

Казимагомедов Рустам Муртузалиевич

**РАЗРАБОТКА ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА КАДМИЯ И СВОЙСТВА
ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ CdS – ZnO**

Специальность 01.04.04. – “Физическая электроника”

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Махачкала 2008

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Дагестанский государственный университет» на кафедре физической электроники.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор **Р.А. Рабаданов.**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор **А.В. Турик.**
кан. физ-мат. наук, ст. науч. сотрудник
института физики ДНЦ РАН **Г.Г. Гаджиев**

Ведущая организация: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г.Нальчик, ул. Чернышевского 173.

Защита состоится „29” октября 2008г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д. 212.053.02 при Дагестанском государственном университете по адресу: 367025, Россия, Дагестан, г. Махачкала, ул. М-Гаджиева, 43 а., конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Дагестанского государственного университета.

Автореферат разослан 25 сентября 2008г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор. физ-мат. Наук



В.С. Курбанисмаилов

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Как показывает практика, в соединениях типа A^2B^6 велика вероятность квантового выхода рекомбинационного излучения, кроме того, на их основе могут быть созданы p-n переходы, поскольку часть из них обладает n-типом проводимости, а другая часть – p-типом.

В настоящее время основные трудности реализации перспектив применения данных соединений в первую очередь связаны с отсутствием технологии синтеза их «чистых» и несомокомпенсированных кристаллов, эпитаксиальных слоев и пленок, обладающих высоким совершенством структуры.

Также известно, для синтеза соединений типа A^2B^6 не может быть использован опыт кристаллизации элементарных полупроводников (Si, Ge), соединений типа A^3B^5 . И это подтверждено длительной научной практикой.

Из этого правила не является исключением оксид цинка и сульфид кадмия. Монокристаллы и тонкие пленки сульфида кадмия обладают уникальными физико-химическими свойствами: анизотропная кристаллическая структура, нестехиометрический состав соединения, полупроводниковые свойства при большой ширине запрещенной зоны, люминесцентные свойства, фотопроводимость, фотовольтаические и фотохимические свойства, высокая отражательная способность в видимой области спектра и сильное поглощение в ультрафиолетовой области спектра, каталитическая активность, лазерный и электрооптический эффект, сильный пьезо- и пирозэффект, низкий коэффициент линейного расширения и т.д. Благодаря такому разнообразию свойств он нашел широкое применение в микро-, опто-, акустоэлектронике, космической технике, производстве люминофоров, катализаторов, детекторов газов и др. Среди пьезополупроводниковых материалов, используемых в настоящее время в акустоэлектронике, лучшим является оксид цинка, поскольку он обладает высоким значением коэффициента электромеханической связи (наивысшее значение среди известных пьезополупроводников $K=0,41$ для продольной волны), который определяет эффективность преобразования электромагнитной энергии в упругую, и обратно. Во многих фундаментальных исследованиях оксид цинка стал "модельным" материалом, позволяющим разобраться в различных явлениях физики и химии твердого тела, его поверхности. Подобными ZnO, но менее выраженными свойствами обладает и CdS.

Поэтому разработка метода получения эпитаксиальных пленок CdS и изготовление гетероструктур на основе ZnO и CdS и их образцов с наиболее совершенной структуры и чистого состава с воспроизводимыми физико-химическими свойствами является актуальной научно-технической проблемой.

В настоящей работе данная проблема нами решена на основе осуществления термохимических реакций восстановления ZnO и CdS водородом и транспорта их продуктов в зону кристаллизации. Путем анализа условий восстановления CdS водородом определены основные технологические параметры, позволяющие в контролируемых условиях осуществить формирование монокристаллической структуры получаемых образцов в виде кристаллов и эпитаксиальных слоев.

Целью настоящей работы являлась разработка технологии получения гетероструктур на основе ZnO и монокристаллов и пленок CdS с учетом их структурных особенностей, исследование совершенства и ориентации относительно ориентации подложки, электрических свойств в зависимости от условий получения образцов моно- и поликристаллической структуры.

Поставленная цель достигнута:

1. Расчетом основных параметров осуществления обратимой термохимической реакции восстановления сернистого кадмия водородом, созданием аппаратуры для его кристаллизации в контролируемых условиях.

2. Установлением механизма ориентированного зарождения и роста CdS на подложках различной ориентации и химической природы. Определением ориентаций роста и ориентационных соотношений для значительного количества систем типа подложка- ZnO, подложка- CdS, CdS – ZnO, Al₂O₃ – CdS, Al₂O₃ – ZnO.

3. Изготовлением гетероструктур CdS - ZnO и исследованием электрических свойств в зависимости от условий их получения, а также температурной зависимости данных свойств.

Объектами исследования являются гетероструктуры CdS-ZnO, монокристаллические пленки, слои CdS и ZnO получаемые из газовой фазы в атмосфере водорода в контролируемых условиях.

Выбор объекта исследований осуществлен исходя из научных и практических целей, поскольку ZnO и CdS обладают уникальным набором свойств.

Методы исследования

Исследование совершенства структуры и ориентации растущего слоя ZnO и CdS нами проводилось методом дифракции быстрых электронов

Микроморфология поверхности пленок изучалась применением металлографического микроскопа МИМ-8м или У-2.

Омичность контактов проверялась изучением вольтамперных характеристик с помощью характеристископа TR-4805.

Определения основных электрических параметров пленок (концентрация и подвижность носителей заряда, проводимость образца) нами проводились измерением электропроводности и эффекта Холла методом компенсации.

Научная новизна работы заключается:

1. В доказательстве того, что известные трудности кристаллизации ZnO и CdS обусловлены анизотропией их структуры и того, что необходимым условием формирования их монокристаллической структуры является уменьшение внутреннего потенциала между подслоями ионов цинка и кислорода, кадмия и серы их двойных слоев, параллельных плоскости базиса (0001). Методом абсолютных энтропий определены основные параметры осуществления обратимой термохимической реакции, позволяющей управлять стадиями

зарождения и роста монокристаллического CdS в атмосфере водорода на подложках из диэлектриков и полупроводников.

2. В установлении возможности целенаправленного изменения природы и концентрации дефектов в структуре ZnO и CdS, как в процессе получения, так и последующей термообработки их в атмосфере водорода в интервале температур от 600 до 980 К;

3. В демонстрации того, что осуществлением реакции восстановления ZnO и CdS водородом можно управлять стадиями зарождения ориентированных зародышей на подложке известной ориентации и роста его в монокристаллическом виде ZnO в атмосфере влажного водорода со скоростью до 8 мкм/мин и в чистом водороде CdS - до 4 мкм/мин.

