

©1995

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРНЫХ ДИСЛОКАЦИЙ В СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ МЕТОДАМИ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И DLTS

О. Ф. Вывенко, А. А. Истратов

Научно-исследовательский институт физики
при Санкт-Петербургском государственном университете, Петродворец
Поступила в Редакцию 29 июля 1994 г.

На некоторой глубине от индентированных базисных поверхностей сульфида кадмия обнаружены катодолюминесцентные контрасты криволинейных дислокаций, лежащих параллельно поверхности, которые однозначно интерпретируются как изображения α - и β -дислокаций. Методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) обнаружена корреляция между дислокационной структурой под контактом и формой спектра глубоких уровней. Показано, что только β -дислокации сопровождаются появлением дополнительного уровня в верхней половине запрещенной зоны. Индентирование базисной поверхности и последующее стравливание поверхностного слоя, близкого к глубине проникновения индентора в образец, может использоваться для раздельного исследования свойств α - и β -дислокаций в кристаллах со структурой вюрцита.

В бинарных полупроводниках A_3B_5 и A_2B_6 со структурой сфалерита и вюрцита имеется два сорта 60° дислокаций, ядра которых состоят из атомов только металла или только металлоида. Их обычно обозначают как α - и β -дислокации. При этом подразумевается, что их движение может осуществляться либо в узких, либо в широких межслойных промежутках, и говорят соответственно о дислокациях скользящего набора (glide set) и перетасованного набора (shuffle set). Результаты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют в пользу принадлежности дислокаций в полупроводниках к скользящему набору (см., например, обзор [1]). В этом случае α - и β -дислокации состоят соответственно из атомов металлоида (B) или металла (A) и обозначаются иначе: как $B(g)$ и $A(g)$.

К настоящему времени для многих материалов получены данные о заметном различии в подвижности двух типов полярных дислокаций [2] и в величине переносимого ими в процессе движения заряда [1]. Качественное различие спектра электронных состояний двух типов полярных дислокаций предсказывают теоретические расчеты [3]: для α -дислокаций скользящего набора ожидаются состояния в нижней, в то время как для β -дислокаций в верхней половине запрещенной зоны полупроводника. Вместе с тем надежных экспериментальных данных о спектре электронных состояний полярных дислокаций имеется

мало. Основная проблема, которая возникает при подобных исследованиях — это нахождение метода пространственного разделения двух типов дислокаций. В кристаллах со структурой сфалерита пространственное разделение α - и β -дислокаций может быть достигнуто микроиндентированием поверхностей типа (001), поскольку два типа полярных дислокаций разбегаются от центра индентирования во взаимно перпендикулярных направлениях [4]. Этот метод в сочетании с измерениями нестационарной емкостной спектроскопии (DLTS) был применен для исследований спектров глубоких уровней α - и β -дислокаций в фосфиде индия [5,6] и теллуриде кадмия [7]. Для кристаллов вюрцита сведений о спектре электронных состояний полярных дислокаций не имеется, а использование метода [5] невозможно, так как при индентировании призматических поверхностей кристаллов структуры вюрцита в силу единственности полярного направления полярные дислокации движутся всегда в параллельных плоскостях и каждый луч дислокационной розетки содержит как α -, так и β -дислокации [1].

Ранее считалось [8–10], что при индентировании базисных поверхностей кристаллов со структурой вюрцита распространяющиеся от центра индентирования дислокации скользят только в призматических плоскостях. В настоящей работе при исследованиях методом катодolumинесценции (КЛ) в CdS мы обнаружили, что в действительности на некоторой глубине от индентируемой поверхности (0001) имеет место скольжение базисных полярных дислокаций. Мы также обнаружили закономерные изменения спектров DLTS на идентифицированных серной и кадмиевой поверхностях при послойном травлении, которые свидетельствуют о различии спектров глубоких уровней для α - и β -дислокаций.

1. Образцы для исследования и методы измерений

Плоскопараллельные пластинки толщиной 1–2 мм с большими поверхностями (0001) вырезались из монокристаллов сульфида кадмия с малой плоскостью малоугловых границ. После механической шлифовки и полировки образцы протравливались в полирующем травителе. Для получения блестящей кадмиевой поверхности (0001) Cd использовался травитель состава $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KCrO}_3$, для получения серной (0001) $\text{S} - \text{HCl} + \text{CrO}_3$. Абсолютная полярность была определена из сравнения с результатами травления в смеси азотной и уксусной кислот, которая согласно [11,12], дает блестящую кадмиевую поверхность.

