenide

Summary

The possibility of an amperometric chlorine titration in the nitric acid medium from CdSe with the aid of  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  using a dropping mercury electrode has been investigated.

The direct titration of  $\text{Cl}^-$ -ions is not possible, because  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ions form an insoluble precipitate with the  $\text{H}_2^+$ -ions. The presence of trace amounts of  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ions after the separation does not interfere with the titration when the nitric acid is used as the medium. An increase in nitric acid concentration reduces the influence of  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ions on the titration of  $\text{Cl}^-$ -ions.



УДК 621.385.832

В.А.Коккста, Л.Г.Шерстнев

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ  
СУЛЬФИДНЫХ КАТОДОЛМИНОФОРОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ  
ФОТОНАМИ

Исследованию радиационной стойкости сульфидных люминофоров посвящено значительное количество работ. Наиболее полно исследована их стойкость к бомбардировке электронами [1, 2], ионами [3, 4] и нейтронами [5]. Однако в литературе отсутствуют достаточно полные данные о поведении сульфидных катодолминофоров при длительном возбуждении фотонами, если не считать работ [4, 5, 6, 7], где делались попытки использовать ультрафиолетовое излучение (УФИ) для контроля старения люминофоров при бомбардировке ионами, нейтронами и электронами.

При этом в ряде работ [3, 4] для описания процесса старения люминесцентных экранов предлагается выражение вида

$$\frac{B}{B_0} = \frac{1}{1 + CN} \quad (I)$$

где  $B$  и  $B_0$  - текущая и начальная яркости,

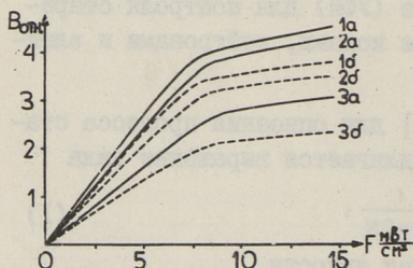
$N$  - число частиц, упавших на единицу поверхности,

$C$  - параметр выгорания, зависящий от рода частиц и природы люминофора.

При работе люминесцентных экранов в реальных электронно-лучевых трубках процесс их старения связан с большим числом факторов, влияние которых представляется затруднительным. Поэтому остается во многом неясным и механизм старения экранов. Использование УФИ для возбуждения люминофоров позволяет при той же в принципе физической картине возбуждения и высвечивания фосфора исключить ряд факторов, таких как внесение дополнительного заряда при электронной бомбардировке и прямые смещения атомов решетки при ионной.

Кроме того, весьма интересной представляется возможность использования УФИ для оценки стойкости катодолминофоров к бомбардировке их электронами средних энергий (2 - 15 кэв), то есть установление корреляции между их старением при возбуждении фотонами и электронами.

В настоящей работе исследовалась белая телевизионная смесь БМ-4 и БМ-5 и ее компоненты  $ZnS:Ag$  (синий) и  $(ZnCd)S:Ag$  (желтый) при длительном возбуждении фотонами с длиной волны  $\lambda = 254$  нм и  $\lambda = 365$  нм. Кроме того, указанные люминофоры подвергались и катодному возбуждению в экспериментальном приборе по методике, описанной в работе [8]. Образцы люминофоров изготавливались методом осаждения из водной суспензии на подложку из оптического стекла. Удельная нагрузка составляла  $3,5$  мг/см<sup>2</sup>, что соответствует толщине слоя порядка 10-12 мк. Образцы находились в кварцевых колбах и облучение фотонами от ламп БУВ ( $\lambda = 245$  нм) и ПРК ( $\lambda = 365$  нм) происходило на воздухе и в вакууме при давлениях  $10^{-3}$  и  $10^{-6}$  тор.