4. В реализации технологии изготовления гетероструктур типа CdS – ZnO и проведении систематических исследований их электрических, фотоэлектрических свойств. Демонстрации того, что основные характеристики таких структур тесно связаны как с технологическими условиями их изготовления, так и свойствами подложек в исходном состоянии.

Достоверность основных научных и практических результатов работы подтверждается применением стандартных веществ для проверки и градуировки измерительных установок и приборов, их поверкой, многократной воспроизводимостью измеряемых параметров образцов, получаемых в контролируемых условиях.

Научная и практическая ценность работы определяется совокупностью расчетных параметров условий получения монокристаллического ZnO и CdS с воспроизводимыми свойствами, аппаратного исполнения метода, обработки практических приемов управления процессами зарождения ориентированных зародышей и их роста, определением ориентации и ориентационных соотношений для большого количества систем типа подложка – ZnO, подложка- CdS, CdS - ZnO, а также исследований электрических свойств моно- и поликристаллических пленок в зависимости от условий их получения.

Моно- и поликристаллической структуры слои и пленки ZnO, CdS могут быть успешно использованы для проведения научных исследований в области физики твердого тела и его поверхности, а также для изготовления преобразователей физических величин различного назначения.

Легированные пленки ZnO могут быть применены в качестве отражающих или поглощающих покрытий, пленочных световодов, а более толстые слои – для приготовления сцинтилляторов, позволяющих обеспечить счет импульсов от 10^6 до 10^8 с⁻¹. “Чистая” поверхность ZnO является уникальным объектом для исследования адсорбции и сопровождающих ее различных физических явлений.

Пленки и структуры, изготовленные по данной технологии, используются в постановке учебного процесса на физическом факультете Даггосуниверситета.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Полный анализ условий восстановления CdS в атмосфере водорода и определение механизма зарождения ориентированных зародышей и роста его пленок и слоев монокристаллической структуры.
2. Создание аппаратуры для практического получения ZnO и CdS с воспроизводимыми свойствами, установление зависимости степени дефектности их структуры от условий получения.
3. Определение ориентаций и ориентационных соотношений для большого количества систем типа подложка-оксид цинка, подложка- CdS, CdS - ZnO.
4. Установление возможности целенаправленного изменения природы и концентрации дефектов по ходу получения ZnO и CdS, а также в процессе последующей термообработки в атмосфере водорода в интервале температур от 600 до 980 К.
5. Исследование зависимости электрических свойств гетероструктур типа CdS - ZnO и пленок ZnO, CdS от условий получения и их температурной зависимости.

Личный вклад соискателя. Диссертационная работа представляет собой итог самостоятельной работы автора. Задачи исследования ставились руководителем. Он же принимал участие в выборе методов исследований, модернизации экспериментальной аппаратуры и обсуждении полученных результатов. В отдельных случаях автор работы прибегал и к помощи сотрудников лаборатории, в которой он выполнял работу.

Апробация работы. Основные результаты данной работы докладывались и обсуждались на: 9-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Красноярск. 2003), II-й Всероссийской конференции по физической электронике (Махачкала, 2003), 10-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Москва 2004), Ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава физического факультета Даггосуниверситета с 2001 по 2008 гг., научных семинарах кафедры физической электроники физического факультета ДГУ (2001-2008 гг.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 1 статья в журнале из перечня ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав и основных выводов (заключения). Содержание диссертации изложено на 137 страницах машинописного текста. Иллюстрационный материал включает 4 таблицы, 33 рисунков. Библиографический материал включает 117 наименований литературных источников.

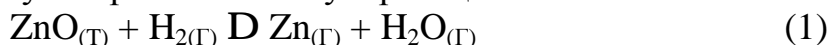
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, показаны научная новизна и практическая ценность работы, сформулированы цель и основные защищаемые положения диссертационной работы.

Глава 1 носит обзорный характер. В *разделе 1.1* дается общая характеристика оксиду цинка.

Раздел 1.2 посвящен краткому обзору методов получения монокристаллических слоев и пленок ZnO на ориентирующих и не ориентирующих подложках. Эта проблема в полной мере еще не решена и поэтому существует необходимость в разработке научных и практических основ получения ориентированных слоев различных веществ как на ориентирующих так и на произвольных поверхностях. Далеко не все предложенные методы равнозначны по результатам: лишь отдельные из них позволяют получать достаточно совершенные, относительно большого размера, пригодные для исследований и применений кристаллы и пленки ZnO.

В *разделе 1.3* дается краткий обзор газотранспортного метода получения слоев и пленок оксида цинка и анализ условий его восстановления водородом. В основе осуществления метода получения сравнительно больших однородных монокристаллических образцов ZnO предложено использовать обратимую окислительно – восстановительную термохимическую реакцию:



Реакцией (1) для получения ZnO можно управлять, изменяя в системе величину общего давления и температуры зон тигля и подложки, разбавляя водород инертным газом или парами воды. Степень воздействия конкретного параметра на процесс кристаллизации ZnO определена термодинамическими расчетами.

В *разделе 1.4* приведены основные физические явления в оксиде цинка и их влияние на его основные параметры.

В *разделе 1.5* рассмотрены известные сведения, связанные с получением ориентированных пленок CdS на ориентированных и неориентированных подложках.

В главе 2 описана методика эксперимента. *Раздел 2.1* посвящен описанию установки для получения пленок ZnO и CdS методом осуществления термохимических транспортных реакций.

Для оценки совершенства структуры и определения ориентации пленок ZnO и CdS в работе использовался метод дифракции быстрых электронов на отражение (*раздел 2.2*)

Методика подготовки и очистки поверхности подложек к нанесению ориентированных слоев и пленок ZnO и CdS дается в *разделе 2.3*. В качестве подложек использовали листочки скола слюды, CaF₂, CdS и Al₂O₃ ориентаций (0001) и (11 $\bar{2}$ 0). При необходимости для восстановления монокристаллическости подложек Al₂O₃ применялся высокотемпературный отжиг. Нагрев подложки до соответствующей температуры обеспечивался резистивным нагревателем (молибден), а температуру контролировали с помощью платина-платинародиевой термопары.

