

06;07

Текстурированные пленки CdO, полученные методом фототермического окисления

© Ю.А. Загоруйко, Н.О. Коваленко, О.А. Федоренко,
А.Г. Федоров, П.В. Матейченко

Институт монокристаллов НТК „Институт монокристаллов“ НАН Украины,
Харьков
E-mail: zagoruiko@isc.kharkov.ua

Поступило в Редакцию 3 августа 2006 г.

Методом фототермического окисления получены оксидные пленки CdO на поверхности монокристаллов CdS. Установлено, что пленки имеют текстурированный характер и обладают проводимостью *n*-типа. Электрическое сопротивление таких пленок зависит от интенсивности ультрафиолетового излучения, падающего на окисляемую поверхность. При интенсивностях $(1 \div 1.5) \cdot 10^3 \text{ W/m}^2$ пленки получаются низкоомными, при $(4 \div 5) \cdot 10^3 \text{ W/m}^2$ — высокоомными. Указаны возможности практического применения таких пленок.

PACS: 68.55.Jk

Оксид кадмия (CdO), как и оксид цинка (ZnO), относится к широконзонным полупроводниковым соединениям $A^{II}B^{VI}$ [1], ширина запрещенной зоны CdO составляет $2.3 \div 2.7 \text{ eV}$. Практическое применение тонких пленок CdO перспективно в качестве прозрачных электродов и антиотражающих покрытий в фотоэлектрических преобразователях, солнечных элементах и других оптоэлектронных устройствах [2,3].

Наиболее широко для получения пленок CdO применяется метод магнетронного распыления кадмиевой мишени в смеси с кислородом. При этом другие методы их получения изучены недостаточно. Так, попытки получения пленок CdO методом термического окисления (ТО) кристаллических подложек из CdS предпринимались неоднократно, но к желаемому результату не приводили. Метод фототермического окисления (ФТО) для этих целей ранее вообще не использовался. Заметим, что интерес к таким исследованиям обусловлен разнообразными практическими применениями монокристаллов CdS в акусто- и оптоэлектронике,

которые требуют знания о закономерностях и особенностях окисления этого материала не только в широком интервале температур, но и под влиянием интенсивных оптических облучений.

Как указывают данные термодинамического анализа окисления соединений $A^{IV}B^{VI}$ в атмосфере озона [4,5], существует возможность пассивного окисления кристаллов CdS с образованием на их поверхности окиси кадмия.

Целью данной работы было получение методом фототермического окисления [6,7] тонких пленок CdO и исследование их свойств, которые в отличие от пленок ZnO изучены в значительно меньшей степени.

Термическому и фототермическому окислению подвергали плоскости скола монокристаллов CdS, имеющих низкое удельное сопротивление $\rho = 0.1 \div 0.3 \Omega \cdot \text{см}$. Процессы окисления проводили в интервале температур от 673 до 795 К в воздушной атмосфере при продолжительности отжига от 60 до $7.2 \cdot 10^3$ s. В процессе ФТО образец одновременно с нагревом облучался ультрафиолетовым (UV) излучением. В качестве источников оптического излучения с длинами волн от 0.2 до $0.7 \mu\text{m}$ использовали кварцевые лампы ДРТ-1000 и ДРТ-500. Интенсивность оптического излучения составляла $(1.0 \div 1.5) \cdot 10^3 \text{ W/m}^2$.

При этих режимах получено, что, в отличие от ТО, в результате ФТО на поверхности образцов сульфида кадмия образуются оксидные покрытия. О наличии кислорода на поверхности окисленных образцов свидетельствуют данные электронно-зондового микроанализа (рис. 1).

В отраженном свете на поверхности образцов CdS, подвергнутых ФТО, визуально наблюдаются интерференционные полосы различной окраски, что подтверждает образование оксидных слоев, коэффициент оптического преломления которых отличается от коэффициента оптического преломления материала подложки.

