

STRATURI EPITAXIALE OMOGENE DE CdS OBTINUTE PE InP ÎN HIDROGEN**Simion RAEVSCHI, Leonid GORCEAC, Petru GAUGAȘ, Vasile BOTNARIUC**

LCȘ "Fizica Semiconductorilor"

Epitaxial layers of the CdS on InP in the open flowing hydrogen system are obtained. Efficiency of zone method growth from a gas phase is shown at deposition of the homogeneous layers of large area.

Introducere

La obținerea straturilor subțiri de semiconductori, cu aplicarea gazelor de antrenare, substraturile se amplasează în reactor cu planurile suprafețelor de depozitare vertical, oblic sau orizontal față de direcția fluxului. Amplasarea verticală sau oblică a substraturilor permite utilizarea mai efectivă a volumului reactorului, însă, datorită stratificării reactanților în fluxul laminar gazos, ele capătă formă de clin, sunt neomogene după grosime și după alți parametri fizici. De aceea, mai des, substraturile se amplasează orizontal, în reactor se stabilește un gradient de temperatură ce asigură o valoare constantă a suprasaturației reactanților, a vitezei de depozitare. Însă, cu schimbarea temperaturii de depozitare se schimbă și parametrii substraturilor, ele capătă proprietăți fizice diferite, nu sunt omogene. Alt factor, cu influență negativă asupra omogenității, este contaminarea straturilor, amplasate în josul fluxului, de deșeurile reacțiilor chimice dintre mediul gazos și substraturile frontale. Contaminarea este mai pronunțată, îndeosebi, la obținerea structurilor cu heterojuncțiuni atunci când speciile atomice ale straturilor se deosebesc de ale substraturilor. În lucrarea de față se face o încercare de a se depăși factorii negativi nominalizați la obținerea straturilor omogene de CdS.

Sulfura de cadmiu se utilizează la confecționarea fotodiodelor, diodelor luminescente, laserelor, fotorezistențelor, structurilor cu nanoparticule etc. În baza heterojuncțiunii acestui compus cu fosfură de indiu au fost obținute celule solare (CS) cu un randament de ~ 13,5-15% și stabilitate superioară la degradare în medii cu particule ionizante față de CS, confecționate în baza materialelor tradiționale (Si, GaAs). Rezultatele prezentate au fost obținute pentru CS cu suprafețe relativ mici (~ 3 cm²) [1,2]. Pentru o aplicare mai largă a acestui material sunt necesare straturi perfecte cu proprietăți fizice omogene pe suprafețe mai mari. Lucrarea de față are ca obiectiv elaborarea tehnologiei de obținere a straturilor perfecte și omogene de CdS pe suprafețe mari. Straturile au fost obținute pe substraturi de InP.

Prepararea și cercetarea proprietăților fizice ale straturilor CdS

La obținerea straturilor CdS au fost utilizate substraturi de InP cu grosimea de 350 mkm. Suprafețele lor erau lustruite, aveau orientarea planurilor cristaline (111)A sau (100) dezorientate spre planul (110) cu ~ 2.2°. Pentru cercetarea proprietăților fizice ale straturilor CdS se utiliza InP semiizolator (dopat cu Fe). La confecționarea CS, substraturile cu conductibilitatea electrică de tip -p aveau concentrația și mobilitatea purtătorilor de sarcină, respectiv, 10¹⁷ cm⁻³ și 75 cm²/V.s. Substraturile InP, nemijlocit înainte de a fi introduse în reactor, erau degresate, corodate în soluție de 1HCl:6HNO₃:1HClO₄:1CH₃COOH, spălate cu apă deionizată. În calitate de surse se utilizau CdS policristalin – puritatea „pentru semiconductori”, sulf și cadmiu – puritatea 5N. Hidrogenul, purificat cu un filtru de paladiu, se folosea ca gaz de antrenare. Proprietățile electrice ale straturilor au fost studiate prin metoda van der Pauw. Depozitarea se efectua într-un reactor de cuarț cu diametrul de 50 mm. Reactanții se aflau în 3 tuburi separate și se transferau în zonele de evaporare după stabilirea câmpului termic necesar. Temperaturile zonelor respective ale reactorului se stabileau cu încălzitoare electrice. Deșeurile se înlăturau din reactor printr-un sifon cu apă. Presiunea în reactor era cu ~ 50 mm H₂ mai mare decât cea atmosferică. Temperatura sursei cu CdS policristalin era de 860°C. Dacă straturile se obțineau din elemente separate, temperatura sulfului era de 173°C, iar a cadmiului – 460°C [4]. Transferul de masă al elementelor din regiunea surselor în cea de creștere a straturilor se efectua printr-o zonă a reactorului cu temperatura mai ridicată (~ 860°C). Substraturile erau amplasate pe un suport de cuarț aranjat orizontal și coaxial cu reactorul. Evoluția grosimii straturilor CdS la îndepărtarea substraturilor de surse pentru consumul total de hidrogen de 90 și 240 cm³/min e demonstrată în Figura 1. Cu creșterea consumului de hidrogen dependența d(L) își păstrează forma, se deplasează neînsemnat în direcția sursei, la temperaturi mai ridicate. Cu scăderea temperaturii, viteza de creștere se mărește, atingând un maximum, apoi substanțial scade, ca în continuare din nou să