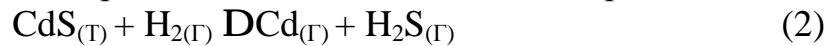
В *разделе 2.4* приведена методика измерения электрических свойств пленок и слоев оксида цинка и сульфида кадмия. Для определения основных электрических параметров пленок (концентрация и подвижность носителей

заряда, проводимость образца) нами проводились измерения электропроводности и эффекта Холла методом компенсации в поле постоянного магнита с $H = 10^3$ Эрстед. В качестве омических контактов к ZnO и CdS в работе использовались индиевые контакты или контакты из сплав In-Ga (5 моль % Ga).

Омичность контактов проверялась изучением вольтамперных характеристик с помощью характеристископа типа TR - 4805.

В главе 3 изложены результаты термодинамического анализа условий транспорта сульфида кадмия в атмосфере водорода. Показано, что путем осуществления термохимической транспортной реакции можно стабилизировать атомно-молекулярный состав газовой фазы сульфида кадмия и может быть осуществлен количественный расчет ее параметров с целью получения кристаллов и монокристаллических слоев CdS в управляемых условиях.

В *разделе 3.1* приводится расчет изменения изобарно – изотермического потенциала реакции восстановления сульфида кадмия водородом. Для получения однородных монокристаллических образцов CdS было использована реакция:



Как известно из общей теории термохимических реакций, для температурной зависимости изменения изобарно – изотермического потенциала справедливо соотношение:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T$$

Из этого соотношения следует, что для определения температурной зависимости ΔG_T должны быть известны ΔH_T и ΔS_T . Их мы определили представлением реакции (4) в виде суммы следующих элементарных реакций:



Установлено, что процессом получения CdS по реакции (2) можно управлять, изменяя в системе величину общего давления и температуры зон тигля и подложки, разбавляя водород инертным газом. Степень воздействия конкретного параметра на процесс кристаллизации CdS определена термодинамическими расчетами, подтверждена экспериментом.

Температурные зависимости изменения энтальпии ΔH_{Cd} и энтропии ΔS_T этого процесса имеют вид:

$$\Delta H_{Cd} = 116799,19 - 8,92T \text{ (Дж/моль)}, \quad (4)$$

$$\Delta S_{Cd} = 49,5 + 20,78 \cdot \ln T \text{ (Дж/моль.К)}. \quad (5)$$

По соотношениям (4), (5) и справочным данным рассчитанное изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG_T реакции (2) представляется в виде выражения:

$$\Delta G_T = 254967,39 - 3,35T \ln T - 148,88T + 1,34 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,21 \cdot 10^5 T^{-1},$$

что по формуле $RT \ln K(p, T) = -\Delta G_T$ определена температурная зависимость константы равновесия $K(p, T)$, которая дается в *разделе 3.2* в виде соотношения:

$$\ln K(p, T) = (-254967,39 + 3,35T \ln T - 148,88T - 1,34 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,21 \cdot 10^5 T^{-1}) / RT$$

Далее, используя связь между молярными концентрациями и парциальными давлениями компонентов $p_i = px_i$ реакции (2), константе равновесия можно придать следующий вид:

$$K(p, T) = p_{Cd} p_{H_2S} / p_{H_2} \quad (6)$$

В системе с x молями кадмия при T парциальные давления компонентов газовой фазы реакции (4) определяются соотношениями:

$$p_{H_2} = p(1-x)/(1+x); \quad p_{Cd} = px/(1+x); \quad p_{H_2S} = px/(1+x) \quad (7)$$

Подставляя значения (7) в уравнение (6) выразим константу равновесия реакции (2) через общее давление и молярную долю пареообразного кадмия в системе, а за тем решая полученное выражение относительно x , получим зависимость молярной доли кадмия от константы равновесия $K(p, T)$ и общего давления p в системе:

$$x = [K(p, T)/p + k(p, T)]^{-\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Расчет по (8) показывает, что уже при температуре 910 К для реакции (2) можно ожидать практически приемлемый выход атомов кадмия в газовую фазу.

Раздел 3.3 посвящен определению относительного выхода кадмия в газовую фазу и его зависимости от условий осуществления реакции (2), что подтверждает эксперимент.

Концентрация компонентов CdS в газовой фазе и скорость его роста при постоянных p и ΔT связаны между собой отношением:

$$m = \frac{P_{T_1(Cd)}}{P_{T_2(Cd)}} = \frac{x_1}{x_2} \quad (9)$$

Если в данных условиях величина отношения (9) равна 8 – 9 %, то CdS растет с максимальной скоростью, равной 5 мкм/мин. Из численных значений μ и ΔT , характеризующих кинетику транспорта и роста CdS, расчетных параметров реакции (2) следует, что процесс получения его монокристаллов и эпитаксиальных слоев должен быть осуществлен в интервале температур зоны тигля T_2 от 960 до 1020⁰К и зоны подложки T_1 от 890 до 940⁰К.

В главе 4 основное внимание уделено осуществлению метода и установлению его возможностей изучением механизма формирования структуры, ориентации, морфологии и свойств образцов, получаемых на подложках различной ориентации и природы в зависимости от условий осуществления реакции (2).

В разделе 4.1 исследованиями показано, что на ориентирующей подложке рост CdS начинается с зарождения и роста взаимно ориентированных кристалликов (зародышей) на макрорасстояниях друг от друга при $\mu < 8-9\%$. Степень их относительной разориентации определяется не столько величиной кристаллографического несоответствия между растущим слоем и подложкой, сколько блочностью подложки (слюда, Ge, GaAs и Al₂O₃).

Ориентированные пленки сульфида кадмия на слюде нам удалось получить при температуре подложки ~ 690 – 770 К. Однако при этом скорость роста пленок, особенно на начальном этапе роста, не превышала ~ 100 – 150 А/мин. Последний

результат свидетельствует о том, что тонкие пленки CdS обладают менее совершенной структурой, чем более толстые пленки ($t > 1$ мкм).

Путем расшифровки точечных электронограмм от пленки и подложки удалось установить, что кристаллики растущей пленки сульфида кадмия всегда располагаются на плоскости скола слюды гранью (0001) с совпадением направлений $[10\bar{1}0]$ сульфида кадмия и $[11\bar{2}0]$ слюды. Другими словами, кристаллическая структура сульфида кадмия повернута относительно решетки слюды на 30° (рис.1).

На поверхности пленки CdS, растущей на слюде, особенно на начальном этапе, наблюдается много фигур роста с четкой огранкой, имеющих вид усеченной или не усеченной пирамиды. Присутствуют также шестигранные фигуры плоской формы (рис.2). В большинстве случаев грани гексагональных пирамид роста обладают террасоподобной структурой. Методом дифракции электронов установлено, что грани шестигранных фигур роста, нормальные и поверхности подложки относятся к гексагональной призме первого рода $(10\bar{1}0)$.