Введение дислокаций осуществлялось при температуре 80° С путем нанесения уколов коническим индентором с нагрузкой 50 г. В области образца размером 2×2 мм наносилось около 200 равномерно распределенных уколов. Затем путем химического травления производилось снятие поверхностного слоя толщиной 10 μm , которая контролировалась стрелочным индикатором с точностью 2 μm . Далее процедура повторялась: выполнялось индентирование другой области контакта и снова снимался поверхностный слой. После этого в вакууме через маску напылялись золотые Шоттки-контакты диаметром 0.5 мм.

При этом под каждым контактом, попавшим на индентированные области, оказывалось 4–5 дислокационных розеток. После напыления

под один из контактов, попавший на неидентифицированную область, вводились дислокации путем нанесения нескольких уколов по периметру контакта.

Омические контакты наносились на тыльную поверхность образцов наплавлением индия. Качество Шоттки-диодов проверялось снятием вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик. Концентрация носителей, определенная из вольт-фарадных характеристик, составляла в исходных образцах $(2-3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Исследования структуры дислокаций, распространяющихся от места укола индентора, были проведены методом катодолюминесценции в сканирующем электронном микроскопе «Cambridge Stereoscan-360» Геттингенского университета (Германия) при комнатной температуре. Для последующего сопоставления структуры дислокаций вблизи поверхности образца со спектрами DLTS использовались снимки, полученные при ускоряющем напряжении 10 kV. При таком напряжении глубина проникновения электронного луча в CdS составляет около 1 μm , что в использованных образцах соответствует толщине обедненной области Шоттки-диода при напряжении обратного смещения 3 V.

Измерения спектров DLTS производились на автоматизированном спектрометре [13]. Сигнал релаксации емкости накапливался в памяти компьютера и обрабатывался с помощью весовой функции синхронного усилителя (lock-in) с относительным временем задержки 0.063, которое обеспечивает наилучшее разрешение без заметной потери чувствительности [14].

2. Результаты катодолюминесцентных исследований структуры дислокационных розеток

После индентирования как кадмиевой, так и серной поверхности вблизи укола образовывалась шестилепестковая розетка. Общая морфология розеток соответствовала получаемой методом избирательно-го травления [8,9], катодолюминесценции [10] и ожидаемой из геометрических соображений при скольжении дислокаций в призматических плоскостях скольжения структуры вюрцита. Катодолюминесцентное изображение одного из лучей розетки на серной поверхности приведено на рис. 1, а. Периферийные участки лучей розетки состоят из темных точечных контрастов, которые из геометрических соображений мы относим к выходам на поверхность перпендикулярных ей краевых призматических дислокаций. Характерной особенностью распределения выходов дислокаций на непосредственно индентированной поверхности является то, что каждый луч розетки состоит из двух половин, симметричных относительно оси в направлении его распространения, которые разделены бездислокационной полосой, отчетливо видимой на рис. 1, а.

Вблизи укола индентора при большем, чем на рис. 1, а, увеличении наблюдались также прямолинейные темные контрасты. Линии такой ориентации в тех же образцах при низкой температуре интенсивно люминесцировали [15], что, согласно выводам работ [16,17], есть свойство винтовых дислокаций.

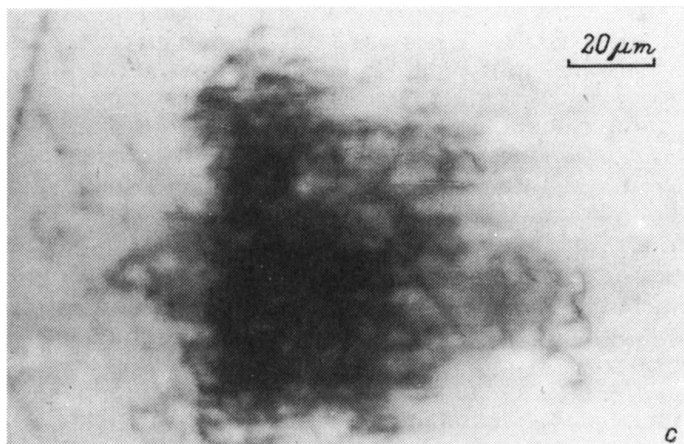
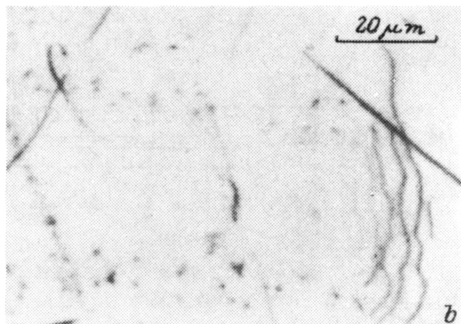
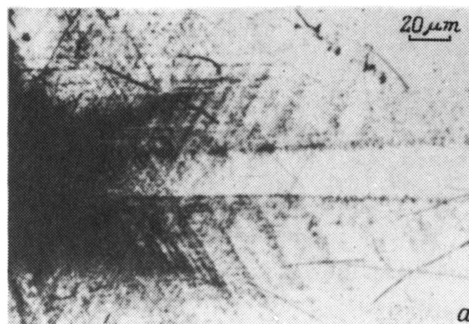


