

УДК 621.327.66

ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ ДИОДОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ

Мирфатъма Мирбала гызы Джавадова

Азербайджанский архитектурно-строительный университет

ул. Айны Султановой, 5, г. Баку, AZ 1073, Азербайджанская Республика. E-mail: a-yashar@rambler.ru

Изготовленные диоды на основе халькогениды меди могут выдерживать высокую рабочую температуру и работать в широком интервале температур. Электрические параметры халькогенидов меди не чувствительны к влажности и атмосферному загрязнению. Исследование радиационной стойкости кристаллов из Cu_2Se показало, что общее облучение образцов нейтронным потоком 10^{13} нейтрон/см² и рентгеновскими лучами не изменяет форму вольтамперных характеристик. Халькогениды меди относятся к группе полупроводников, в которых большая концентрация носителей тока создается вследствие дефектности самой кристаллической решетки, т.е. за счет вакантных мест меди в решетке халькогенида. Поэтому при изготовлении диодов из монокристаллов халькогенидов меди технологический процесс упрощается.

Ключевые слова: диоды, халькогениды меди, электрические параметры, полупроводник, атмосферное загрязнение.

ОСОБЛИВОСТІ ДІЇ ДІОДІВ НА ОСНОВІ ХАЛЬКОГЕНІДІВ МІДІ

Мирфатъма Мирбала гизи Джавадова

Азербайджанський архітектурно-будівельний університет

вул. Айни Султанової, 5, м. Баку, AZ 1073, Азербайджанська Республіка. E-mail: a-yashar@rambler.ru

Виготовлені діоди на основі халькогенідів міді можуть витримувати високу робочу температуру і працювати в широкому інтервалі температур. Електричні параметри халькогенідів міді не чутливі до вологості і атмосферного забруднення. Дослідження радіаційної стійкості кристалів із Cu_2Se показало, що загальне опромінення зразків нейтронним потоком 10^{13} нейтрон/см² і рентгеновськими променями не змінює форму вольтамперних характеристик. Халькогеніди міді належать до групи напівпровідників, в яких велика концентрація носіїв струму створюється внаслідок дефектності самої кристалічної решітки, тобто за рахунок вакантних місць міді в графах халькогеніду. Тому при виготовленні діодів із монокристалів халькогенідів міді технологічний процес спрощується.

Ключові слова: діоди, халькогеніди міді, електричні параметри, напівпровідник, атмосферне забруднення.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Выявление возможностей и особенностей изготовления приборов и изучение эффектов в контакте их с теми или иными металлами предполагают испытание базового материала исходного вещества в чистом виде, без примесей. С этой целью были взяты халькогениды меди стехиометрического состава и на их основе изготовлены плоскостные и точечные диоды. В каждом диоде полупроводниковый слой, в котором происходит переключение, состоит из соответствующего материала халькогенида меди. Иначе говоря, в диоде на основе CuS этот слой состоит из кристаллов CuS и т.д. Это, в конечном счете, позволяет изучить устройство и принцип действия диодов на основе халькогенидов меди с целью эффективного применения на производстве.

Цель работы – раскрытие сущности и выявление особенностей устройства и принципов действия диодов на основе халькогенидов меди.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. Халькогениды меди относятся к такой группе полупроводников, в которых большая концентрация носителей тока создается вследствие дефектности самой кристаллической решетки, т.е. за счет вакантных мест меди в решетке халькогенида. Халькогениды меди с проводимостью p -типа имеют широкую запрещенную зону (0,9–2 эВ), высокую температуру плавления (1000–1300 °С). Поэтому преобразователи, изготовленные на их основе, могут выдерживать высокую рабочую температуру и рабо-

тать в широком интервале температур [1]. Электрические параметры халькогенидов меди не чувствительны к влажности и атмосферному загрязнению, а стоимость отдельных компонентов соединений очень низка, что также отвечает необходимым техническим требованиям. Халькогениды меди не нуждаются в добавлении посторонних примесей – они имеют свои собственные подвижные ионы. За счет ионов меди в этих соединениях в области температур от 150 до 450 °С имеется определенная доля ионной проводимости. Из-за ограниченной растворимости посторонних примесей, а также трудностей процессов очистки и легирования полупроводника не всегда удается сильно легировать. Поэтому целесообразно выяснить возможность изготовления некоторых приборов из «самолегированных» полупроводников, которые сильно легируются за счет дефектности своей структуры.

