

13,03

Эпитаксиальный рост пленок сульфида кадмия на кремнии

© В.В. Антипов^{1,2}, С.А. Кукушкин^{1,3}, А.В. Осипов^{1,3}

¹Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

(Поступила в Редакцию 17 июня 2015 г.)

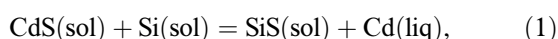
В окончательной редакции 3 августа 2015 г.)

Впервые выращен эпитаксиальный слой сульфида кадмия толщиной 300 нм на кремнии. Для этой цели использовался метод испарения и конденсации в квазизамкнутом объеме. Температура подложки составляла 650°C, время роста 4 с. Для того чтобы избежать химической реакции между кремнием и сульфидом кадмия (константа реакции при данной температуре $\sim 10^3$), а также для стравливания кремния серой, на поверхности кремния предварительно методом замещения атомов синтезирован высококачественный буферный слой карбида кремния толщиной ~ 100 нм. Эллипсометрический, рамановский, электронографический и микроэлементный анализ показал высокое структурное совершенство слоя CdS и отсутствие поликристаллической фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-01102).

1. Введение

Сульфид кадмия (CdS) является классическим прямо-зонным полупроводником A^2B^6 (ширина зоны 2.42 eV), и интерес к нему проявляется уже долгое время [1,2]. В последние годы этот интерес заметно возрос благодаря возможному применению CdS в микроэлектронике и оптоэлектронике, в частности в светодиодах, лазерах, фотоэлектрических преобразователях, солнечных элементах, элементах памяти и т.д. [3–7]. Для этих целей очень часто необходимо выращивать эпитаксиальные пленки CdS на проводящей или полупроводниковой подложке. Тем не менее наиболее качественные эпитаксиальные слои CdS были получены на слюде [1,7], наиболее существенный вклад в данное направление внес И.П. Калинин с сотрудниками [1]. Однако пленки CdS на слюде неприемлемы для большинства современных приложений, поэтому предпринимается довольно много попыток вырастить эпитаксиальные слои CdS на кремнии, что связано с развитыми технологиями его получения, обработки и использования [2,4,5,8]. Здесь необходимо подчеркнуть, что одной из ключевых проблем при получении и практическом использовании полупроводников A^2B^6 является их высокая реакционная способность по отношению к кремнию (и не только к кремнию). В частности, при соприкосновении твердых CdS и Si происходит химическая реакция



а также ряд других реакций. Это означает, что при попытке вырастить CdS непосредственно на Si на границе раздела между ними образуется сульфид кремния,

который препятствует когерентному сопряжению решеток Cd и Si. Кроме того, сера, участвующая в росте CdS, сама вступает в реакцию с Si, стравливая его. Еще одна проблема состоит в том, что слишком большая разница в параметрах решеток вюрцитного CdS и кубического Si ($a_{\text{CdS}} = 0.416$ нм, $a_{\text{Si}} = 0.543$ нм) не позволяет получать высококачественные эпитаксиальные слои [2,8]. В настоящей работе предлагается принципиально новый способ получения полупроводников A^2B^6 на Si. Для того чтобы избежать химической реакции на границе раздела, на Si сначала необходимо вырастить эпитаксиальный буферный слой кубического карбида кремния 3C-SiC ($a_{\text{SiC}} = 0.436$ нм) и лишь затем осаждать CdS, используя приемлемую разность в параметрах решеток вюрцитного CdS и кубического 3C-SiC ($\sim 4.5\%$). Расчеты показывают, что при температуре 900 К константа реакции (1) равна 10^3 , тогда как константа наиболее вероятной реакции с участием карбида кремния

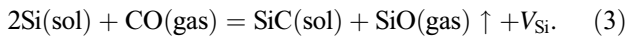


равна 10^{-22} , т.е. CdS и SiC друг с другом не реагируют. Эпитаксиальный слой SiC на Si предлагается выращивать методом химического замещения атомов, что позволяет получить низкодефектный эпитаксиальный слой SiC на Si, несмотря на разницу в параметрах решеток [9–11].