Рис. 1. Католюминесцентное изображение дислокационной структуры вблизи места укола индентора на поверхности (0001) S монокристалла сульфида кадмия по мере стравливания поверхностного слоя до стравливания (а) после снятия слоя толщиной порядка половины глубины проникновения индентора (около 10 μm) (b), порядка глубины проникновения индентора (20 μm) (c). Измерения проводились при ускоряющем напряжении 10 kV.

После снятия поверхностного слоя толщиной порядка половины глубины проникновения индентора в образец (около 10 μm) число точечных контрастов уменьшалось, а вместо них появлялись криволинейные (рис. 1, b), которые однозначно относятся к дислокациям, скользящим в базисных плоскостях. Радиус области вокруг индентора, в которой наблюдались линейчатые контрасты винтовых дислокаций, возрастал по сравнению с исходной поверхностью. По мере удаления поверхностного слоя криволинейные контрасты наблюдались вначале преимущественно на концах лучей розетки, а затем — вдоль всей их длины. На глубине, соответствующей примерно глубине проникновения индентора в образец, криволинейные контрасты доминировали (рис. 1, c).

Аналогичные закономерности изменения вида католюминесцентных контрастов по мере удаления поверхностного слоя были зарегистрированы также на кадмиевой поверхности (0001) Cd. Более подробный отчет о результатах католюминесцентных исследований дислокационной структуры и сделанном на их основе анализе механизмов движения α - и β -дислокаций будет дан в отдельной работе.

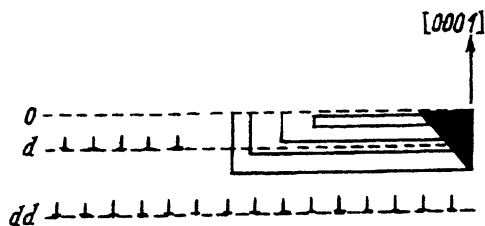


Рис. 2. Схематическое изображение дислокационной структуры около укола индентора на поверхности (0001) в проекции на плоскость (10\bar{1}0).

Независимо от типа поверхности скольжение дислокаций должно одинаковым образом обеспечивать перенос материала от центра индентирования, причем область переносимого лучом розетки материала должна быть сжатой по сравнению с остальной его частью. Поэтому для каждой из двух ориентаций индентируемых базисных поверхностей (0001) Cd или (000\bar{1}) S от центра индентирования к краям розетки могут распространяться дислокации только одного из двух полярных типов: базисные дислокации, образующиеся при укалывании (000\bar{1}) S, должны быть α - (S(g))-типа, при укалывании (0001) Cd- β -(Cd(g))-типа. Таким образом, КЛ-контрасты на рис. 1, с соответствием α -дислокациям.

Регистрация дислокаций базисной системы скольжения при уколе поверхности типа (0001) позволяет дополнить предложенную нами ранее в работе [18] упрощенную модель дислокационной структуры вблизи места укола индентора. Уточненная модель приведена в виде схемы на рис. 2. Для того чтобы не загромождать рисунок, базисные дислокации, обозначенные \perp , показаны пространственно разделенными от краевых и винтовых дислокаций призматического скольжения, которые обозначены жирными вертикальными линиями и более тонкими горизонтальными линиями соответственно.

Для интерпретации результатов следующего раздела важно отметить, что глубина, на которой базисные дислокации составляют подавляющее большинство, по данным катодолюминесцентных исследований настоящей работы для разных уколов несколько отличается. Поэтому в измерениях DLTS, в которых измеряемый сигнал суммируется из вкладов нескольких дислокационных розеток, добиться получения под контактом только базисных дислокаций не удастся.

