

А. Н. МЕНЦЕР, Б. Г. ГРИБОВ, А. С. ПАШИНКИН, К. В. ЗИНОВЬЕВ

ПОЛУЧЕНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 22 XII 1971)

Получение полупроводниковых соединений с использованием металлоорганических соединений (МОС) основано на реакции органических производных элементов II — IV групп периодической системы Менделеева с веществами, имеющими подвижный водород, такими как сероводород, арсин, фосфин и др. Реакция может протекать как в растворах, так и в газовой фазе, причем в зависимости от условий проведения процесса полупроводниковые соединения могут быть получены в виде порошков и в виде поликристаллических пленок или эпитаксиально выращенных слоев. Чистый сульфид кадмия (¹) образуется при взаимодействии диалкилкадмия с сероводородом в жидком пропане. Реакция образования сульфида кадмия в газовой фазе исследовалась в работе (²). Пары гексафторацетилацетоната кадмия током газа-носителя азота подавались в реактор, где взаимодействовали с сероводородом при 227—240° С, образуя пленку CdS, которая осаждалась на поверхность стеклянных стенок. Есть также сообщения о возможности получения эпитаксиальных слоев CdS при реакции МОС кадмия с сероводородом (^{3, 4}).

В настоящей работе исследовано образование эпитаксиальных слоев сульфида кадмия при реакции диметилкадмия с сероводородом и влияние условий проведения процесса на свойства получаемых структур. Процесс эпитаксиального наращивания осуществляли в кварцевом вертикальном реакторе диаметром 50 и высотой 200 мм (рис. 1).

Сероводород и пары металлоорганики вводятся отдельно, через верхнюю конусообразную часть реактора. Подложки располагаются на кварцевой подставке, которая может вертикально перемещаться внутри реактора через фториластовые уплотнения. Нагрев подложек осуществляется нихромовым нагревателем, находящимся внутри подставки. В качестве подложек использовались пластинки монокристаллов флюорита и арсенида галлия, ориентированные в плоскости (111), а также пластины сапфира и сульфида кадмия с ориентацией (0001).

Хроматографический анализ газообразных продуктов реакции диметилкадмия и сероводорода показал наличие только метана. Таким образом, реакцию можно представить уравнением $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}_{\text{газ}} \rightarrow \text{CdS}_{\text{тв}} + 2\text{CH}_4_{\text{газ}}$.

В соответствии с этим уравнением был проведен расчет константы равновесия реакции в интервале температур 298—900° К. Используемые термодинамические данные взяты из (⁵⁻⁸). Проведенные термодинамические расчеты свидетельствуют о практической необратимости исследуемой реакции в реально достижимом диапазоне парциальных давлений исходных веществ и широком интервале температур. Было найдено, что

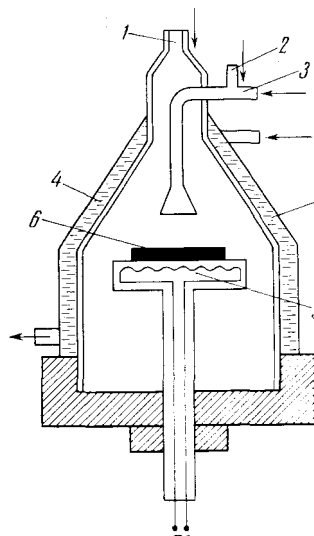


Рис. 1. Реактор для получения эпитаксиальных слоев сульфида кадмия. 1 — ввод сероводорода, 2 — ввод водорода, 3 — ввод паров металлоорганического соединения, 4 — водяное охлаждение, 5 — нагреватель, 6 — подложка

скорость, образования эпитаксиальных слоев сульфида кадмия на подложке существенно зависит от температуры и концентрации реагентов и составляет от 0,5 до 20 μ /час в зависимости от условий проведения процесса. При изучении влияния температуры подложки на структуру получаемых слоев сульфида кадмия было найдено, что начиная с 410°С наблюдается монокристаллический рост на всех используемых подложках. Об этом свидетельствовали электронограммы полученных пленок сульфида кадмия. На рис. 2 приведена микрофотография п на рис. 3 электронограмма монокристаллической пленки CdS на сапфире (t подложки 450°: время наращивания 10 мин., толщина пленки 1 μ). На микрофотографии отчетливо видны фигуры роста в виде конусообразных выступов плотностью $10^2 \div 10^3$ см². Повышение температуры подложек выше 500° и увеличение толщины эпитаксиального слоя улучшало структурное совершенство, но при этом начинали появляться фигуры роста в виде шестигранных плоских пирамид. Изменение состава паро-газовой фазы, в частности, увеличение концентрации паров диметилкадмия в реакционном пространстве изменяло форму фигур роста: вместо плоских пирамид начинали преобладать островершинные пирамиды.

Наиболее совершенные эпитаксиальные слои CdS с хорошей поверхностью были получены при температуре подложки 600°; расход водорода, барботируемого через испаритель с диметилкадмием (комнатная температура) 0,12, расход сероводорода (20% H₂S в водороде) 0,15, расход водорода 1,5 л·мин⁻¹. Эпитаксиальные слои CdS, выращенные на различных подложках, были гексагональной модификации и имели ориентацию (0001). Удельное сопротивление эпитаксиальных слоев CdS зависит в значительной степени от концентрации диметилкадмия и сероводорода в реакционном объеме и составляет $10^{-2} \div 10^8$ ом/см.