Фиг. 1.  
Зависимость яркости фотолюминесценции от интенсивности потока фотонов  $\lambda = 254$  нм/ $p = 10^{-6}$  тор/  
1 - синяя компонента  $ZnS:Ag$   
2 - желтая компонента  $(ZnCd)S:Ag$   
3 - белая телевизионная смесь БМ-4  
а - до старения  
б - после старения  $N = 6 \cdot 10^{20}$  фот./см<sup>2</sup>

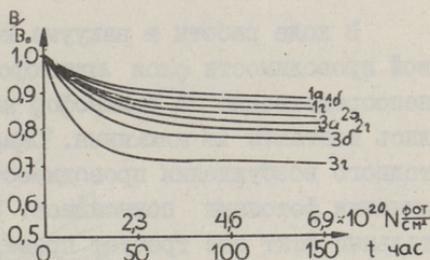
Для определения рабочих облученностей были сняты зависимости яркости фотолюминесценции от интенсивности потока фотонов  $V = f(F)$ , представленные на фиг. 1. При старении образцов в режимах, соответствующих величинам  $F$  до и после точки насыщения яркости, было обнаружено, что кривые  $V/V_0 = f(N)$ , где  $N$  - число фотонов, упавших на единицу поверхности образца, совпадали в пределах точности эксперимента. При облучении же электронами по данным работы [1] старение заметно зависит от плотности тока и кривые  $V/V$  в зависимости от  $Q$ , где  $Q$  теперь число электронов, упавших на единицу поверхности, не совпадали.

Из кривых фиг. 1 видно, что относительный спад яркости после облучения на пологих участках кривых заметно больше, чем на восходящих участках кривых. Это свидетельствует о том, что при длительном фотовозбуждении БМ-4 и ее компонентов старение в отличие от электронного возбуждения в большей степени связано с разрушением центров свечения, нежели с основной решеткой фосфора.

Фиг. 2.

Зависимость относительного спада яркости фотolumинесценции от времени  $t$  и от количества фотонов с  $\lambda = 254$  нм

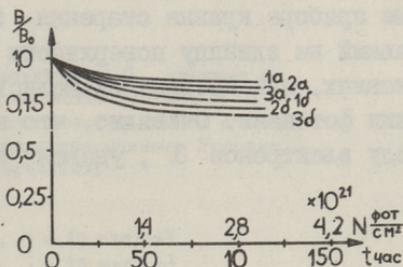
- 1 - синяя компонента  $ZnS:Ag$
- 2 - белая телевизионная смесь БМ-4
- 3 - желтая компонента  $(ZnCd)S:Ag$
- a - при давлении  $p=10^{-6}$  тор
- б - при давлении  $P=10^{-3}$  тор
- г - на воздухе



Фиг. 3.

Зависимость относительного спада яркости фотolumинесценции от времени  $t$  и количества фотонов  $\lambda = 365$  нм.

- 1 - синяя компонента  $ZnS:Ag$
- 2 - белая телевизионная смесь БМ-4
- 3 - желтая компонента  $(ZnCd)S:Ag$
- a - при давлении  $p=10^{-6}$  тор
- б - на воздухе



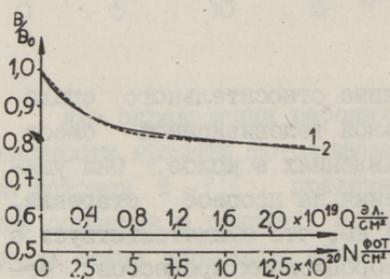
На фиг. 2,3 представлены кривые относительного спада яркости от времени или  $N$  для белой телевизионной смеси и ее компонентов при различных давлениях в колбе. Они указывают на заметное влияние давления на процесс старения, особенно в случае УФ с  $\lambda = 254$  нм, что свидетельствует о существенной роли поверхностных сорбционных процессов, ведущих, по-видимому, к последующему внедрению адсорбированных атомов в кристаллическую решетку фосфора.