3. Результаты исследований методом DLTS

DLTS-спектр исходных недеформированных образцов состоял только из одного максимума, обозначенного на рисунках как M1. Амплитуда этого максимума слабо изменялась от контакта к контакту, что свидетельствовало о равномерном распределении соответствующих M1 дефектов в объеме образца. Этот максимум был использован в дальнейшем как репер для сопоставления спектров.

Серия спектров, полученных на индентированной серной поверхности по мере удаления поверхностного слоя, показана на рис. 3. Самый верхний спектр, обозначенный цифрой 1, был получен при индентировании образца вблизи предварительно напыленного Шоттки-контакта, спектры 2 и 3 получены после снятия поверхностного слоя толщиной около 10 и 20 μm соответственно. На фоне общего подъема сигнала с ростом температуры в приведенных спектрах выделяются максимумы

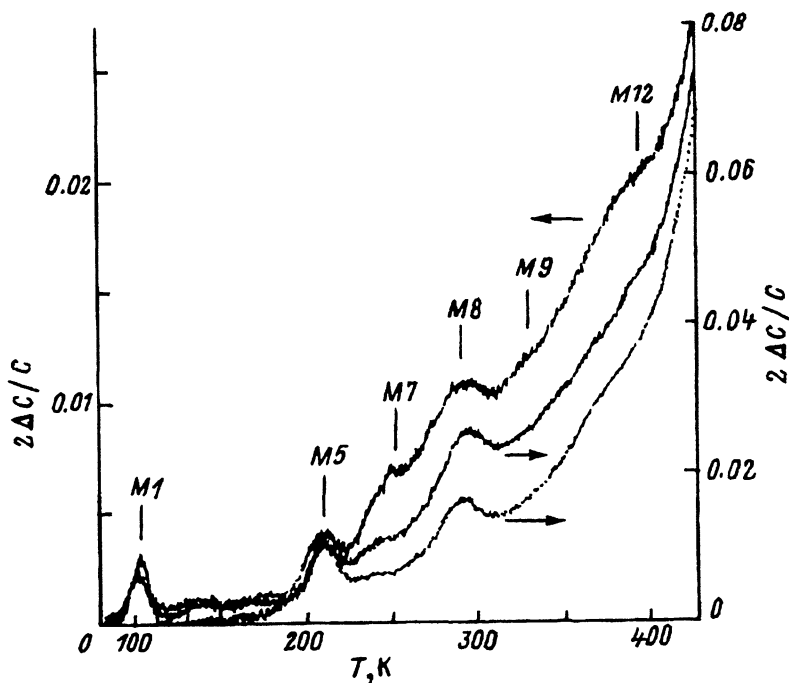


Рис. 3. Спектры DLTS, полученные на поверхности (0001) S непосредственно после индентирования (1), после снятия поверхностного слоя толщиной $d = 10$ (2) и $dd = 20 \mu\text{m}$ (3).
 $f_{\text{lock-in}} = 7.6 \text{ Hz}$, $t_p = 10 \text{ ms}$, $U_{\text{bias}} = 3 \text{ V}$, $U_p = 2.8 \text{ V}$.

M5, M7, M8, а также обозначенные как M9 и M12 небольшие наплывы около 330 и 390 К соответственно. Как видно из рис. 3, эффект стравливания поверхностного слоя сводится к уменьшению сигнала в области температур 220–430 К, к уменьшению амплитуды максимума M7 и наплыва M12. Величина сигнала в точке максимума M5, который складывается из собственно M5 и вклада соседних максимумов, а также амплитуда максимума M8 на фоне общего подъема DLTS-сигнала и высокотемпературного максимума, обусловливающего подъем в области температур 400–430 К, заметно не изменяются по отношению к реперному сигналу M1.

Изменение вида спектров при стравливании индентированной кадмиевой поверхности показаны на рис. 4. Изменение амплитуд максимумов M5, M7, M8, M9 подчиняется тем же закономерностям, что и на серной поверхности. Вместе с тем по мере углубления в образец значительно увеличивается сигнал в области температур 350–400 К.

Главное отличие между спектрами на двух полярных поверхностях проявляется в поведении максимума M12: он наиболее ярко выражен на индентированной кадмиевой поверхности после удаления поверхностного слоя около $20 \mu\text{m}$, но практически отсутствует на непосредственно индентированной поверхности, что, согласно выводам предыдущего раздела, позволяет связать его с β -дислокациями.