crească neînsemnat. Două maxime demonstrează influența a mai multor factori asupra procesului de creștere a straturilor, schimbarea rolului lor în regiunea minimumului vitezei de creștere. La temperaturi mai ridicate, micșorarea vitezei de creștere se datorează gradului mai înalt de descompunere a fosfurii de indiu și a stratului de CdS nou-format. La scăderea temperaturii, crește suprasaturația vaporilor speciilor reactante de Cd și S, scade gradul de disociație a stratului nou-format. Viteza mare de creștere micșorează substanțial gradul de suprasaturație, mai ales în straturile gazoase laminare învecinate substraturilor, având drept consecință micșorarea bruscă a vitezei de creștere. În continuare, difuzia reactanților din straturile laminare gazoase mai îndepărtate de substraturi ale fluxului, precum și convecția, omogenizează mediul gazos, ridică nivelul supra-saturației în regiunea substraturilor, având drept consecință mărirea vitezei de creștere a straturilor CdS. La un consum mai mare de hidrogen ($\sim 360 \text{ cm}^3/\text{min}$), valoarea vitezei maxime crește, se deplasează la temperaturi mai mari. Crește și viteza de depozitare în regiunea minimumului datorită omogenizării mai intense a mediului gazos.

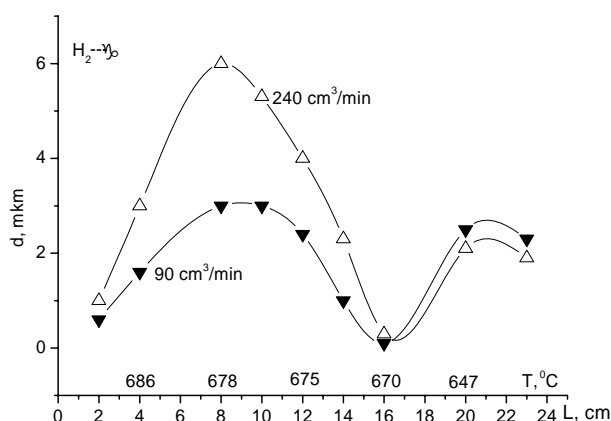


Fig.1. Dependenta grosimii straturilor CdS de locul amplasării substraturilor InP(100) în reactor pentru două valori ale consumului de hidrogen. Durata depozitării – 90 min.

Grosimea straturilor CdS evoluează în funcție de consumul de hidrogen (Q), Figura 2. La consumuri mici, viteza de creștere este neînsemnată, grosimile straturilor la o durată de depozitare de 90 min. nu depășesc 1 mkm. La creșterea consumului de hidrogen în intervalul $50\text{-}120 \text{ cm}^3/\text{min}$ grosimile straturilor se măresc aproape liniar, ceea ce demonstrează că transferul de masă al reactanților din regiunea surselor în regiunea substraturilor este dirijată de fluxul gazos. La consumuri mai mari decât $120 \text{ cm}^3/\text{min}$ grosimile straturilor variază neînsemnat, ceea ce arată ca viteza de depozitare este limitată de presiunile parțiale ale reactanților din regiunea surselor. De menționat că diferența grosimilor straturilor pentru $Q > 120 \text{ cm}^3/\text{min}$ se datorează mai mult locului amplasării substraturilor (epuizării speciilor gazoase ale sulfului și cadmiului la îndepărtarea de surse) decât schimbării neînsemnate a temperaturii.