2. Методика эксперимента

Эпитаксиальный слой 3C-SiC выращивался на Si(111) марки КДБ-10 методом химического замещения атомов [10]. Для этого использовалась топохимическая

реакция между монокристаллической подложкой Si и газообразным монооксидом углерода CO



Продуктами этой топохимической реакции являются монокристаллический карбид кремния SiC и газообразный монооксид кремния SiO. Еще одним важнейшим продуктом реакции (3) являются вакансии V_{Si} в исходной кристаллической решетке Si, так как газ SiO выводит часть атомов Si из зоны реакции. Рождение кремниевой вакансии всегда сопровождается образованием атома углерода в межузельной позиции решетки Si, так как молекула CO отдает атом кислорода кремнию. Иными словами, данные точечные дилатационные дефекты всегда образуются парами. В работах [9,10] было показано, что сильнейшее притяжение между ними, вызванное кубической симметрией решетки кремния, приводит к образованию устойчивых пар этих дефектов, которые мы называем дилатационными диполями по аналогии с электрическими диполями. Ансамбль дилатационных диполей обеспечивает практически полную релаксацию упругих напряжений, вызванную несоответствием решеток Si и SiC [9,11]. Именно этот факт принципиально отличает SiC, выращенный на Si за счет топохимической реакции (3), от SiC, выращенного на Si, например, методом химического осаждения из пара (CVD) или методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МБЕ). Иными словами, именно дилатационные диполи и позволяют в конечном счете вырастить эпитаксиальную пленку CdS на Si. По существу, кремний, насыщенный дилатационными диполями, представляет собой промежуточное состояние в реакции (3) [12].

Топохимическая реакция (3) протекала в вакуумной печи при температуре $T = 1250^\circ\text{C}$ и давлении $p_{\text{CO}} = 2 \text{ Torr}$ в течение 15 min. При этом образовывалась эпитаксиальная пленка 3C-SiC толщиной примерно 100 nm. Под пленкой SiC в объеме Si происходит образование пустот и полостей, вызванное эволюцией ансамбля дилатационных диполей и просто кремниевых вакансий [11]. На качество SiC они не влияют.

Затем на полученные темплейты Si с буферным слоем SiC методом испарения и конденсации в квазизамкнутом объеме [1] осаждались пленки CdS. Температура испарителя составляла 720°C , а температура подложки — 650°C . Источником служил порошок CdS, в качестве подложек использовались не только темплейты SiC/Si, но и монокристаллический Si и искусственная слюда фторфлогопит, которая традиционно считается одной из лучших подложек для роста CdS. С помощью манипулятора испаритель соединялся с ростовым подложкодержателем на время синтеза, которое составляло 4 s. Экспериментально было обнаружено, что если температура подложки ниже 650°C , то рост пленки происходит в режиме открытого испарения, что существенно ухудшает качество пленки. Если температура подложки выше 650°C , то рост пленки резко замедляется. Таким образом, при оптимальной температуре 650°C рост CdS происходит в основном за счет повышения давления продуктов испарения внутри квазизамкнутого объема.

3. Результаты исследований

Пленки CdS, выращенные методом испарения и конденсации на подложках SiC/Si, Si и слюде, исследовались различными методами, в частности методами дифракции быстрых электронов, спектральной эллипсометрии в диапазоне 0.7–6.5 eV, рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с использованием энергодисперсионного спектрометра для микроанализа элементного состава.

Основной результат анализа заключается в том, что на кремниевых подложках растет лишь CdS с поликристаллической структурой (что было хорошо известно и ранее [1,2,4,5]), а на кремнии с буферным слоем SiC и на слюде растет эпитаксиальный CdS.

На рис. 1 приведено изображение среза образца CdS/SiC/Si, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Слой CdS имеет толщину около 300 nm. Под слоем карбида кремния толщиной $\sim 100 \text{ nm}$ отчетливо видны поры и пустоты в объеме подложки кремния, которые образовались в результате топохимической реакции (3). Их образование напрямую связано с релаксацией упругих напряжений на границе раздела SiC/Si и отсутствием на ней дислокаций несоответствия решеток [10], на качество SiC они не влияют [10,11]. Микроэлементный анализ выполнялся в четырех различных точках пленки CdS как по поверхности, так и по глубине. Содержание Cd и S оказалось равным 50% для каждого элемента со статистической погрешностью менее 2%, что свидетельствует о высокой стехиометричности пленки CdS на SiC/Si.