Кривые  $V/V_0 = f(N)$  по виду похожи на аналогичные кривые при катодном возбуждении, то есть происходит первона-

чальный сравнительно резкий спад яркости, а затем на кривой старения имеется более пологий участок. Можно сделать вывод о том, что и при облучении фотонами, как и при катодном возбуждении [1], выражение (I) плохо описывает процесс старения люминофора. Хотя кривые  $V/V_0 = f(N)$  при разных интенсивностях облучения и при прочих равных условиях и совпадали, из выражения (I) не следует указанного выше хода кривых старения и, кроме того, оно не учитывает вакуумных условий, которые, как указывалось, оказались весьма существенными.

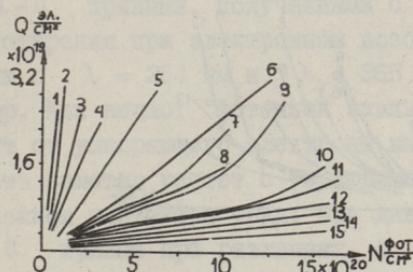
В ходе работы в вакууме исследовалось изменение температурной проводимости слоя люминофора, для чего на подложку или непосредственно на люминофор напылением в вакууме наносились контакты из алюминия. Оказалось, что в отличие от катодного возбуждения проводимость слоя люминофора после облучения фотонами повысилась. Этот неожиданный экспериментальный факт еще требует проверки и объяснения.

С целью установления корреляции между поведением белой телевизионной смеси при длительном облучении фотонами и электронами были сняты на идентичных образцах в упомянутом выше приборе кривые старения  $V/V_0 = f(Q)$ , где  $Q$  - заряд, упавший на единицу поверхности образца при тех же вакуумных условиях, при которых снимались кривые  $V/V_0 = f(N)$  при облучении фотонами. Очевидно, что величина  $N$  пропорциональна числу электронов  $Q$ , упавших на единицу поверхности.



Фиг. 4.  
Зависимость относительного спада катодо- и фотолюминесценции от количества упавших на единицу поверхности БМ-4 частиц:  
1 - кривая спада яркости катодной люминесценции при  $P=2 \cdot 10^{-6}$  тор,  
 $U = 2,25$  кв,  $j = 25$   
кривая спада яркости фотолюминесценции  $\lambda = 254$  нм,  $P=2 \cdot 10^{-6}$  тор

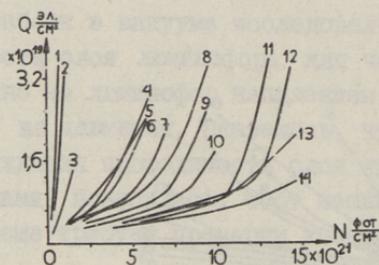
На фиг. 4 представлена одна из таких кривых, полученная при  $U = 2,25$  кв и плотности тока  $j = 25$  мка/см<sup>2</sup>. Давление  $p = 2 \cdot 10^{-6}$  тор. Зная соответствующую (при том же давлении) кривую старения при облучении фотонами, можно построить на оси абсцисс (фиг. 4) шкалу, указывающую число фотонов, упавших на ту же единицу поверхности и необходимых для того же относительного снижения яркости. Тогда, зная кривую  $B/B_0 = f(Q)$ , можно легко получить кривую  $B/B_0 = f(N)$  и наоборот, то есть установить корреляцию между



Фиг. 5. Зависимость количества электронов  $Q$ , упавших на единицу поверхности от количества фотонов  $N$  с  $\lambda = 254$  нм / $p = 10^{-6}$  тор/, при котором спады яркости фото- и катодолуминесценции равные. Условия возбуждения катодолуминесценции:

- |                     |                    |                               |
|---------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1 - $U = 9$ кв,     | $p = 10^{-7}$ тор, | $j = 50$ мка/см <sup>2</sup>  |
| 2 - $U = 4,5$ кв,   | $p = 10^{-7}$ тор, | $j = 50$ мка/см <sup>2</sup>  |
| 3 - $U = 9$ кв,     | $p = 10^{-6}$ тор, | $j = 25$ мка/см <sup>2</sup>  |
| 4 - $U = 9$ кв,     | $p = 10^{-6}$ тор, | $j = 50$ мка/см <sup>2</sup>  |
| 5 - $U = 4,5$ кв,   | $p = 10^{-6}$ тор, | $j = 50$ мка/см <sup>2</sup>  |
| 6 - $U = 2,25$ кв,  | $p = 10^{-6}$ тор, | $j = 25$ мка/см <sup>2</sup>  |
| 7 - $U = 9$ кв,     | $p = 10^{-5}$ тор, | $j = 50$ мка/см <sup>2</sup>  |
| 8 - $U = 2,25$ кв,  | $p = 10^{-6}$ тор, | $j = 50$ мка/см <sup>2</sup>  |
| 9 - $U = 9$ кв,     | $p = 10^{-6}$ тор, | $j = 100$ мка/см <sup>2</sup> |
| 10 - $U = 4,5$ кв,  | $p = 10^{-6}$ тор, | $j = 100$ мка/см <sup>2</sup> |
| 11 - $U = 4,5$ кв,  | $p = 10^{-5}$ тор, | $j = 50$ мка/см <sup>2</sup>  |
| 12 - $U = 2,25$ кв, | $p = 10^{-6}$ тор, | $j = 100$ мка/см <sup>2</sup> |
| 13 - $U = 2,25$ кв, | $p = 10^{-5}$ тор, | $j = 25$ мка/см <sup>2</sup>  |
| 14 - $U = 2,25$ кв, | $p = 10^{-5}$ тор, | $j = 50$ мка/см <sup>2</sup>  |
| 15 - $U = 2,25$ кв, | $p = 10^{-5}$ тор, | $j = 100$ мка/см <sup>2</sup> |

старением при облучении фотонами и электронами. Это позволяет установить "фотонный эквивалент" для электронной бомбардировки и очевидно даст возможность вести оценку стойкости фосфора к электронной бомбардировке с помощью облучения фотонами, что значительно проще. Достаточно иметь лишь зависимость  $V/V_0 = f(Q)$  при определенных  $U, j$  и  $p$  и кривую  $V/V_0 = f(N)$  при произвольном давлении, снятые для данного люминофора один раз. При этом важно, что облучение



Фиг. 6. Зависимость количества электронов  $Q$ , упавших на единицу поверхности, от количества фотонов  $N$  с  $\lambda = 365 \text{ нм}$  ( $p = 10^{-6}$  тор), при котором спады яркостей фото- и катодолуминесценции равные. Условия возбуждения катодолуминесценции:

1 - $U = 4,5 \text{ кв.}$	$p = 10^{-7} \text{ тор.}$	$j = 50 \text{ мкд/см}^2$
2 - $U = 2,25 \text{ кв.}$	$p = 10^{-7} \text{ тор.}$	$j = 50 \text{ мкд/см}^2$
3 - $U = 4,5 \text{ кв.}$	$p = 10^{-6} \text{ тор.}$	$j = 100 \text{ мкд/см}^2$
4 - $U = 9 \text{ кв.}$	$p = 10^{-6} \text{ тор.}$	$j = 100 \text{ мкд/см}^2$
5 - $U = 2,25 \text{ кв.}$	$p = 10^{-6} \text{ тор.}$	$j = 25 \text{ мкд/см}^2$
6 - $U = 9 \text{ кв.}$	$p = 10^{-5} \text{ тор.}$	$j = 50 \text{ мкд/см}^2$
7 - $U = 4,5 \text{ кв.}$	$p = 10^{-6} \text{ тор.}$	$j = 100 \text{ мкд/см}^2$
8 - $U = 4,4 \text{ кв.}$	$p = 10^{-5} \text{ тор.}$	$j = 50 \text{ мкд/см}^2$
9 - $U = 2,25 \text{ кв.}$	$p = 10^{-6} \text{ тор.}$	$j = 100 \text{ мкд/см}^2$
10 - $U = 2,25 \text{ кв.}$	$p = 10^{-5} \text{ тор.}$	$j = 25 \text{ мкд/см}^2$
11 - $U = 2,25 \text{ кв.}$	$p = 10^{-5} \text{ тор.}$	$j = 50 \text{ мкд/см}^2$
12 - $U = 9 \text{ кв.}$	$p = 10^{-5} \text{ тор.}$	$j = 100 \text{ мкд/см}^2$
13 - $U = 4,5 \text{ кв.}$	$p = 10^{-5} \text{ тор.}$	$j = 100 \text{ мкд/см}^2$
14 - $U = 2,25 \text{ кв.}$	$p = 10^{-5} \text{ тор.}$	$j = 100 \text{ мкд/см}^2$

