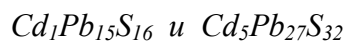
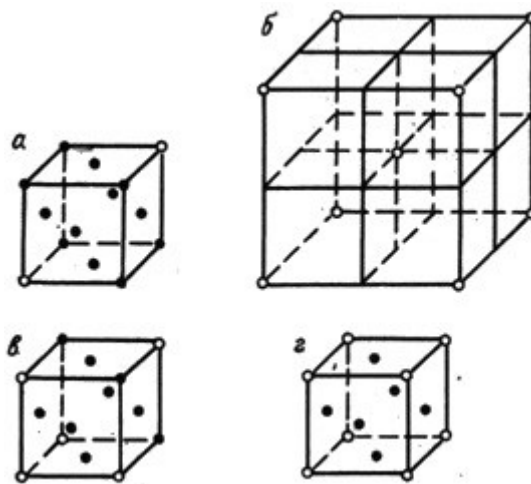


ПАРАМЕТРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВЕРХСТРУКТУРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



Р.Д. Мухамедьяров, Г.А. Китаев

Известно [1-3], что в псевдобинарной системе CdS - PbS существует область гетеровалентного твердого раствора замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ ($x \leq 0.24$).



Элементарная ячейка PbS (структура $NaCl$) – фрагмент (1/8) элементарной ячейки $Cd_1Pb_{15}S_{16}$ (а); элементарная ячейка $Cd_1Pb_{15}S_{16}$ (показаны только ионы кадмия) (б); фрагмент решетки $Cd_5Pb_{27}S_{32}$ (в); элементарная ячейка $Cd_1Pb_3S_4$ (г).

Исследование параметров монокристаллов и эпитаксиальных пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ [3] показало, что, как и для PbS [4], не удастся получить концентрацию носителей ниже 10^{23} м^{-3} даже при $T=4 \text{ К}$. Авторами [1, 3] выяснен ряд особенностей по синтезу и свойствам монокристаллов и пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ при использовании физических методов получения: изменение спайности монокристалла при $x \approx 0.06$ и $x \approx 0.15$ [1], невозможность получения эпитаксиальных пленок с $x > 0.06$ при использовании метода трех температур, несмотря на испарение исходных кристаллов с $x=0.10$ и $x=0.15$ [3].

Полученные нами результаты исследования параметров тонких поликристаллических пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ ($0.06 \leq x \leq 0.16$) полученных непосредственно химическим осаждением из водного раствора, позволяют дополнить отмеченные выше факты и интерпретировать особенности синтеза и параметров полупроводника $Cd_xPb_{1-x}S$ на основе единой концепции состав – структура - свойства.

В процессе оптимизации реакционного раствора, содержащего тиомочевину, щелочь и комплексные соли металлов на получение лучших по фоточувствительности пленок, было выяснено, что наблюдается стабилизация состава твердого раствора при $X \approx 0.06$. Содержание Cd рассчитывалось через постоянную решетки (а) по известной [3] формуле $a^3 = (209.151 - 43.89x) \cdot 10^{-10}$, м. Причем при толщине пленки $h \leq 0.3$ мкм образуется пленка $Cd_xPb_{1-x}S$ с $x=0.10 \div 0.16$, а в интервале $h=0.3 \div 1.5$ мкм $x=0.055 \div 0.065$. Замечено, что, начиная с $h=0.3$ мкм, формируется текстурированная (по $\langle 100 \rangle$) пленка,

состоящая из хорошо сформированных микрокристаллов преимущественно кубического габитуса.

По длинноволновой границе фотопроводимости ($\lambda_{0,1}$) выяснено, что стабилизации состава $x \approx 0.06$ соответствует стабилизация ширины запрещенной зоны E_g (295 K)=0.525±0.10 эВ (число образцов N=11) и E_g (195 K)=0.513±0.003 эВ (N=4). Определенная по фотопроводимости, следовательно, dE/dT (195-295 K)= -(1.2±0.3) · 10⁻⁴ эВ К⁻¹.

Исследованиями на установке Холла выяснено, что эффективная подвижность носителей для пленок с $h \geq 1.3$ мкм возрастает при освещении (1 мВт/см² от источника с T=3000 K) не более, чем на 10%, и не изменяется в диапазоне температур 295—200 K. По изменению проводимости с учетом постоянства подвижности для интервала T=160—300 K определена термическая ширина запрещенной зоны E_g (OK)=0.486±0.07 (N=4) для $Cd_{0.06}Pb_{0.94}S$. Следовательно, dE/dT (0-295 K)=1.3+0.2 эВ К⁻¹, что практически совпадает с аналогичным параметром, определенным по фотопроводимости.