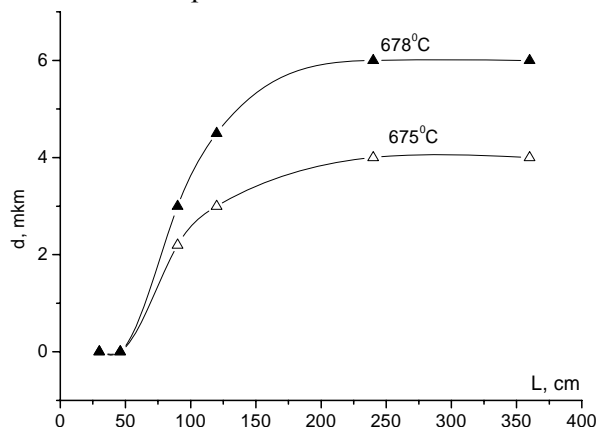


Fig.2. Evoluția grosimii straturilor CdS depuse pe InP(100) în funcție de consumul de hidrogen pentru două temperaturi. Durata depozitării – 90 min.

În funcție de amplasarea substraturilor (L) pe suporter variază substanțial și alte proprietăți fizice ale straturilor CdS. În Figura 3 este prezentat graficul dependenței mobilităților electronilor în straturile CdS în funcție de L. În straturile frontale, unde temperatura de depozitare neînsemnat este mai ridicată, mobilitatea electronilor este maximală. La îndepărtarea substraturilor de surse mobilitatea electronilor în straturile CdS se micșorează substanțial. Înăutățirea proprietăților fizice ale straturilor se datorează contaminării lor de produsele reacțiilor chimice ale mediului reactant cu substraturile frontale de InP, schimbării echilibrului optimal al speciilor gazoase cu sulf și cadmiu. În straturile din josul fluviului nimeresc In, P, alte impurități; ca urmare, componența straturilor devine greu de controlat.

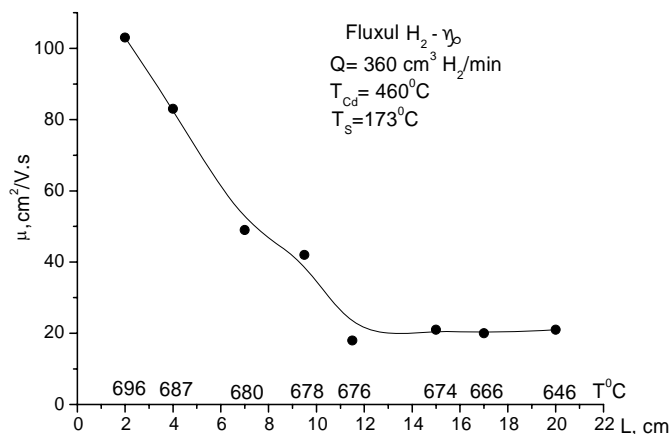


Fig.3. Mobilitatea electronilor în straturile CdS depuse pe InP(100) din surse separate în funcție de poziția substraturilor în reactor.

Cercetările efectuate demonstrează posibilitatea obținerii straturilor perfecte de CdS în flux de hidrogen (din elemente separate sau din compus CdS policristalin). Însă, straturile obținute pe substraturi amplasate pe un suporter orizontal își schimbă substanțial proprietățile fizice în dependență de locul amplasării în reactor și nu sunt omogene. O asemenea amplasare a substraturilor în reactor nu este potrivită și nu poate fi aplicată la obținerea straturilor omogene pe suprafețe mari. În lucrarea de față obținerea straturilor omogene a fost realizată prin metoda zonală de creștere a straturilor din faza gazoasă [3]. Conform acestei metode, la amplasarea substraturilor în reactor se utilizează o casetă confecționată din două piese principale (Fig.4).

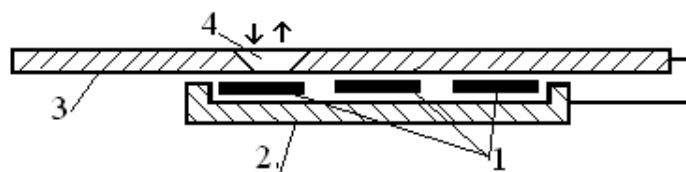


Fig.4. Schema amplasării substraturilor InP în reactor la depozitarea straturilor CdS prin metoda zonală de creștere din fază gazoasă.