Методом обратного отражения пучка излучения гелий – неоновый лазер были измерены углы между гранями пирамид с гранью (0001) и убедились в том, что в пленках представлены пирамиды двух типов – $(10\bar{1}1)$ и $(10\bar{1}2)$.

С уменьшением температуры зоны подложки при постоянном значении $\mu \geq 3,5\%$ усиливается рост фигур пирамидальной формы и они сохраняют четкую кристаллографическую огранку за счет

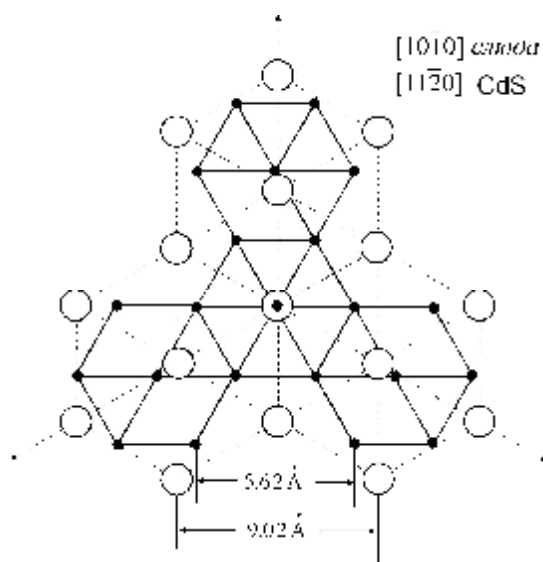


Рис.1. Схема взаимного расположения атомов калия и серы при эпитаксии CdS на слюде.

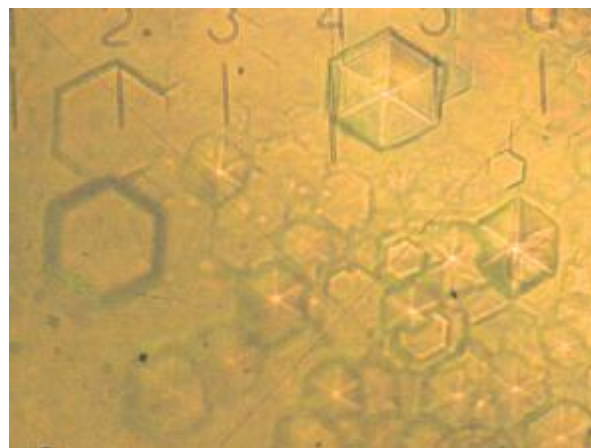


Рис.2. Микроморфология слоя CdS на плоскости скола слюды.

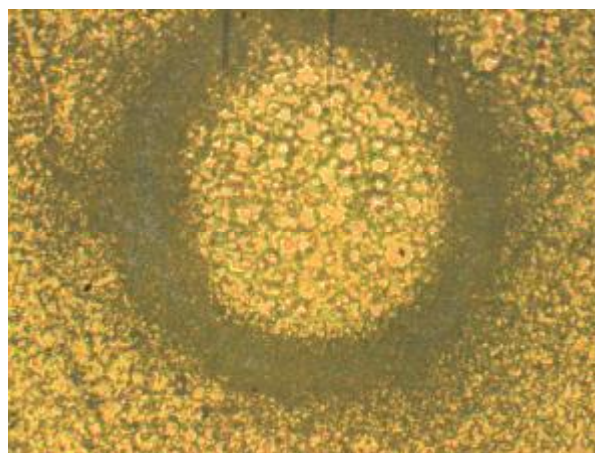


Рис.3. Образование островков в результате срастания кристалликов CdS на плоскости скола слюды.

одновременного развития граней $\{10\bar{1}1\}$ и $\{10\bar{1}2\}$. С увеличением температуры подложки высота пирамид увеличивается.

Начальной стадией роста пленки является образование отдельных зародышей. Они после коагуляции и срастания образуют на подложке тонкий сплошной слой (рис.3) или островки. Места локализации островков обусловлены структурой слюды, так как размеры островков изменяющихся при использовании слюды различных партий (на листочках скола, полученных от одного и того же куска, форма островков воспроизводится достаточно стабильно, если от опыта к опыту не изменяются условия осаждения). Считаем, что формирование островков CdS на слюде связано с собственной ее блочностью, которую не всегда можно контролировать в процессе синтеза. Средняя толщина отдельных сплошных островков не более $\sim 150 - 200 \text{ \AA}$. При толщине осадка ~ 500 и более ангстрем, островки срастаются друг с другом, образуя сплошную пленку. В каждом отдельном случае толщина, при которой происходит срастание растущих островков, находится в прямой зависимости от температуры подложки и имеет тенденцию к уменьшению с уменьшением температуры подложки.

При относительном выходе кадмия в газовую фазу $\mu \geq 2,5 - 3\%$ и перепаде температур ΔT между зонами тигля T_2 и подложки T_1 , равном $80 - 120 \text{ K}$, на поверхности CdS ориентации (0001) всегда наблюдается образование большого количества пирамид роста.

Монокристаллические пленки CdS удается получить и на реконструированных гранях (0001) Al_2O_3 . В этом случае механизм формирования толщины пленки CdS такой же, как на плоскости скола слюды, если температура зоны подложки меньше 970 K . Поверхность роста сплошь состоит из гексагональных фигур с четкой огранкой. Индицирование электронограмм, снятых от пленок и подложки с сохранением исходного направления первичного пучка электронов, показывает, что для пленки и подложки справедливы следующие ориентационные соотношения:

$$[\bar{1}2\bar{1}0] (0001) \text{ CdS} \parallel [01\bar{1}0] (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3.$$

Если температура подложки выше 970 K , то наблюдается наклонная ориентация, т.е. направление оси C растущих кристалликов пленки CdS образуют с плоскостью поверхности подложки (0001) Al_2O_3 угол, равный $\sim 50^\circ$, а плоскость $(\bar{1}2\bar{1}4) \text{ CdS}$ оказывается параллельной плоскости (0001) Al_2O_3 . При этом взаимно параллельными оказываются направления пленки CdS и подложки Al_2O_3 :

$$[10\bar{1}0] \text{ CdS} \parallel [\bar{1}2\bar{1}0] \text{ Al}_2\text{O}_3$$

Внешняя морфология пленки CdS ориентации $(\bar{1}2\bar{1}4)$ сильно зависит от температуры подложки. Такой ориентации пленки толщиной $t > 4 - 10 \text{ мкм}$ в процессе нагревания и охлаждения не подвержены растрескиванию.