Собственная проводимость полупроводника $Cd_{0.06}Pb_{0.94}S$ при T>160 K (т.е. аномальные для полупроводника типа PbS чистота класса C9-C10 и стехиометричность) наряду со стабилизацией состава $x \approx 0.06$ и отмеченными выше особенностями поведения твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ при физических методах синтеза (также при $x = 0.06$) интерпретируется нами как образование сверхструктурного соединения $Cd_1Pb_{15}S_{16}$ — упорядоченной фазы твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ ($x=0.0625$) при химическом осаждении пленок из водного раствора.

Кристаллическая решетка соединения представлена на рисунке. Элементарная ячейка соединения состоит из 8 элементарных ячеек исходного PbS, где ионы кадмия образуют объемно центрированную кубическую решетку с постоянной решетки ~2a PbS.

Если рабочий слой пленки ($h = 0.3-1.5$ мкм) представляет особо чистое соединение $Cd_1Pb_{15}S_{16}$, то переходный слой с $x=0.10 \div 0.16$ также представляет особо чистый полупроводник, т.к. он не шунтирует рабочий слой. Анализ экспериментальных данных позволил отобрать 3 нетипичных образца $Cd_xPb_{1-x}S$, на которых также отмечена стабилизация оптической (E_g (295 K)=0.728±0.010 эВ) и термической (E_g (OK)=0.706±0.01 эВ) ширины запрещенной зоны. Интерпретируя эти данные как сверхструктурное соединение $Cd_5Pb_{27}S_{32}$ ($x=0.1575$ для упорядоченной фазы $Cd_xPb_{1-x}S$, см. рис.1), мы предполагаем наличие 8 сверхструктурных соединений $Cd_iPb_{1-x}S$ ($i=1 \div 8$) в псевдобинарной системе $CdS-PbS$ в области существования твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ ($x \leq 25$).

С учетом известного [5] линейного изменения $E_g(77 K)=0.34+2.14 \cdot x$ (эВ) на основе интерполяции по двум точкам мы предлагаем для описания параметров сверхструктурных соединений в первом приближении следующие формулы:

№	Формула	x	$E_g(\text{OK}), \text{эВ}$	$E_g(295\text{K}), \text{эВ}$	$dE/dT \cdot 10^4$ $\text{эВ} \cdot \text{K}^{-1}$	$\lambda_{0,1}(295\text{K})$ мкм
	PbS	0.00	0.34	0.39	+1.6	3.18
1	Cd ₁ Pb ₃₁ S ₃₂	0.03125	0.413	0.458	+1.4	2.71
2*	Cd ₁ Pb ₁₅ S ₁₆	0.0625	0.486	0.525	+1.25	2.36
3	Cd ₃ Pb ₂₉ S ₃₂	0.09375	0.559	0.592	+1.05	2.09
4	Cd ₁ Pb ₇ S ₈	0.125	0.632	0.660	+0.9	1.88
5*	Cd ₅ Pb ₂₇ S ₃₂	0.15625	0.706	0.728	+0.7	1.70
6	Cd ₃ Pb ₁₃ S ₁₆	0.1875	0.779	0.795	+0.5	1.56
7	Cd ₇ Pb ₂₅ S ₃₂	0.21875	0.852	0.862	+0.3	1.44
8	Cd ₁ Pb ₃ S ₄	0.25	0.925	0.930	+0.15	1.33
	CdS	1.00	2.68	2.55	-4.2	

Параметры сверхструктурных соединений в системе *CdS-PbS*

* Данные эксперимента, остальные прогноз.

$$E_g(\text{OK}) = 0.34 + 2.34 \cdot x, \text{эВ}; \quad E_g(295\text{K}) = 0.39 + 2.16 \cdot x \text{эВ};$$

$$dE/dT(160-295 \text{ K}) = (1.6 - 5.8 \cdot x) \cdot 10^{-4}, \text{эВ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Результаты экспериментальных данных и расчета представлены в таблице, там же приводятся данные по интерполяции на гипотетический *CdS* (в структуре *NaCl* при нормальном давлении и 295 К) и гипотетический (особочистый и стехиометрический) *PbS*.

Синтез сверхструктурных соединений, как это уже выяснено для *Cd₁Pb₁₅S₁₆* и *Cd₅Pb₂₇S₃₂*, сопровождается эффектом суперочистки, что позволило впервые получить особо чистые и стехиометрические полупроводники, содержащие халькогенид свинца.

Л и т е р а т у р а

- [1] P.M. Bethke and P.B. Barton, U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 424-B, 266 (1961).
- [2] P.M. Bethke and P.B. Barton, Jr. The american mineralogist, 56, 2034 (1971).
- [3] J.D. Jensen and R.V. Scholar. Jr. of Electronic Materials, 7, N 2, 237 (1978).
- [4] Т. М о с с, Г. Б а р р е л, Б. Э л л и с. Полупроводниковая оптоэлектроника, пер. с англ., "Мир" (1976).

Уральский

политехнический институт

им. С.М. Кирова

Поступило в Редакцию 29

июля 1980 г.