Одной из наиболее важных особенностей диодов халькогенидов меди является их стойкость к радиации. Исследование радиационной стойкости кристаллов из Cu_2Se показало, что общее облучение образцов нейтронным потоком 10^{13} нейтрон/см² и рентгеновскими лучами не изменяет форму вольтамперных характеристик [3].

Сульфид меди (CuS) – устойчивое соединение. Это соединение можно получить различным путем. Наиболее простой вариант – сплавление компонентов. Данный вариант был использован для получения CuS . При этом брали медь особой чистоты

(класа V_3), отриману шляхом електролізу і сировою чистою V_5 . Перед синтезом мідь промивалась 50 %-ним розчином азотної кислоти в теченні двох хвилин, а потім – дистильованою водою, промокали фільтрувальною папером і просушували на повітрі. Компоненти Cu і S стехіометричного складу в кількості ~ 40 г поміщали в ретельно очищену кварцову скляну ампулу, евакуйовану до 10^{-4} мм ртутного столба.

Пари сірки мають порівняльну високу еластичність, тому швидкий ріст температури і її нерівномірне розподілення по об'єму ампули можуть призвести до вибуху в час синтезу CuS . В цілях запобігання цьому синтез слід проводити повільно, обережно підвищуючи температуру і забезпечуючи її рівномірне розподілення по довжині розплаву. Синтез проводився в трубчатій печі, в якій температура в теченні трьох годин зі швидкістю 150 $^{\circ}C$ /хв піднімали до 1200 $^{\circ}C$ – вище температури плавлення міді.

Для повного розплавлення міді і протікання реакції печі при цій температурі утримувалась в теченні двох годин, а потім з тією ж швидкістю охолодили до 800 $^{\circ}C$ і відключали. При цьому ампула разом з печю повільно остывала до кімнатної температури. Контроль за температурою здійснювався за допомогою платини, платино-родієвої термопары. Як показали рентгеноструктурний і електронографічний аналізи, такий режим синтезу забезпечує отримання сполучення CuS . В отриманій слитці видно окремі монокристалічні блоки з блискучими гранями.

CuS – напівпровідник p -типу провідності з концентрацією носіїв струму $p = 4, 21 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$, рухливістю $\mu = 90$ см 2 /(В·с) і шириною забороненої зони $E = 0,1-0,25$ еВ. Дірочна провідність обумовлена наявністю акцепторних рівнів, зв'язаних з вакансіями міді в ґратці. В результаті синтезу отримується сполучення CuS – ковеллін – сульфід двовалентної міді. При довготривалому зберіганні на повітрі спостерігається частинна диссоціація CuS на Cu_2S і S_2 . Оскільки при такій нестехіометричній диссоціації вміст твердого фази Cu_2S в CuS незначенно малий, то цим структурними дослідженнями не виявляється, але навіть невеликий надлишок сірки діє як донорна примісь і впливає на електричні властивості CuS . Отже, на електрофізичні властивості збагаченого сіркою CuS можуть відображатися компенсаційні ефекти через наявність двох типів рівнів [2].

В перемикачелі активна область виконана на основі CuS , зберіганого на повітрі протягом двох років і в якій відбулася частинна диссоціація і міститься надлишок сірки, що грає роль донорного центра.

Селенід міді зручніше отримувати завдяки взаємодії парів селена з кристалічною міддю. Пари селена пропускаються над поверхнею, розігрітою до 400 $^{\circ}C$ міді. Утворюється при цьому сполучення Cu_2Se має вигляд добре сформі-

рованих кристаллів. Отримання Cu_2Se можливо також сплавленням окремих компонентів стехіометричного складу. При цьому вихідними речовинами є електролітично чиста мідь і селен чистою $99,9999$ %.

Компоненти Cu_2Se стехіометричного складу поміщалися в кварцову скляну ампулу, евакуйовану до 10^{-4} мм ртутного столба, потім її запікали і поміщали в печі. Температура печі спочатку повільно, протягом п'яти годин, підвищували вище точки плавлення міді, т.е. до 1100 $^{\circ}C$ і утримували в теченні години, потім в продовження двох годин знижували до 1000 $^{\circ}C$ і в теченні години – до 800 $^{\circ}C$, це значення температури утримували дві години. Після цього печі відключали, і вона остывала до кімнатної температури. Отримане речовина мала темно-сірий колір з металічним блиском.