На поверхности Al_2O_3 , подвергнутой такой термообработке, во всем интервале температур подложки наблюдается рост пленок CdS лишь ориентации (0001).

Приведенная выше морфология поверхности пленок и слоев CdS, наблюдаемая на листочках скола слюды и гранях (0001) Al_2O_3 , обусловлена дислокационным механизмом роста и она весьма стабильно воспроизводится от

опыта к опыту, если процесс получения образцов осуществляется приблизительно одинаковых условиях.

В каждом отдельном случае микроморфология растущей поверхности сильно зависит от относительного выхода кадмия в газовую фазу и температуры подложки.

Рост пленок сульфида кадмия на подложках из Al_2O_3 данных ориентаций начинается с образования отдельных, параллельно ориентированных призматических кристалликов. Линейные размеры их в длину тем больше, чем выше температура подложки. Минимальная толщина образования сплошного слоя из таких кристалликов также зависит от температуры подложки.

Если при данной температуре подложки величина μ больше 6 – 7 %, то разрастание кристалликов в параллельном направлении поверхности подложки увеличивалось по сравнению с их ростом по нормали к поверхности, в результате чего минимальная толщина образования сплошного слоя уменьшалась. При этом гладкость поверхности пленки данной толщины увеличивалась в результате формирования ступеней с гладкой поверхностью, уменьшения высоты между данными ступенями и увеличения расстояния между отдельными ступенями.

Начальные кристаллики роста CdS на подложках ориентации $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0) Al_2O_3$ наклонены к плоскости подложки и имеют вытянутую форму.

Угол наклона оси С кристалликов роста CdS на $(11\bar{2}0) Al_2O_3$ относительно нормали к поверхности подложки равен $\sim 60 - 61^\circ$. Рост пленки сульфида кадмия на грани $(10\bar{1}0) Al_2O_3$ отличается от роста на $(11\bar{2}0)$ величиной угла наклона между направлением оси С и нормалью к поверхности подложки, который равен 22° .

Опыт показал, что труднее всего получить гладкий однородный слой сульфида кадмия на гранях Al_2O_3 ориентации $(10\bar{1}2)$. Рост пленок CdS на $(10\bar{1}2) Al_2O_3$ более чувствителен к изменению параметров процесса осаждения по сравнению с ростом на других гранях Al_2O_3 . На чистой поверхности подложки из Al_2O_3 одной и той же ориентации наблюдается рост участков CdS двух и более ориентаций. Так например, при температуре тигля 990К и подложки 900 – 910 К на плоскости $(0001) Al_2O_3$ можно было наблюдать одновременно рост участков ориентации $(\bar{1}2\bar{1}4)$ и $(10\bar{1}1) CdS$. При этом участки $(\bar{1}2\bar{1}4)$ росли большей скоростью, чем участки ориентации $(10\bar{1}1)$. При температуре тигля 1020К и подложки 920 - 930К на гранях $(11\bar{2}0) Al_2O_3$ растут пленки из участков ориентаций $(10\bar{1}0)$ и $(\bar{1}2\bar{1}4)$.

В этом случае участки ориентации $(10\bar{1}0) CdS$ росли быстрее, чем участки ориентации $(\bar{1}2\bar{1}4)$.

Максимальные скорости роста слоев CdS наблюдали при температуре тигля $T_2 = 1030$ К и подложки $T_1 = 900$ К. Для ориентаций (0001) и $(11\bar{2}0)$ она равнялась соответственно 3,5 – 4 и 3,2 мкм/мин. Максимальная скорость роста пленок CdS на $(10\bar{1}0) Al_2O_3$ при тех же условиях осуществления процесса была в 1,4 раза меньше скорости роста на грани $(0001) Al_2O_3$. На гранях $(10\bar{1}0) Al_2O_3$ наблюдается рост пленок CdS только ориентации $(3\bar{1}\bar{2}4)$.

Представляет определенный интерес механизм формирования толщины слоев CdS на Al_2O_3 ориентации $(10\bar{1}1)$. В этом случае рост начинается с формирования призматических кристалликов. Относительно друг друга данные кристаллики параллельны и направлены пирамидальным концом в одну сторону. Их направление определяется подложкой, длина кристалликов зависит от температуры зоны подложки. Они быстрее растут в одном направлении. Этим направлением является направление оси C , грань кристаллика (0001) Cd. В процессе роста этот конец кристаллика двигается до встречи с противоположным концом другого кристаллика, находящегося на пути его роста. На первых парах граница встречи данных двух срастающихся кристалликов обладает иной отражающей и пропускающей способностью, чем объемы самих сросшихся кристалликов. Данное отличие наблюдается при применении поляризационного микроскопа. Если в результате встречи таких кристалликов наблюдалось частичное перекрытие растущего конца, то свободная часть грани продолжала расти самостоятельно. Границу раздела срастания боковых граней таких кристалликов оптическим методом отличить от их объема нам не удалось. Срастанием таких кристалликов CdS формируется первый сплошной слой, граничащий с поверхностью подложки. Дальнейшее увеличение толщины пленки происходит в результате образования кристалликов у конца первого слоя, к которой направлена серная сторона кристалликов этого слоя. Такой рост кристалликов приводит к образованию надвигающегося на первый слой фронта.

Форма такого нарастающего фронта кристалликов изменяется с изменением температуры подложки и величины пересыщения. Если температура подложки относительно высока, а пересыщение мало, то надвигающиеся таким образом слои отстоят друг от друга на значительных расстояниях. С увеличением температуры подложки высота ступеней роста уменьшается, а расстояние между ними увеличивается. Конечная поверхность CdS, растущего указанным выше образом, отличается высокой степенью гладкости или малой шероховатостью в макромасштабе. Конечная картина сформировавшейся поверхности пленки оказывается в прямой зависимости от условий ее получения. Пленки сульфида кадмия, полученные на подложках из Al_2O_3 , обладают гораздо большим кристаллографическим совершенством, чем на подложках другой природы. Из этого правила исключения составляют автоэпитаксиальные слои CdS. В этом случае нарастающий слой повторяет ориентацию подложки. В качестве подтверждения сказанного на рис.4. приведена микрофотография поверхности автоэпитаксиальной пленки базисной ориентации (0001) , а на рис.5. - электронограмма на отражение от этой же поверхности.