Substraturile 1 se amplasează pe suporterul 2. Piesa 3 cu fereastra 4 joacă rolul de ecran. În procesul de încălzire a reactorului substraturile se află în umbra ecranului. În timpul depozitării straturilor, suporterul 2 se deplasează tur-retur în zona ferestrei, unde mediul gazos se aduce în contact cu substraturile. Fereastra se instalează în reactor în regiunea cu condiții optimale de obținere a straturilor. Produsele reacțiilor chimice dintre mediu și substraturi sunt înlăturate din zona de depozitare pe deasupra ecranului și nu pot contamina straturile amplasate în afara ferestrei. În cea mai mare măsură, depozitarea are loc la o temperatură constantă și pentru o valoare constantă a compoziției mediului gazos.

Unele proprietăți fizice ale straturilor CdS, obținute prin metoda zonală, sunt demonstrate în Figurile 5 și 6. Temperatura zonei de depozitare a straturilor era de 660°C. Numărul ciclurilor tur-retur – 80. Viteza de deplasare a suportului era de 20 cm/min. În figuri sunt demonstrate și rezultatele obținute la deplasarea tur-retur a su-

portului cu plachete în absența ecranului cu fereastră (puncte albe). Omogenitatea acestora este mai bună decât la straturile obținute pe plachete amplasate static, însă este cu mult mai inferioară decât a straturilor obținute prin metoda zonală.

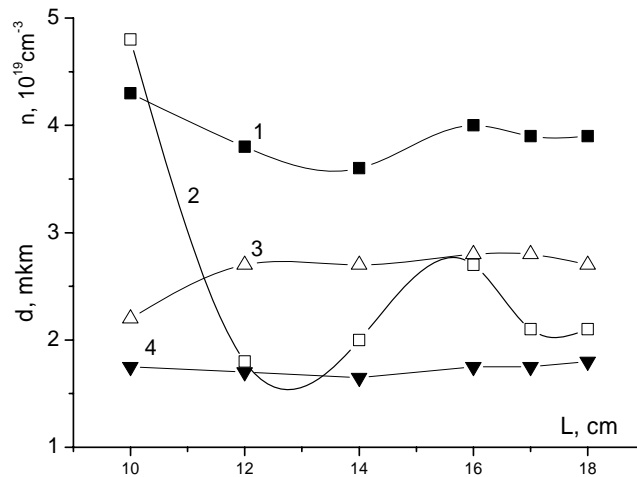


Fig.5. Evaluarea concentrației (la 300K) a electronilor (1,2) în straturile CdS/InP(100), a grosimii straturilor (3,4) cu poziția substraturilor în reactor. Datele obținute prin metoda zonală sunt indicate cu puncte întunecate (1,4).

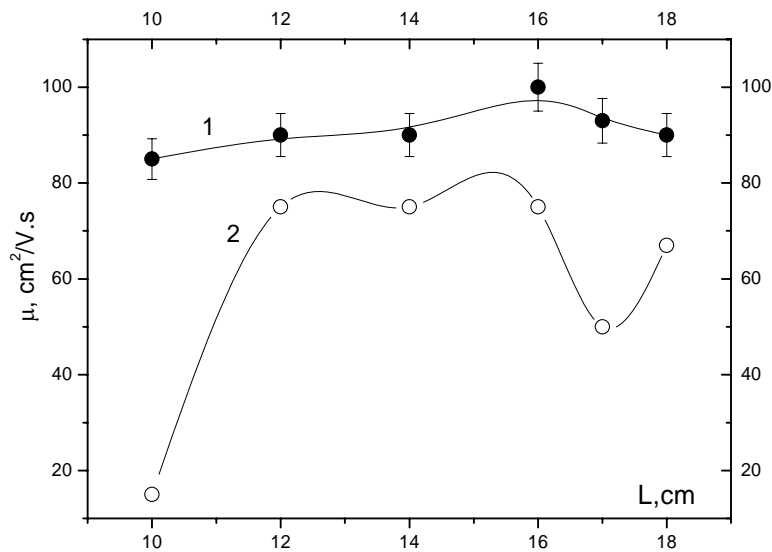


Fig.6. Mobilitatea electronilor (la 300K) în straturile CdS depuse pe InP(100) în funcție de poziția substraturilor în reactor. Datele obținute prin metoda zonală sunt indicate cu puncte întunecate (1).