Измеренная Холловская подвижность на слоях толщиной 5 $\div$ 10 μ составляла 50 $\div$ 120 см²/в·сек и зависела, главным образом, от структурного совершенства эпитаксиального слоя.

Для оценки чистоты и стехиометрического состава слоев были сняты спектры фотолюминесценции при 77° К. Краевое излучение имело хорошо разрешимую структуру с максимумом безфононной полосы при 5145 Å и фононными повторениями в области 5220 и 5300 Å, что соответствовало спектру излучения объемных монокристаллов CdS. Это говорит об отсутствии значительной концентрации глубоких примесных уровней, ответственных за безызлучательные внутризонные переходы. Интенсивность излучения, а также спектр излучения заметно изменялись в зависимости от соотношения диметилкадмия и сероводорода в реакционном объеме. Избыток паров диметилкадмия приводил к деформации спектра краевого излучения, снижению яркости зеленого свечения и увеличению излучательной полосы в области 6000 Å, что, очевидно, связано с включением избыточного кадмия в кристаллическую решетку.

Отличительной особенностью метода получения эпитаксиальных структур CdS термическим разложением металлоорганических соединений в среде сероводорода является более легкая возможность контроля стехиометрического состава образующихся структур (посредством регулируемого изменения состава паро-газовой смеси), возможность осуществления легирования в процессе наращивания, используя соответствующие металлоорганические соединения, и получения многослойных структур.

Поступило 18 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ U. Hanschild, O. Glemser, Naturwiss., **42**, 624 (1955). ² S. C. Chattopadhyay, A. G. Cupka jr., R. E. Sievers, J. Inorg. and Nucl. Chem., **28**, 1937 (1966).
- ³ H. M. Manasevit, W. J. Simpson, J. Electrochem. Soc., **117**, № 6, 196 (1970).
- ⁴ H. M. Manasevit, W. J. Simpson, J. Electrochem. Soc., **118**, № 4, 644 (1971).
- ⁵ Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов, Химическая термодинамика в цветной металлургии, **1**, М., 1960. ⁶ H. A. Skinner, Progress in Organometallic Chemistry, **11**, № 4, N. Y., 1964. ⁷ J. C. M. Li, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1981 (1956). ⁸ K. K. Kelley, E. G. King, U. S. Bur. Min. Bull., **592**, 25 (1961).

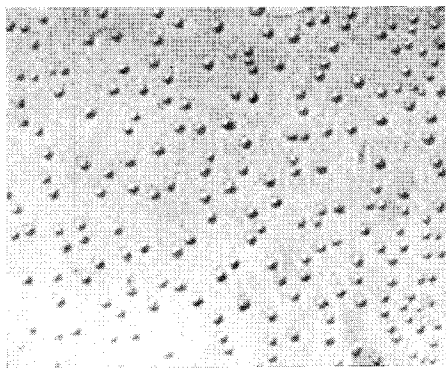


Рис. 2. Микрофотография поверхности монокристаллической пленки сульфида кадмия на Al_2O_3 (0001). $420\times$

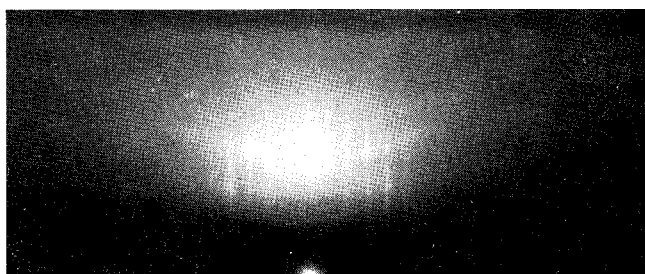


Рис. 3. Электронография эпитаксиального слоя сульфида кадмия на Al_2O_3 (0001)

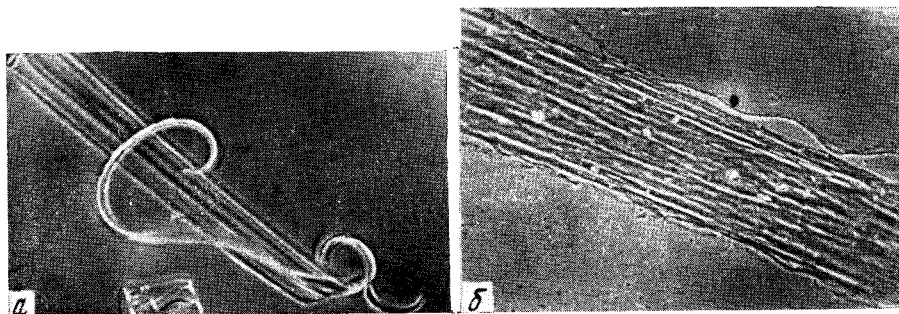


Рис. 4. Микрофотографии гидратцеллюлозного (а) и структурно-смешанного (б) волокон, протравленных водным раствором железотартратного комплекса