В результате индирования электронограмм на отражение от пленки CdS и подложки из Al_2O_3 , снятых в параллельных направлениях, были установлены следующие ориентационные соотношения:

$$\begin{aligned} (3\bar{1}\bar{2}4)CdS & \parallel (10\bar{1}0) Al_2O_3 \\ (10\bar{1}1)CdS & \parallel (11\bar{2}0) Al_2O_3 \\ (11\bar{2}0)CdS & \parallel (10\bar{1}1) Al_2O_3 \end{aligned}$$

Разделе 4.2 представлены некоторые свойства гетероструктуры n-CdS-n-ZnO.

Качестве подложки использовались слои CdS толщиной $(10-15) \cdot 10^{-4} \text{ м}$, в которых концентрация электронов равнялась $1,5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ подвижность электронов $\sim 200 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Площадь исследованных структур CdS-ZnO определялась площадью маски и она равнялась $(4-8) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$.

Темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) ГС CdS-ZnO резко асимметричны (рис.6), отношение прямого тока к обратному растет со смещением и достигает для различных образцов значений $10^3 - 10^4$ при $V = 80-90 \text{ В}$, дифференциальное сопротивление ГС в пропускном направлении (положительный потенциал на CdS) при этом уменьшается до $4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-2}$ (для единичной площади структур). Прямые ветви ВАХ в исследованном интервале напряжений (0-100В) и температур от 77 до 295К описываются степенным законом $I \sim V^m$, что характерно для токов ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) в случае монополярной инжекции носителей заряда. Их сравнение с прямой безловушечного квадратного закона позволило оценить концентрации малых электронных ловушек N_v в области объемного заряда в CdS: $\sim 2 \cdot 10^{20}$, $\sim 3 \cdot 10^{20}$, $\sim 6 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ с соответствующими энергиями активации ΔE_v : $\sim 0,17$; $\sim 0,15$; $\sim 0,14 \text{ эВ}$. При комнатной температуре обнаруживается лишь один квадратичный участок, которому соответствует значение $N_v \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ и $\Delta E_v \approx 0,62 \text{ эВ}$.

Исследование кинетики установления темнового ТОПЗ при 295К с помощью запоминающего

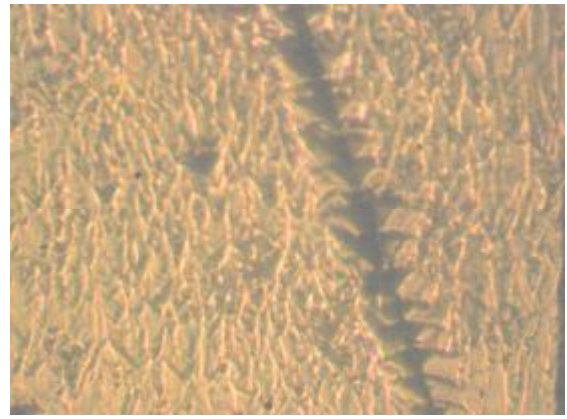


Рис.4. Микрофотография поверхности автоэпитаксиальной пленки CdS базисной ориентации.



Рис.5. Электронограмма на отражение от автоэпитаксиальной пленки CdS базисной ориентации.

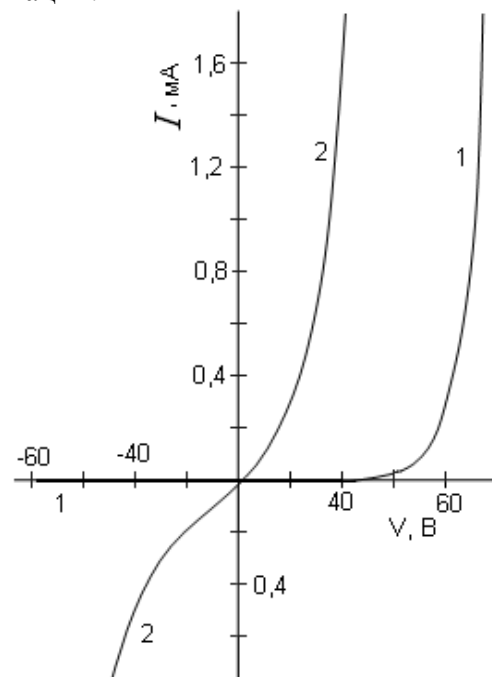


Рис.6. ВАХ ГС CdS – ZnO при 295 К: 1 – темн., 2 – при освещении $10 \text{ Вт}/\text{м}^2$ ($S = 6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$).

осциллографа СВ-14 показало, что кривая (рис.7) имеет два участка – начальный со временем $\tau \approx 0,01\text{с}$ и второй более долговременный участок с $\tau_2 \approx 0,4\text{с}$.

Долговременная составляющая времени захвата носителей заряда связана, вероятно, с установлением динамического равновесия между свободными и захваченными зарядами, то есть с установлением нового квазиуровня Ферми, а кратковременная составляющая обусловлена постоянной времени измерительной схемы.

Обратные ветви ВАХ линейны в интервалах следующих напряжений: 0–130В при $T = 77\text{К}$ и 0 – 80В при 295К. такой характер зависимости $I_{\text{обр}}=f(V_{\text{обр}})$, видимо, обусловлен преобладанием токов утечки. В области больших значений $V_{\text{обр}}$ справедлив закон $I_{\text{обр}} \sim V^m$, в этой зависимости m принимает значения от 2 до 3. Вольтфарадные измерения показали, что барьерная емкость ГС CdS-ZnO слабо зависит от величины обратного смещения. При нулевом смещении и температуре 295К темновая емкость исследованных образцов составляет 20 – 25 нФ, удельная емкость – $(3 - 4) \cdot 10^{-6}\text{Ф/м}^2$.

С освещением гетероструктур CdS-ZnO растут токи в прямом и обратном направлениях, что обусловлено фотопроводимостью высокоомного слоя (коэффициент выпрямления существенно уменьшается). При освещении как со стороны ZnO, так и со стороны CdS не наблюдается характерное для фотодиода смещение обратной ветви ВАХ – фото-ЭДС не генерируется, т.е. нет разделения носителей заряда.