Для отримання теллурида міді використовували також сплавляння компонентів. В теченні першої години температуру підвищували до 445 $^{\circ}C$ (до точки плавлення телуру), в наступній годині – до 1100 $^{\circ}C$ (вище температури плавлення міді) і утримували постійною в продовження години, аж до закінчення реакції. Далі в теченні 6–7 годин температуру знижують до 300 $^{\circ}C$, після чого печі відключают, і подальше охолодження відбувається самовільно. Отримуваний таким чином Cu_2Te представляє собою сіро-синє речовина з металічним блиском, що має p -тип.

При вивченні можливості виготовлення приладів і дослідженні ефектів в контакті їх з металлами необхідно випробувати базовий матеріал вихідного речовина в чистому вигляді, без примісей. Цю метю були взяті халькогеніди міді стехіометричного складу і на їх основі виготовлені плоскі і точкові діоди. Плоскі діоди були виготовлені з метою отримання великої густоти струму. Схематичний розріз плоского діодної структури на основі халькогенідів міді показана на рис. 1, де 1 – омический вивід, 2 – випрямляючий контакт, 3 – напівпровідник, 4 – держатель, 5 – шар окислу алюмінію.

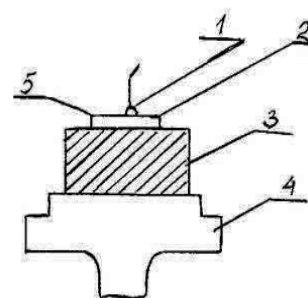


Рисунок 1 – Плоский діод халькогеніда міді

В кожному діоді напівпровідниковий шар, в якому відбувається перемикачелі, складається з відповідного матеріалу халькогеніда міді, т.е. в

диоду на основі CuS цей шар складає з кристалів CuS і т.д.

Спротивлення діодів, як в прямому, так і в зворотному напрямку, сильно залежить від методу нанесення нижнього і верхнього контактів.

Відміння від звичайних сульфідних випрямлячів, в яких верхній електрод в процесі формувки приварюється до поверхні напівпровідника, в наших діодах обидва контакти товщиною 1 мкм були нанесені випарюванням в вакуумі 10^{-4} мм ртутного столба. Випарювання проводилося з вольфрамової печі, що знаходиться від зразка на відстані 5–6 см. Відповідно до результатів роботи, в яких досліджувалося опір контакту напівпровідника з металами з різного контактної потенціала, випрямляючим контактом був вибраний алюміній. Омическим контактом можуть бути мідь, індій, срібло, золото і графіт. Основу бази діода складають кристали халькогенідів міді стехіометричного складу, отримані методом повільного охолодження. Такі кристали більш міцні, легко піддаються обробці і добре режуться з малою втратою речовини.

База діода виготовлена в формі паралелепіпеда розміром 2x2x1 мм, шліфується, полірується і промивається в 30 %-ій азотній кислоті, потім протирається спиртом. При виготовленні діодів з монокристалів халькогенідів міді технологічний процес спрощується, зразки вирізаються лезвом і не потребують шліфовки. Якість кристалів перевіряється за їх однорідності.

З метою зменшення втрат і розширення робочого частотного інтервалу були виготовлені точкові діоди. Вони були виготовлені в контактній точці заостреного на кінці алюмінія і поверхні кристалів халькогенідів міді. Схематичний розріз таких діодів представлений на рис. 2. Тут 1 – точковий випрямляючий електрод, 2 – напівпровідник, 3 – підставка, 4 – шар окислу алюмінія. Зразок кріпиться на підставку, а верхній електрод, заточений подібно до голки, прикладається до поверхні з допомогою пружини так, щоб поверхня не пошкоджувалася і не відбувалося сколювання голки по кристалу.

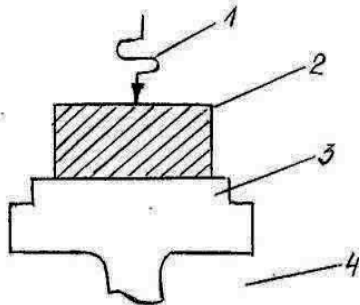


Рисунок 2 – Точковий діод на ХМ

Готові діоди піддаються формувці. В часі формувки між алюмінієм і напівпровідником утворюється окис алюмінія [4].

Структура і параметри тонкопленочних образ-

ців, виготовляються на скляній підложці, сильно залежать від чистоти останньої. Тому перед нанесенням плінок підложку протирали спиртом, просушували, а потім послідовно наносили шари Al, CuS і In випарюванням в вакуумі 10^{-3} мм рт. ст. При цьому для отримання відповідного розміру і форми плінок підложку прикривали прямокутними трафаретами. Площа отриманих зразків становить 1–2 см², а товщина CuS 1–2 мкм. Джерелом випарювання слугувала вольфрамова печка конічної форми.