Поведение остальных особенностей в спектрах DLTS при послойном стравливании как серной, так и кадмиевой поверхностей согласуется с

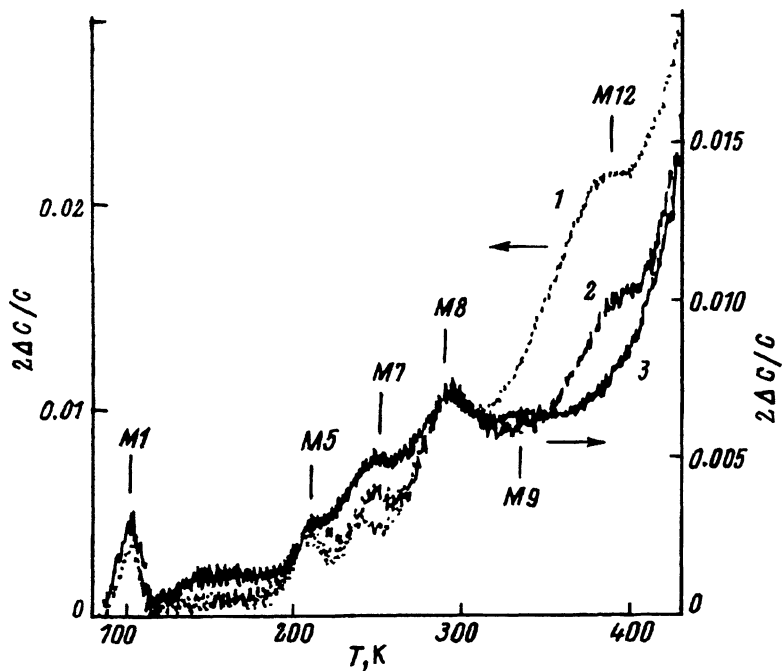


Рис. 4. Спектры DLTS, полученные на поверхности (0001) Cd непосредственно после индентирования (1), после снятия поверхностного слоя толщиной $d = 10$ (2) и $dd = 20 \mu\text{m}$ (3).

$f_{\text{lock-in}} = 7.6 \text{ Hz}$, $t_p = 10 \text{ ms}$, $U_{\text{bias}} = 3 \text{ V}$, $U_p = 2.8 \text{ V}$.

сообщением ранее [18] и подтверждает сделанную там интерпретацию. Так, уменьшение величины сигнала релаксации емкости вглубь образца в области максимума M7 (в [18] — D3) и шириной полосы 220–400 K, включая максимум M9 (в [18] — D6), соответствует ожидаемому из модели рис. 2 для центров, связанных с краевыми призматическими дислокациями. На кадмиевой поверхности абсолютного уменьшения сигнала в области максимума M9 отчетливо зарегистрировать не удастся в связи с одновременным увеличением сигнала в этой области за счет низкотемпературного крыла максимума M12. Оба максимума M5 и M8 были отнесены нами в [18] к винтовым дислокациям. Однако недавно [19] мы обнаружили, что только M5 значительно уменьшается при выходе на поверхность винтовых дислокаций в процессе низкотемпературного отжига. Отсюда следует, что только центр M5 сопровождается винтовыми дислокациями, а центр M8, амплитуда которого слабо изменяется вглубь образца, следует приписать следам в призматических плоскостях скольжения, оставляемых движущимися дислокациями. Явление образования электрически активных дефектов в следах движения дислокаций хорошо известно для кремния [20]. Такие дефекты образуются в результате взаимодействия движущейся дислокации с остаточными примесями.

Появление небольшого сигнала на серной стороне в области максимума M12, который сопутствует β -дислокациям, в настоящее время однозначно объяснить не удастся. Он может либо происходить от

Параметры глубоких центров, определенные из графика Аррениуса по температурному смещению положения максимума в спектре в разных окнах скоростей DLTS

Центр	Энергия активации	Сечение захвата
	E_a, eV	
M1	0.29 ± 0.015	$3 \cdot 10^{-14}$
M5	0.40 ± 0.01	$5 \cdot 10^{-15}$
M7	0.63 ± 0.06	$4 \cdot 10^{-13}$
M8	0.66 ± 0.06	$2 \cdot 10^{-13}$
M9	0.72 ± 0.05	$2 \cdot 10^{-13}$
M12	0.93 ± 0.05	$5 \cdot 10^{-14}$

другого независимого центра с близкими термоэмиссионными параметрами, сопутствующего призматическим дислокациям, либо являться свидетельством генерации β -дислокаций при индентировании серной поверхности.