На рис. 2 приведен рамановский спектр образца CdS/SiC/Si с уже вычтенным фоном. Несмотря на относительно малую толщину CdS ($\sim 300 \text{ nm}$), отчетливо виден пик $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$, отвечающий оптической фононной моде CdS (1LO), а также пик $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, отвечающий оптической фононной моде CdS второго порядка (2LO). Пик CdS третьего порядка ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$), накладывается на пик Si второго порядка и потому не виден. Пики карбида кремния не видны из-за его очень малой толщины ($\sim 100 \text{ nm}$).

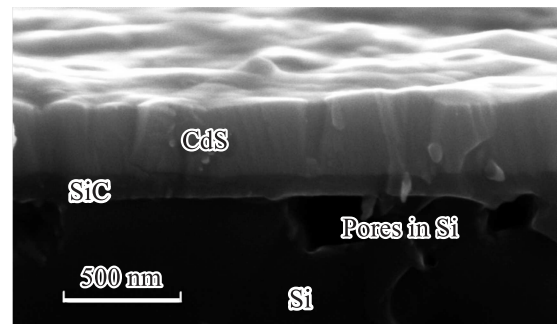


Рис. 1. Изображение среза образца CdS/SiC/Si, полученное с помощью растрового электронного микроскопа. Под слоем SiC видны поры и пустоты в объеме Si.

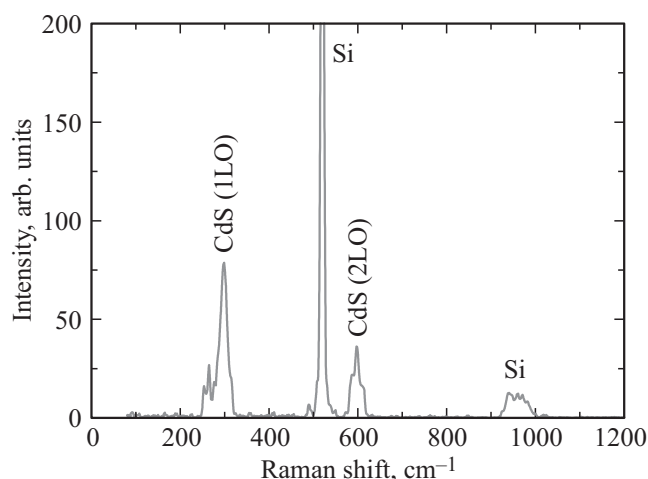


Рис. 2. Рамановский спектр образца CdS/SiC/Si с вычтенным фоном. Пики CdS отвечают оптическим фононным модам первого (1LO) и второго (2LO) порядка.

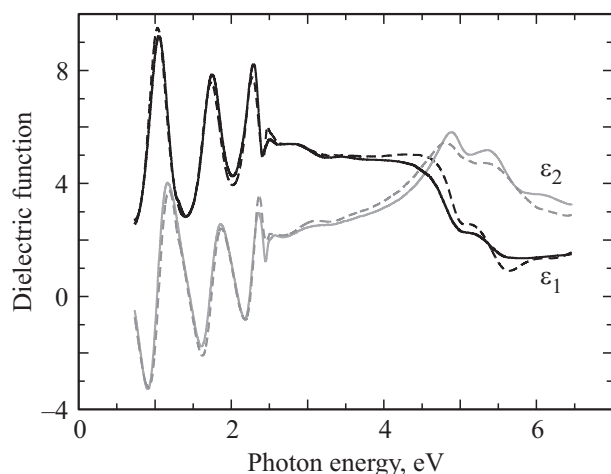


Рис. 3. Зависимость вещественной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической проницаемости образца CdS/SiC/Si от энергии фотонов. Сплошные кривые — экспериментальные данные, полученные на эллипсомере J.A. Woollam, штриховые кривые — теоретическая однослойная модель с толщиной слоя CdS 300 nm.