Для отримання рівномірного шару і однакової товщини плінок во всіх зразках випарювання проводилося з трьох джерел, встановлених на однакової висоті $h = 6,5$ см в вершинах правильного трикутника відносно круглої підставки з елементами.

Готовий елемент показаний на рис. 3, де 1 – скляна підложка, 2 – алюмінієвий контакт, 3 – плівка сульфіду міді, 4 – індійський контакт, 5 – шар окислу алюмінія.

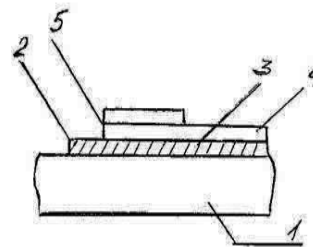


Рисунок 3 – Тонкопленочний діод халькогеніду міді

ВИВОДИ. Діоди халькогенідів міді мають ряд важливих технічних параметрів, що забезпечують високу технологічну ефективність їх експлуатації. К числу найбільш важливих особливостей діодів халькогенідів міді слід віднести їх стійкість до радіації. Діоди, виготовлені з халькогенідів міді, не чутливі до вологості і атмосферного забруднення, що дозволяє передбачити можливі збої в часі практичного застосування. В той же час дослідження радіаційної стійкості кристалів з Cu₂Se показало, що загальне облучення зразків нейтронним потоком 10^{13} нейтрон/см² і рентгеновськими променями не змінює форму ВАХ. Нам встановлено, що опір діодів як в прямому, так і в зворотному напрямку сильно залежить від методу нанесення нижнього і верхнього контактів. Плоскі діоди були виготовлені з метою отримання великої густоти струму. Схематичний розріз плоскої діодної структури на основі халькогенідів міді наочно проілюстровано на конкретних прикладах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аббасов Г.А., Ибрагимов М.Н., Раджабов М. О построении коммутатора с использованием диодов на основе сложных полупроводников // Физика. – 2002. – № 3. – Баку: Изд-во ЭЛМ, 2002. – С. 67–69.

2. Джавадова М.М. Элементы памяти на основе сложных полупроводников и его применение в системах коммутации: дисс. ... канд. техн. наук / Джавадова М.М. – Баку, 2010. – 215 с.

3. Исследования диодов халькогенидов меди:

дисс. ... докт. техн. наук / Алиyarova З.А. – Баку, 1978. – 324 с.

4. Фикс В.Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках. – М: Наука, 1969.

DESIGN AND FUNCTION OF COPPER HALCOGENID DIODES

M. Javadova

Azerbaijan University of Architecture and Construction

ul. Ainy Sultanovoi, 5, Baku, AZ 1073, Republic of Azerbaijan. E-mail: a-yashar@rambler.ru

Fabricated diodes on the base of copper halcogenids can resist high working temperature and work in the wide temperature range. Electrical features of copper halcogenids show no sensitivity to humidity and atmospheric pollution. The exploration of radioactive resistance of Cu_2Se crystals revealed that total irradiation of the samples with neutron current of 10^{13} neutron per sm^2 or X-rays does not affect the VAC shape. Copper halcogenids relate to the group of semiconductors having the most carrier concentration is occurred because of crystalline imperfection, i.e. due to the lattice vacancies on copper halcogenids. Therefore, the production of the diodes based on single-crystals of copper halcogenids simplifies the diode manufacturing technology.

Key words: diodes, copper halcogenids, electrical dimensions, semiconductor, atmospheric contamination.

1. Abbasov, G., Ibrahimov, M., Rajabov, M. (2002), "On the construction of switchboard using the diodes based on compound semiconductors", *Physics*, no. 3, pp. 67–79, ELM Publishing, Azerbaijan.

2. Javadova, M.M. (2010), "Storage cells on the basis of compound semiconductors and their application in commutation systems", Thesis Cand. Sci., Engineering, Baku, Azerbaijan, 324 p.

3. Aliyarova, Z.A. (1978), "Researches of the diodes of copper halcogenids", Thesis Doct. Sci., Engineering, Baku, Azerbaijan, 215 p.

4. Fiks, V.B. (1969), *Ionnaya provodimost v metallah i poluprovodnikah*, [Ionic conductivity in metals and semiconductors], Nauka, Moscow, Russia.

Стаття надійшла 18.11.2013.