Данные рентгенофазового анализа показали, что в результате ФТО на поверхности подложек из низкоомного монокристалла CdS образуются оксидные покрытия, состоящие из оксида кадмия (рис. 2). Съемка дифрактограмм выполнялась на дифрактометре DRON-2.0 в излучении $\text{CuK}\alpha$ с графитовым монохроматором на первичном пучке. На дифрактограмме виден набор дифракционных максимумов CdO, присутствуют также максимумы от небольшого количества соединения CdSO_3 . Сравнение интенсивностей рефлексов дифрактограмм образцов, окисленных методом ТО (рис. 2, *a*) и ФТО (рис. 2, *b*), показывает, что UV-облучение ускоряет процесс образования оксидного слоя. Причем заметное превы-

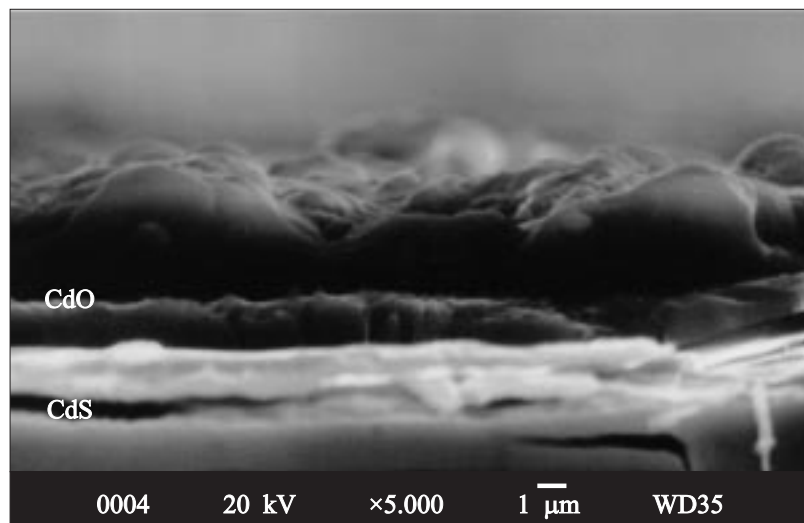


Рис. 1. Фотография оксидного слоя, полученного методом ФТО на поверхности монокристаллического CdS.

шение интенсивности рефлекса CdO (200) над остальными максимумами CdO в случае ФТО говорит о наличии преимущественной ориентации в структуре пленки-текстуры. По-видимому, при ФТО имеет место ускорение процессов окисления полупроводника, а растущий на его поверхности оксидный слой подвержен ориентирующему влиянию матрицы. Пики, полученные на дифрактограммах исследуемых образцов, хорошо согласуются с литературными данными [8], характеризующими кристаллографические параметры CdO.

Полученные на поверхности образцов CdS оксидные покрытия не обладают таким высоким оптическим качеством в видимой части спектра, как, например, пленки ZnO, несмотря на то что поверхности окисляемых образцов сульфида кадмия имели оптическую полировку. Объяснение этому, по-видимому, заключается в следующем. При окислении соединений кадмия (CdS, CdSe) окислы серы и селена должны уноситься в атмосферу, а оставаться должен только оксид кадмия, аналогично тому как это наблюдается в случае окисления ZnS и ZnSe. В соответствии с данными [7] процесс образования ZnO