Рис. 3 представляет зависимость диэлектрической проницаемости образца CdS/SiC/Si от энергии фотонов, измеренной на эллипсомере J.A. Woollam (ϵ_1 — вещественная часть диэлектрической проницаемости, ϵ_2 — ее мнимая часть [13]). Штриховыми линиями показана теоретическая зависимость ϵ от энергии фотонов, полученная в рамках простейшей однослойной модели [13,14]. На подложке SiC/Si с измеренными ранее оптическими константами лежит слой CdS, оптические константы которого взяты из монографии [15]. Между подложкой и CdS находится промежуточный слой (50% CdS, 50% SiC), сверху CdS расположен слой шероховатости (50% CdS, 50% вакуум). Толщина промежуточного слоя и слоя шероховатости не превышает 5 nm, по-

этому традиционно они не считаются „полноправными“ слоями. Наилучшее совпадение между теоретической и экспериментальной зависимостями достигается при толщине CdS, равной 300 ± 5 nm (рис. 3). Из этой же однослойной модели можно извлечь информацию об изотропных оптических константах CdS, полученного данным способом на темплейтах SiC/Si, если считать эти оптические константы ϵ_1 и ϵ_2 неизвестными и использовать для них аппроксимацию сплайнами [13]. Из наилучшего совпадения между теоретическими и экспериментальными данными по ϵ таким образом были вычислены изотропные оптические константы эпитаксиального CdS на Si (рис. 4). Отчетливо видна прямая запрещенная зона ~ 2.45 eV. Штриховыми линиями для сравнения показаны данные монографии [15] для ординарного луча. Пики CdS, выращенного на SiC/Si, более высокие и резкие, чем пики CdS по данным монографии [15].

На рис. 5 показана картина дифракции быстрых электронов для образца CdS/SiC/Si, полученная на электронографе ЭМП-100 при энергии электронов 50 keV. Ясно видна эпитаксиальная структура CdS с некоторым ко-

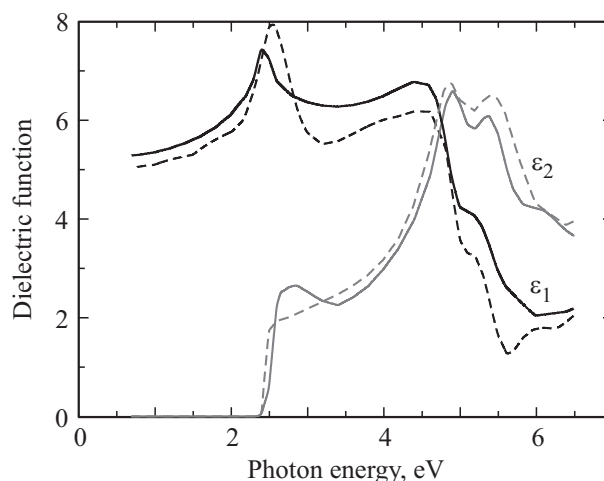


Рис. 4. Оптические константы CdS, вычисленные из экспериментальных данных рис. 3 с помощью аппроксимации сплайнами. Штриховые линии — данные монографии [15] для ординарного луча.

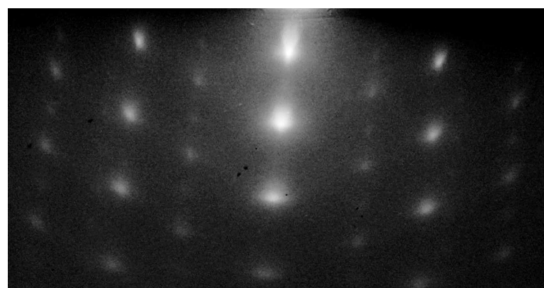


Рис. 5. Электронограмма образца CdS/SiC/Si, полученная на электронографе ЭМП-100 при энергии электронов 50 keV. Поликристаллическая фаза отсутствует.