Morfologia straturilor CdS depuse pe suprafețele InP cu orientarea cristalină (100) și (111) este demonstrată în Figura 7. Straturile obținute pe planul (100) sunt indicate cu dungi segmentate, paralele. În secțiunea transversală acestea au o formă zimțată. Straturile obținute pe planurile (111) sunt omogene, acoperite cu trunchiuri de piramidă cu simetrie hexagonală în planul de creștere. Viteza de creștere a straturilor CdS în planul (0001) este cu mult mai mare decât în direcția [0001], latura la bază este cu mult mai mare decât înălțimea trunchiurilor de piramidă; deci, procesul de depozitare este, în cea mai mare măsură, de modul 2D. Optimizarea condițiilor de depozitare va permite înlăturarea structurii de mozaică a suprafeței straturilor – condiție necesară la obținerea CS cu randament ridicat.

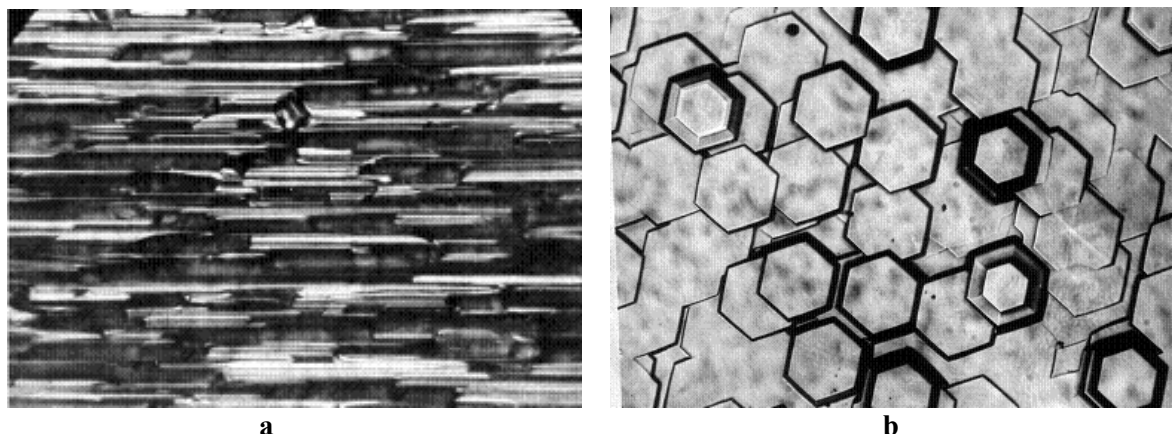


Fig.7. Morfologia straturilor epitaxiale CdS depuse pe substraturi de InP(100) la 686°C (a) și InP(111)A la 675°C (b) la un consum de hidrogen de 120 cm³/min (x100).

Structuri epitaxiale CdS/InP(100) obținute în flux de hidrogen au fost utilizate și la confecționarea celulelor solare. La radiația solară cu intensitatea de 107,6 mW/cm² s-a ajuns la un randament de 7,9%.

Concluzii

Straturile subțiri cu semiconductori, obținute prin metoda transferului de masă al reactanților cu gaze de antrenare pe substraturi amplasate orizontal, de obicei, nu sunt omogene după parametrii fizici. O ameliorare substanțială a omogenității straturilor poate fi obținută prin metoda zonală de depozitare din fază gazoasă, ceea ce se demonstrează la obținerea heterojuncțiunilor CdS/InP, structuri cu aplicație la confecționarea celulelor solare.

Referințe:

1. M.Bettini, K.J.Bachman, E.Buehler, J.L.Shai, S.Wagner. Preparation of CdS/InP solar cells by chemical vapor deposition of CdS // J.Appl. Phys. - 1977. - Vol.48. - No4. - P.1603-1606.
2. M.Bettini, K.J.Bachman, J.L.Shai. CdS/InP and CdS/GaAs heterojunctions by chemical-vapor deposition of CdS // J. Appl. Phys. - 1978. - Vol.49. - No2. - P.865-870.
3. S.Raevski, A.Simashkevich, L.Gorchac, P.Ketrush. CdS layers grown from vapor-gaz by zone method // CAS93 Proceedings. - 1993. - P.345-348(1993).
4. S.Raevski, A.Simashkevich, A.Koval, I.Diaconu, P.Ketrush. Growth of CdS layers on Si from gaseous phase using separate elements // CAS94 Proceedings. - 1994. - Vol.2. - P.651- 654.

Notă: Lucrarea a fost realizată în cadrul Proiectului instituțional 06.408.039F finanțat de către CSȘDT al AȘM.

Prezentat la 02.02.2007