Отсутствие разделения фотогенерированных электронно-дырочных пар объясняется, вероятно,

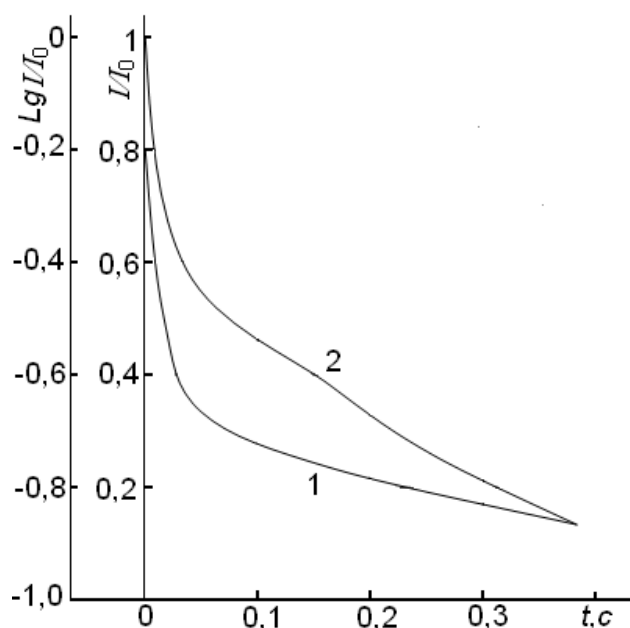


Рис.7. Кинетика спада прямого тока со временем. 1- $I/I_0 = f(t)$, 2- $\lg(I/I_0) = f(t)$.

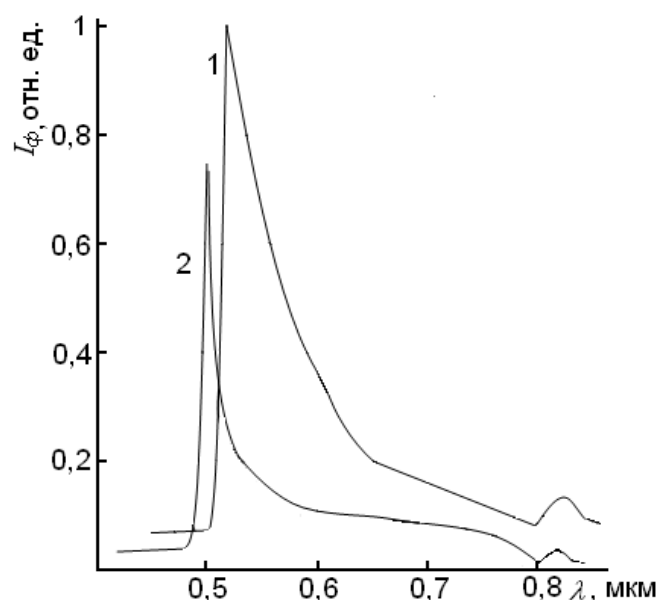


Рис.8. Спектральная зависимость фотопроводимости гетероструктур CdS – ZnO при прямом смещении и температуре T , К: 1- 295, 2- 77.

рекомбинацией фотогенерированных носителей в высокоомном слое из-за большой толщины последней и рекомбинацией их на состояниях на границе раздела.

Концентрация граничных состояний должна быть значительной из-за большой рассогласованности кристаллографических решеток CdS и ZnO (его величина около 26%), а также термического соответствия между ними.

Величина интегральной чувствительности прямосмещенных ГС, которая при $V = 40\text{В}$ и $T = 295\text{К}$ составляет $1\text{ мА/Вт}\cdot\text{В}$ растет смещением и слабо зависит от уровня освещенности в интервале $E = 1 - 100\text{ Вт/м}^2$.

При обратном смещении фоточувствительность ГС меньше более чем на порядок, хотя кратность фотоответа такого же порядка, как и прямом смещении. При освещенности 10 Вт/м^2 ($V = 10 - 40\text{ В}$, $T = 295\text{ К}$) кратность фотоответа составляет $(1 - 3)\cdot 10^3$ и растет с величиной освещенности.

Для спектральной зависимости ГС CdS-ZnO (рис.8) при освещении со стороны ZnO характерен резкий рост проводимости в прямом направлении при $\lambda = 521\text{ нм}$ ($T = 295\text{ К}$, кривая 1) и при $\lambda = 503\text{ нм}$ ($T = 77\text{ К}$, кривая 2), соответствующей области собственного поглощения в CdS, и постепенный спад его в длинноволновой области спектра. Интервал фоточувствительности ГС, отожженных при температуре 670 К и длительности $10 - 15$ минут, составляет $470 - 830\text{ нм}$ ($T = 295\text{ К}$). При увеличении длительности термоотжига ГС фоточувствительность в длинноволновой области повышается, интервал ее расширяется до $370 - 1000\text{ нм}$. При отжиге ГС ($T = 670\text{ К}$ и длительности $30 - 40$ мин) положение максимума его фотоответа не меняется.

Основные результаты и выводы

Выводы и рекомендации, имеющие частное научное значение, приведены в конце соответствующих глав данной работы. Наиболее общими, имеющими принципиальное значение, выводами считаем следующие:

1. Осуществлением обратимой реакции восстановления сернистого кадмия водородом могут быть получены кристаллы, пленки и слои монокристаллической структуры с воспроизводимыми от опыта к опыту свойствами со скоростью роста до 4 мкм/мин .

Требования, вытекающие из структуры монокристаллического CdS, могут быть максимально удовлетворены, осуществлением его кристаллизации в пределах температурной зоны тигля T_2 от $970 - 1030\text{ К}$, температуры зоны подложки T_1 от 860 до 980 К , перепада температуры между данными зонами реакций от 90 до 120 К и давлении водорода в системе $p = (1,7 - 1,8)\cdot 10^5\text{ Па}$.

2. Исследован механизм формирования монокристаллической структуры CdS на подложках различной природы и ориентаций. Для роста CdS на листочках слюды (мусковит, фторфлогонит) и гранях $(0001)\text{ Al}_2\text{O}_3$ при $T_1 < 970\text{ К}$ характерен дислокационный механизм формирования толщины слоя. На гранях $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$ Al_2O_3 толщина растущего слоя формируется по слоистому механизму роста. При этом призматические кристаллы CdS преимущественно растут в направлениях $[0001]$.

Конечным результатом роста таких кристалликов является формирование ступеней роста. Геометрия и высота ступеней роста определяется величинами ΔT и T_1 при фиксированном давлении водорода в системе $p = (1,7 - 1,8) \cdot 10^5$ Па.

3. Наибольшей дефектностью обладает слой CdS, который граничит с подложкой. Для системы слюда – CdS толщина такого слоя составляет 0,8 мкм. Концентрация дислокаций несоответствия в таком слое ZnO оказывается в пределах от 10^9 до 10^{10} м⁻². Эффективная плотность дислокаций уменьшается с увеличением толщины пленок, что подтверждено нами снятием электронограмм на отражение, измерением зависимости подвижности электронов от толщины пленок и подвержением их газовому травлению.