личеством двойников, поликристаллическая фаза отсутствует. Аналогичная дифракционная картина для образца CdS, выращенного в тех же условиях непосредственно на подложке Si, дает лишь поликристаллическую структуру без следов эпитаксии, что объясняется прежде всего реакцией (1). Продукт реакции (1) моносουλфид кремния (SiS) мешает когерентному сопряжению решеток CdS и Si. Другой причиной является травление подложки серой, что также приводит к образованию SiS и SiS₂ (и, как следствие, к образованию CdSiS₃). Рамановский спектр образца CdS/Si вообще не содержит линий, отвечающих CdS, что также указывает на низкое качество CdS, выращенного непосредственно на Si без буферного слоя SiC.

Справедливости ради необходимо отметить, что эллипсометрические, рамановские и электронографические исследования показали, что CdS, выращенный на слюде, имеет более совершенную структуру по сравнению с CdS/SiC/Si, т.е. он дает чуть более узкие, более яркие и более высокие пики. При этом следует учесть, что технологические условия роста CdS на слюде подбирались в течение нескольких десятилетий [1], в то время как рост CdS на подложке SiC/Si был осуществлен впервые. Более того, с точки зрения приложений в современных технологиях CdS, выращенный на Si, несомненно более перспективен, чем CdS, выращенный на слюде [2].

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе на примере CdS доказано, что использование SiC в качестве буферного слоя для роста полупроводников A^2B^6 на Si предохраняет кремний от соединения его с элементами шестой группы, что обеспечивает стехиометрический эпитаксиальный рост пленки A^2B^6 . Буферный слой SiC на Si толщиной порядка 100 nm предлагается получать методом замещения атомов [9–11], что обеспечивает совершенную структуру SiC при отсутствии дислокаций несоответствия решеток. В настоящей работе таким методом был впервые получен эпитаксиальный CdS на Si. Микроэлементный анализ выявил практически идеальную стехиометричность CdS, выращенного на SiC/Si, что связано с крайне низкой константой реакции (2). Эллипсометрические спектры показали прямую запрещенную зону эпитаксиального CdS, равную 2.45 eV. Рамановский и электронографический анализ показал высокое структурное совершенство слоя CdS и отсутствие поликристаллической фазы.

Авторы признательны И.П. Калинин за обсуждение процесса роста пленок CdS.

Список литературы

- [1] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. Эпитаксиальные пленки соединений $A^{II}B^{VI}$. Изд-во ЛГУ, Л. (1978). 311 с.
- [2] S. Seto, Y. Noshio, T. Kousho, H. Kitani, S. Yamada. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1123 (2003).
- [3] С.В. Сорокин, С.В. Гронин, И.В. Седова, М.В. Рахлин, М.В. Байдакова, П.С. Копьев, А.Г. Вайнилович, Е.В. Луценко, Г.П. Яблонский, Н.А. Гамов, Е.В. Жданова, М.М. Зверев, С.С. Рувимов, С.В. Иванов. *ФТП* **49**, 342 (2015).
- [4] Y. Li, S.Q. Yuan, X.J. Li. *Mater. Lett.* **136**, 67 (2014).
- [5] A. Mukherjee, B. Satpati, S.R. Bhattacharyya, R. Ghosh, P. Mitra. *Physica E* **65**, 51 (2015).
- [6] S. Wang, W. Dong, X. Fang, S. Wu, R. Tao, Z. Deng, J. Shao, L. Hu, J. Zhu. *J. Power Sources* **273**, 645 (2015).
- [7] M. Tomakin, M. Altunbas, E. Bacaksiz, S. Celik. *Thin Solid Films* **520**, 2532 (2012).
- [8] V.G. Dubrovskii. *Nucleation theory and growth of nanostructures*. Springer, Berlin (2014). 601 p.
- [9] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Appl. Phys.* **113**, 024909 (2013).
- [10] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D* **47**, 313001 (2014).
- [11] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **56**, 1457 (2014).
- [12] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **56**, 761 (2014).
- [13] *Ellipsometry at the nanoscale* / Eds M. Losurdo, K. Hingerl. Springer, Berlin (2013). 730 p.
- [14] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТП* **47**, 1575 (2013).
- [15] S. Adachi. *Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors. Numerical data and graphical information*. Kluwer Academic Publ., Boston (1999). 714 p.