фотонами можно производить и на воздухе, что еще проще. Отметим, что это открывает возможность и для прогнозирования стойкости люминофора в электронно-лучевой трубке с помощью УФИ.

Весьма важным моментом является то, что старение катодоллюминофоров заметно зависит (при тех же  $Q$ ) от величины рабочего напряжения  $U$ . Следовательно, от  $U$  будет зависеть и "фотонный эквивалент".

На фиг. 5 и 6 представлены типичные зависимости  $N=f(Q)$ . Назовем их  $N-Q$  кривыми, полученными с помощью большого числа кривых старения при электронном возбуждении и возбуждении фотонами с  $\lambda = 254$  нм и  $\lambda = 365$  нм при давлении  $p = 2 \cdot 10^{-6}$  тор. Как видно, "фотонный эквивалент" действительно зависит от ускоряющего электронного напряжения, причем эта зависимость заметно растет с ухудшением вакуумных условий и увеличением плотности тока. При давлениях же порядка  $10^{-7}$  тор  $N-Q$  кривые при различных  $U$  идут весьма близко, часто в пределах точности эксперимента. Это, очевидно, объясняется тем, что с улучшением вакуума снижается роль поверхностных сорбционных процессов и влияние старения поверхностных слоев на общий спад яркости, наиболее существенное при низких  $U$  (см. работу [1]), уменьшается.

Интересным является еще и то, что с улучшением вакуума  $N-Q$  кривые становятся все более линейными. Ход этих кривых нуждается еще в дополнительном объяснении, что может дать интересный материал для рассмотрения механизма старения люминофоров при различных способах возбуждения.

## Л и т е р а т у р а

1. Е.Н. Князатов, Л.Г. Шерстнев. Электронная техника, сер. 4. Электронно-лучевые и фотоэлектрические приборы, вып. 3, стр. 204-213, 1968.

2. K. R o t t g a r d t, W. B e r t h o l d. Zeitschr. f. Naturforsch. Bd. 10a, 736, 1955.

3. W. H a n l e, K. R a u. Zeitschr. f. Phys. Bd. 133, 297, 1952.

4. W. M a r t i n. Zeitschr. f. Phys. Bd. 147, 582, 1957.

5. P. S m i t h, S. T u r k e v i c h. Phys. Rev. vol. 94, 857, 1954.

6. R. G r a s s e r, A. S c h a r m a n. Zeitschr. f. Naturforsch. Bd. 16a, 10, 1961.

7. R. G r a s s e r, A. S c h a r m a n. Zeitschr. f. Phys. Bd. 189, Nr. 4, 339, 1966.

8. В.А. Коккота, Л.Г. Шерстнев. Доклады научно-технической конференции МЭИ, секция Электронная техника, подсекция электронные приборы, стр. 52-58. 1969 г.

V.Kokkota, L.Scherstnev

Experimental Investigation of the Stability  
of Sulphide Cathode Luminophore by means of  
Photon Radiation

### Summary

This article deals with problems of using the 254 nm and 365 nm wavelength ultra-violet radiation for precasting and control of aging of sulphide cathode tube screen phosphors. The use of ultra-violet radiation aging curves of sulphide phosphors for these purposes in different conditions has been shown.