Термоэмиссионные параметры центров, соответствующих описанным выше DLTS-максимумам, собраны в таблице. Более полные данные о параметрах глубоких центров в пластически деформированном сульфиде кадмия, а также анализ возможных погрешностей, содержащихся в приведенных значениях, даны в нашей последней работе [21].

В настоящей работе мы впервые зарегистрировали дислокации базисного скольжения, возникающие при индентировании базисных поверхностей монокристалла сульфида кадмия. Этот факт позволяет связать полярность микротвердости и различия морфологии дислокационных розеток на двух типах полярных поверхностей кристаллов со структурой вюрцита с различием в динамических свойствах α - и β -дислокаций.

Мы также обнаружили закономерные изменения вида спектров глубоких уровней, полученных на серной и кадмиевой поверхностях индентированного сульфида кадмия при послыжном стравливании, которые хорошо коррелируют с данными катодолюминесцентных исследований дислокационной структуры этих же образцов. Анализируя полученные результаты, мы провели идентификацию особенностей в DLTS-спектрах и показали, что из двух типов базисных полярных дислокаций только β -дислокации сопровождаются появлением нового уровня в верхней половине запрещенной зоны, что согласуется с предсказаниями теории [3].

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что индентирование базисных поверхностей с дальнейшим последовательным стравливанием поверхностного слоя может быть использовано для раздельного исследования свойств α - и β -дислокаций в кристаллах со структурой вюрцита.

В заключение авторы благодарят Л. Панепинто за помощь в проведении катодолюминесцентных исследований, проф. В. Шрётера за стимулирующие дискуссии и всестороннюю помощь, а также правительство земли Нижняя Саксония за финансирование пребывания О.Ф. Вывенко в Германии.

Работа частично поддержана Конкурсным центром фундаментального естествознания Госкомитета России по высшему образованию.

Список литературы

- [1] Osip'yan Yu.A., Petrenko V.F., Zaretskii A.V., Whitworth R.W. // *Adv. Phys.* 1986. V. 35. P. 115.
- [2] Судзуки Т., Ёсинага Х., Такеути С. Динамика дислокаций и пластичность. М.: Мир, 1989. 294 с.
- [3] Тайхлер Х., Грёлих М. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1987. Т. 51. С. 657.
- [4] Warren P.D., Pirouz P., Roberts S.G. // *Phil. Mag. A.* 1984. V. 50. P. L23.
- [5] Zozime A., Schröter W. // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. P. 1326.
- [6] Hanke I., Schröter W., Zozime A. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1993. V. 137. P. 591.
- [7] Hümmelgen I.A., Schröter W. // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62. P. 2703.
- [8] Осипьян Ю.А., Смирнова И.С., Струкова Г.К. // *Физика и химия обраб. материалов.* 1974. С. 145.
- [9] Осипьян Ю.А., Петренко В.Ф. Дислокации в соединениях A_2B_6 // *Физика соединений A_2B_6* . М.: Наука, 1986. 320 с.
- [10] Осипьян Ю.А., Негрий В.Д., Бульенков Н.А. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1987. Т. 51. С. 1458.
- [11] Warekois E.P., Lavine M.S., Mariano A.N., Gatoc H.C. // *J. Appl. Phys.* 1962. V. 33. P. 690.
- [12] Warekois E.P., Lavine M.S., Mariano A.N., Gatoc H.C. // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37. P. 2203.
- [13] Базлов Н.В., Вывенко О.Ф., Истратов А.А. // *ПТЭ.* 1990. С. 159.
- [14] Вывенко О.Ф., Истратов А.А. // *ФТП.* 1992. Т. 26. С. 1693.
- [15] Vyvenko O.F., Zozime A., Schröter W. // *Mater. Sci. Ing.* 1994. To be published (Proc. Int. Workshop BLADS'93).
- [16] Negrii V.D., Osip'yan Yu.A., Lomak N.V. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1991. V. 126. P. 49.
- [17] Negrii V.D. // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. P. 7008.
- [18] Vyvenko O.F., Istratov A.A. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1993. V. 138. P. 715.
- [19] Вывенко О.Ф., Истратов А.А. // *ФТТ.* 1994. Т. 36. В печати.
- [20] Bondarenko I.E., Blumtritt H., Heidenreich J., Kazmurik U.V., Yakimov E.P. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1986. V. 29. P. 173.
- [21] Истратов А.А., Вывенко О.Ф. // *ФТП.* 1994. Т. 28. В печати.