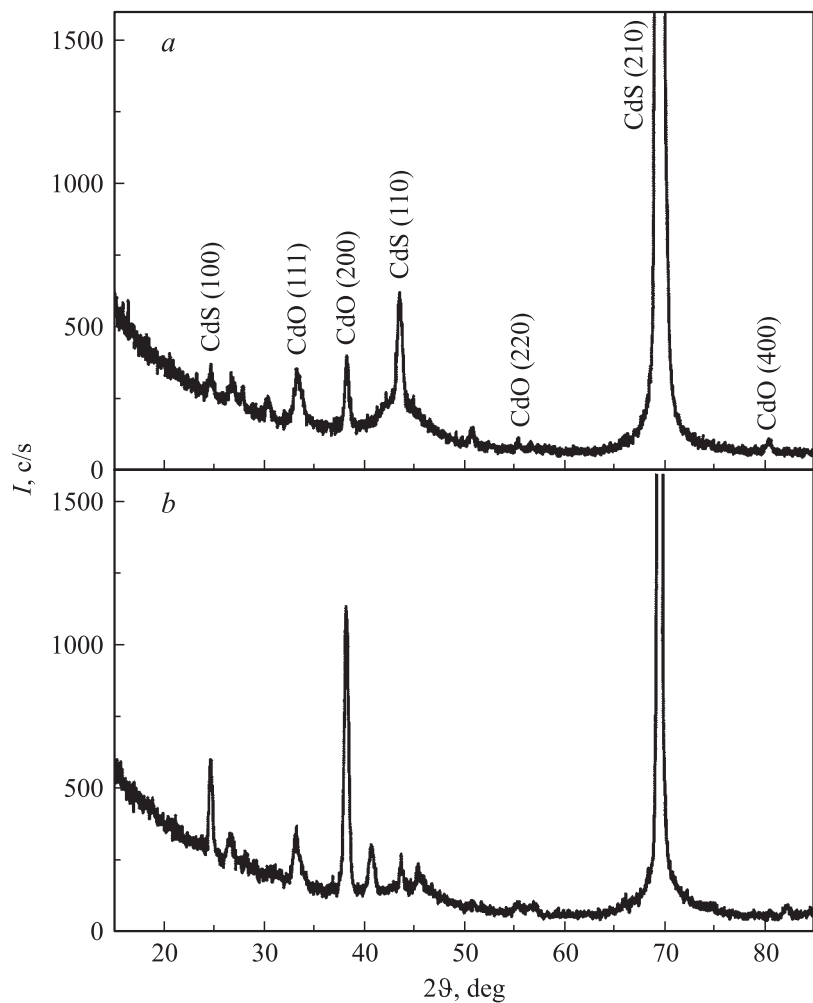


Рис. 2. Дифрактограммы гетероструктур CdO–CdS, полученных методом ТО (a) и ФТО (b).

носит автокаталитический характер, т. е. образовавшиеся зародыши ZnO способствуют собственному разрастанию и покрытию всей поверхности окисляемого кристалла. При этом склонность к автокаталитическим

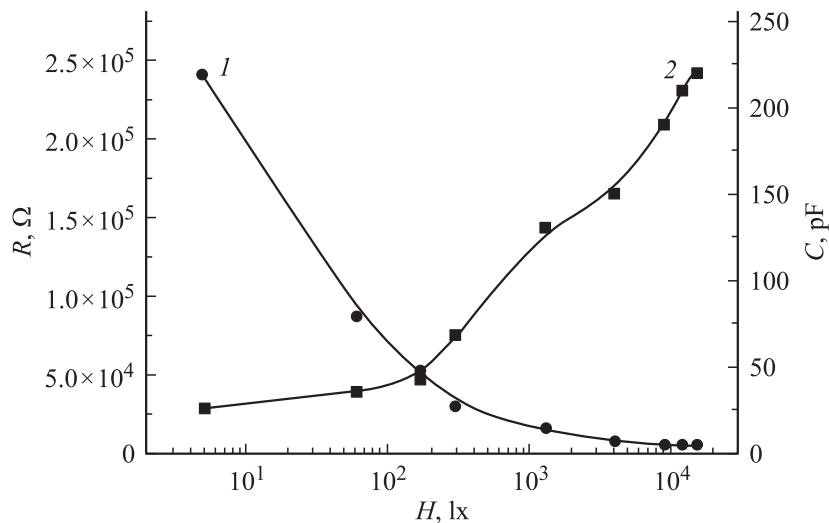


Рис. 3. Зависимость сопротивления R (1) и емкости C (2) гетероструктуры CdO–CdS от освещенности H .

реакциям образования пленок оксида цинка, по-видимому, значительно выше, чем при образовании пленок CdO. В подтверждение этого отметим, что автокаталитический характер протекания реакций с образованием оксидов оценивается по их поверхностной адсорбционной способности [9]. Адсорбционная способность полупроводниковых пленок используется при изготовлении чувствительных элементов газовых сенсоров. В [10–13] приведены данные по газовым сенсорам, изготовленным на основе оксида цинка, но отсутствуют данные о применении с этой целью оксида кадмия.