## С о д е р ж а н и е

	Стр.
1. К.П. Лотт. F-центр и центры неконтролируемых примесей в монокристаллах ZnS	3
2. К.П. Лотт. Изменения в структуре дефектов в результате прессования и последующего отжига таблеток соединения $A^2B^6$	II
3. Я.В. Хийе, Э.Я. Мелликов, И.М. Бузмакова. Вакуумный отжиг порошкообразного селенида кадмия для получения материала постоянного состава	23
4. Я.В. Хийе, Э.Я. Мелликов, И.М. Бузмакова. Влияние кислорода на образование проводящего порошкообразного сульфида кадмия	29
5. К.В. Карм. Фазовый состав пленок $CdS$ и $CdSe$ , полученных химическим распылением	39
6. Х.А. Аарна, П.В. Ланговитс, П.Л. Кукк. Высокотемпературное динамическое равновесие в сульфиде кадмия	45
7. Х.А. Аарна, А.М. Фрейберг, П.Л. Кукк. Частичное равновесие в сульфиде кадмия	53
8. Ю.А. Варвас, Т.Б. Нирк. Выращивание монокристаллов селенида кадмия	59
9. Т.Б. Нирк, М.Т. Ныгес. Аппаратура для измерения высокотемпературной проводимости в соединениях типа $A^2B^6$ в атмосфере паров компонентов	65
10. Ю.А. Варвас, Т.Б. Нирк, Т.В. Калласте. Высокотемпературное равновесие дефектов в монокристаллах селенида кадмия	71
II. Т.Б. Нирк. "Замороженное" состояние дефектов в селениде кадмия	79
12. К.А. Кьверик, М.Т. Ныгес. Выращивание монокристаллов некоторых соединений типа $A^2B^6$ модифицированным методом Пайпера-Полиша	85
13. Н.В. Ряндур, М.Т. Ныгес, Ю.А. Варвас. Очистка селенида цинка от некоторых примесей	89
14. В.Э. Валдна, М.Э. Алтосаар, Ю.А. Варвас. Нестабильность и старение поликристаллических $CdS$ и $CdSe$ фоторезисторов	97

15. В.Э. Валдна, Л.И. Турн. О стабилизации селенисто-кадмиевых фоторезисторов I09
16. В.Э. Валдна, Ю.А. Варвас. О старении электролюминесцентных диодов II3
17. В.Э. Валдна, Ю.А. Варвас. Об увеличении мощности рассеяния оптоэлектронного ключа II7
18. В.Э. Валдна. О влиянии толщины рабочего слоя на фотопроводимость фоторезисторов I21
19. А.Ю. Пиксарв, Х.Х. Хедреярв. А.Я. Ваарман. О возможности определения хлорид-ионов в селениде кадмия амперометрическим титрованием I25
20. В.А. Коккота, Л.Г. Шерстнев. Экспериментальное исследование стойкости сульфидных катодолминофосфов при облучении фотонами I33



16. К.З. Балда, В.В. Таря. О стабильности состава жидких фотосенсибилизаторов	109
17. К.З. Балда, В.А. Карна. О старении электрохимически модифицированных электродов	113
18. К.З. Балда, В.А. Карна. Об ускорении процесса разложения электрохимически модифицированных электродов	117
19. К.З. Балда. О влиянии состава рабочего слоя на фотоэффективность фотосенсибилизаторов	121
20. А.В. Билора, К.Х. Худайра, А.В. Зарина. О возможности определения массы-концентрации кадмия электрохимическим методом	125
21. В.А. Болота, А.Г. Крестов. Сравнительное исследование ошибок в катодных анодных потенциалах при электрохимическом	130

Сборник статей по химии и химической  
технологии ХХХ  
(полупроводниковые материалы II)

Таллинский политехнический институт  
Редактор П. К у к к  
Технический редактор Е. Р а к е е в а  
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 5/1 1972.

Подписано к печати 5/X 1972. Бумага 60x90/16.  
Печ. л. 9,0 + 0,75 прилож. Учетно-изд. л. 7,32.  
Тираж 350, МВ-07196, Зак. №710. Ротапринт ТПИ,  
Таллин, ул. Коскла, 2/6.

Цена 73 коп.



Цена 73 коп.