Для значительного количества гетероэпитаксиальных систем типа подложка-пленка CdS определены ориентации роста, ориентационные соотношения и кристаллографические несоответствия методом дифракции быстрых электронов.

4. В структурах CdS-ZnO, изготовленных на монокристаллах и пленках CdS путем нанесения пленок ZnO при температуре 870 – 900 К, коэффициент выпрямления увеличивается с напряжением смещения и достигает значения $10^3 - 10^4$ при $V = 80 - 100$ В. Прямые ветви ВАХ, снятые в интервале температур от 77 до 295 К, свидетельствуют о протекании через структуру ТОПЗ при монополярной инжекции носителей заряда. Оценены концентрации мелких электронных ловушек в пограничной области CdS и энергии их активации.

Большое последовательное сопротивление, протекание ТОПЗ, малое значение его емкости C_0 , и слабая зависимость C_0 от $V_{обр}$ указывают на наличие высокоомного промежуточного слоя толщины $\sim 12 - 15$ нм на границе раздела CdS-ZnO.

5. Фотовольтоический эффект на структурах CdS-ZnO не наблюдается. Отсутствия разделения фотогенерированных носителей контактным полем объясняется рекомбинацией их в высокоомном слое и на граничных состояниях. Прямосмещенные структуры CdS-ZnO можно использовать в режиме фоторезистора с интегральной фоточувствительностью 1мА/Вт·В ($T = 295$ К, $V = 40$ В). При освещенности $E = 10$ Вт/м² кратность фотоответа составляет $\sim 3 \cdot 10^3$ и растет с увеличением освещенности.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Казимагомедов Р.М., Гарунов А.И., Рабаданов М.Р. Электрические и оптические свойства гетероструктуры на базе ZnO. //Вестник ДГУ. 2002. С 28-30.

2. Казимагомедов Р.М., Гарунов А.И., Рабаданов М.Р. Зависимость интенсивности видимой люминесценции ZnO от совершенства его структуры и состава. //В сб.: Материалы III Всероссийской конференции по физической электронике. Махачкала, 2003. С 258-259.

3. Казимагомедов Р.М., Гарунов А.И., Рабаданов М.Р. Электрические и оптические свойства гетероструктуры CdS – ZnO. //В сб.: Тезисы докладов IX-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых Красноярск, 2003. С 280-282.

4. Казимагомедов Р.М., Рабаданов М.Р. Изготовление и свойства гетероструктур на основе оксида цинка. //В сб.: Тезисы докладов X-й

Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых Москва, 2004. С 181-182.

5. *Казимагомедов Р.М., Рабаданов М.Р.* Изготовление структур типа металл-ZnO и измерение их параметров. //В сб.: Тезисы докладов X-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых Москва, 2004. С 182-183.

6. *Казимагомедов Р.М., Рабаданов М.Р., Рабаданов Р. А.* Термодинамический анализ условий получения монокристаллических слоев и пленок CdS из газовой фазы //В сб.: Материалы Международной конференции по Фазовым переходам, критическим и нелинейным явлениям в конденсированных средах. Махачкала, 2005. С204-207 .

7. *Казимагомедов Р.М, Муслимов А.Э, Муслимов И.Э, Рабаданов Р.А.* Получение и морфология плоскостей роста гетероэпитаксиальных и гомоэпитаксиальных слоев теллурида кадмия //Вестник ДГУ, Вып 4. 2005. С 12-16.

8. *Казимагомедов Р.М., Рабаданов М.Р., Рабаданов Р. А., Магомедов И. М., Муслимов И. Э., Гарунов А. И.* Метод повышения геометрической однородности и восстановления ориентирующей способности полированной поверхности кристаллов Al_2O_3 . //Межвузовский сборник научных работ аспирантов. ДГПУ, 2005. Вып 3. С 75-76.

9. *Казимагомедов Р.М., Рабаданов М.Р., Рабаданов Р. А., Исмаилов А. М., Гарунов А. И.* Зависимость совершенства структуры пленок ZnO на аморфной поверхности от условий получения //Межвузовский сборник научных работ аспирантов. ДГПУ, 2005. Вып 3. С 80-83.

10. *Казимагомедов Р.М., Казимагомедов И. М., Шapieв И., Рабаданов М.Р., Рабаданов Р.А. ,Магомедов И.М., Муслимов И. Э., Гарунов А. И.* Термодинамические условия транспорта сульфида кадмия и получения его в монокристаллическом состоянии в атмосфере водорода //Межвузовский сборник научных работ аспирантов. ДГПУ, 2005. Вып 3. С 84-87.

11. *Казимагомедов Р.М, Рабаданов.Р.А, Рабаданов М.Р, Казимагомедов И.М, Магомедов И.М, Шapieв И.М, Муслимов И.Э.* Особенности роста пленок CdS на грани (0001) Al_2O_3 //В сб.: Материалы IV Всероссийской конференции по физической электронике. Махачкала, 2006. С 235-237.

12. *Казимагомедов Р.М, Рабаданов.Р.А, Рабаданов Р.А, Казимагомедов И.М, Магомедов И.М, Шapieв И.М.* Механизм формирования толщины монокристаллических пленок CdS и ZnS на подложках различных ориентаций, получаемых в атмосфере водорода //В сб.: Материалы IV Всероссийской конференции по физической электронике. Махачкала, 2006. С 232-234.

13. *Казимагомедов Р.М, Рабаданов.Р.А, Рабаданов М.Р, Казимагомедов И.М, Шapieв И.М.* Механизм формирования толщины монокристаллических пленок CdS на подложках различных ориентаций, получаемых из газовой фазы// Журнал Естественные и технические науки, Сер. Естеств. Науки. Выпуск 4(36).Москва, 2008. С 26-27.

Казимагомедов Рустам Муртузалиевич
РАЗРАБОТКА ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
СУЛЬФИДА КАДМИЯ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ CdS – ZnO
АВТОРЕФЕРАТ

Подписано в печать 23. 09. 2008. Формат 60 x 84 1/16

Печать офсетная. Усл. п. л. – 1,25 Уч.-изд. л.

Тираж 100 экз. Заказ № .217 - 08.

Издательско-полиграфический центр ДГУ
367003, г.Махачкала, ул. М.Ярагского, 59^е