Установлено, что полученные пленки CdO обладают проводимостью n -типа и низким электрическим сопротивлением. Для повышения электрического сопротивления образцы с пленками оксида кадмия помещали при комнатной температуре на 15 h в 30%-ный раствор перекиси водорода (H_2O_2). После такой обработки электрическое сопротивление пленок CdO резко увеличивалось (поверхностное темновое электросопротивление составляло $1.3 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ при 300 K), а гетероструктура CdS–CdO становилась фоточувствительной: кратность фотоответа превышала 10^5 при освещенности 1000 лк.

Увеличение интенсивности UV-облучения до значений ($4 \cdot 10^3 \div 5 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2$ при ФТО низкоомных монокристаллических CdS-подложек приводит к образованию на их поверхности высокоомных фоточувствительных пленок CdO. На рис. 3 приведены измеренные на частоте 1 kHz зависимости сопротивления и емкости гетероструктуры CdS—CdO от освещенности.

Зависимость электрических параметров пленок CdO, полученных при различных уровнях UV-облучения, по нашему мнению, можно объяснить тем, что высокие уровни UV-облучения приводят к уменьшению количества вакансий кислорода в образующейся пленке. Заметим, что недостаток кислорода приводит к возникновению дефектов донорного типа (межузельный кадмий и вакансии кислорода), что и проявляется в низкой величине удельного сопротивления пленки CdO.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности формирования CdO-покрытий методом фототермического окисления кристаллических образцов CdS. Такие покрытия могут обладать, в зависимости от степени легирования, проводящими или диэлектрическими свойствами, что представляет интерес для получения как оптически прозрачных электродов, так и диэлектрических оксидных слоев акусто- и опто-электронных устройств [14], выполненных в интегральном исполнении. В дальнейшем представляет интерес исследовать электрические, оптические, люминесцентные, фотоэлектрические и другие свойства пленок CdO в зависимости от их стехиометрического состава и уровня легирования изовалентными и электрически активными примесями.

Список литературы

- [1] Шоу Д. Атомная диффузия в полупроводниках / Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 684 с. (Atomic Diffusion in Semiconductors / Ed. by D. Shaw. London, New York: Plenum Press, 1973).
- [2] Баранов А.М., Малов Ю.А., Терешин С.А., Вальднер В.О. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23 (20). С. 70–74.
- [3] Баранов А.М., Малов Ю.А., Терешин С.А. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23 (21). С. 1–6.
- [4] Загоруйко Ю.А., Пузиков В.М., Федоренко О.А., Коваленко Н.О. Модификация физических свойств полупроводников $A^{II}B^{VI}$. Харьков: Институт монокристаллов, 2005. 355 с.
- [5] Zagoruiiko Yu.A., Kovalenko N.O., Nesterenko Yu.A., Fedorenko O.A. // Functional Materials. 2002. V. 9. N 1. P. 148–150.

- [6] Загоруйко Ю.А., Росторгуева В.Ю. Фотостимулированное окисление монокристаллического селенида цинка / Синтез и исследование оптических материалов. Харьков: Сб.ВНИИМ, 1987. № 19. С. 34–37.
- [7] Zagoruiko Yu.A., Fedorenko O.A., Kovalenko N.O., Mateichenko P.V. // Semiconductor Physics, Quantum & Optoelectronics. 2000. V. 3. N 2. P. 247–250.
- [8] 1996 JCPDS — International Centre for Diffraction Data.
- [9] Третьяков В.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
- [10] Kiss G., Pinter Z., Perczel I.V., Sassi Z., Reti F. // Thin Solid Films. 2001. V. 391. P. 216–223.
- [11] Paraguay D.E., Miki-Yoshida M., Morales J., Solis J., Estrada L.W. // Thin Solid Films. 2000. V. 373. P. 137–140.
- [12] Miyata T., Hikosaka T., Minami T. // Surface and Coatings Technology. 2000. V. 126. P. 219–224.
- [13] Weigenrieder K.S., Miller J. // Thin Solid Films. 1997. V. 300. N 1–2. P. 30–41.
- [14] Загоруйко Ю.А., Федоренко О.А. // Функциональные материалы. 1994. Т. 1. № 2. С. 126–128.