

13,03

## Эпитаксиальный рост пленок теллурида кадмия на кремнии с буферным слоем карбида кремния

© В.В. Антипов<sup>1,2</sup>, С.А. Кукушкин<sup>1,3,4,¶</sup>, А.В. Осипов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 11 июля 2016 г.)

Впервые выращен эпитаксиальный теллурид кадмия толщиной 1–3 мкм на кремнии с буферным слоем карбида кремния методом открытого термического испарения и конденсации в вакууме. Оптимальная температура подложки составила 500 °С при температуре испарителя 580 °С, время роста 4 с. Для более качественного роста теллурида кадмия на поверхности кремния предварительно был синтезирован методом топохимического замещения атомов высококачественный буферный слой карбида кремния толщиной ~ 100 нм. Эллипсомерический, рамановский, рентгеновский и электронографический анализ показали высокое структурное совершенство слоя CdTe и отсутствие поликристаллической фазы.

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

Исследования проводились при использовании оборудования Уникальной научной установки (УНО) „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУН ИПМаш РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44067.288

### 1. Введение

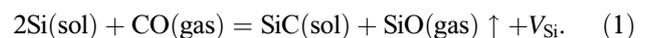
Теллурид кадмия (CdTe) является прямозонным полупроводником группы A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> с шириной запрещенной зоны 1.49 eV [1]. В последние годы интерес к CdTe заметно усилился благодаря его широкому использованию при создании солнечных батарей, детекторов ионизирующих излучений, фотоприемников [2–6]. С этой целью необходимо вырастить эпитаксиальные пленки CdTe на проводящей или полупроводниковой подложке [2]. Поэтому в качестве подложки часто используется кремний (Si). Во многих случаях пленка CdTe на Si растет поликристаллической [3–5], кроме того, при химическом осаждении CdTe некоторые прекурсоры вступают в реакцию с подложкой кремния с образованием фазы Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [7], что существенно ухудшает качество CdTe. Карбид кремния (SiC) является гораздо более химически стойким, чем Si, и практически не вступает в реакцию с элементами шестой группы. Кроме того, нанослой SiC на Si, полученный топохимическим замещением атомов Si на атомы C, обладает рядом уникальных свойств [8–10]. В частности, он ведет себя как резиновая кристаллическая подложка, с одной стороны, упорядочивая слои, растущие на нем, с другой — благодаря пустотам под ним растягивается или сжимается, подстраиваясь под структуру пленки [8–10]. В результате большая

часть упругих напряжений, вызванная несоответствием решеток, упруго релаксирует [8–10]. Поэтому в настоящей работе предлагается выращивать эпитаксиальные пленки CdTe на темплейтах SiC/Si, полученных методом топохимического замещения атомов [11,12].

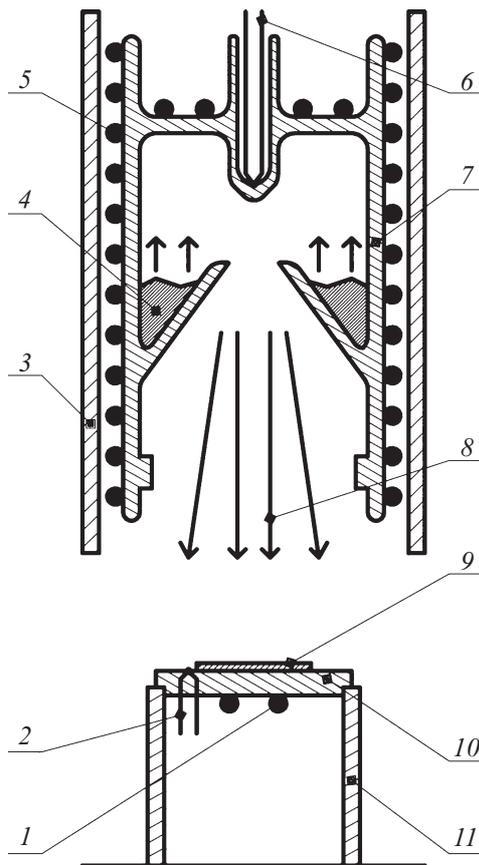
Данная статья продолжает серию работ по эпитаксии пленок полупроводников группы A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> на SiC/Si [13,14].

### 2. Методика эксперимента

Эпитаксиальный слой 6H-SiC выращивался на Si(111) марки КДБ-10 методом топохимического замещения атомов [8–10]. Для этого использовалась химическая реакция между монокристаллической подложкой Si и газообразным монооксидом углерода CO



Продуктами этой топохимической реакции являются монокристаллический карбид кремния SiC, газообразный монооксид кремния SiO и кремниевые вакансии в исходной кристаллической решетке, так как газ SiO выводит часть атомов Si из зоны реакции. Образование кремниевой вакансии всегда сопровождается появлением атома углерода в решетке Si, так как молекула CO отдает свой атом кислорода кремнию. Поэтому данные точечные дилатационные дефекты всегда образуются



**Рис. 1.** Конструкция испарителя для роста CdTe на SiC/Si [1]: 1 — нагреватель подложки; 2 — термопара подложки; 3 — тепловой экран; 4 — порошок CdTe; 5 — нагреватель испарителя; 6 — термопара испарителя; 7 — испаритель из кварца; 8 — поток испаряемого вещества; 9 — подложка SiC/Si; 10 — подложкодержатель; 11 — трубка из кварца.

парами. В работах [9,10] было показано, что сильное притяжение между ними, вызванное взаимодействием дефектов с упругим полем, 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 [9,10]. Тем самым, кремний, насыщенный дилатационными диполями, представляет собой промежуточное состояние в реакции (1) [12].

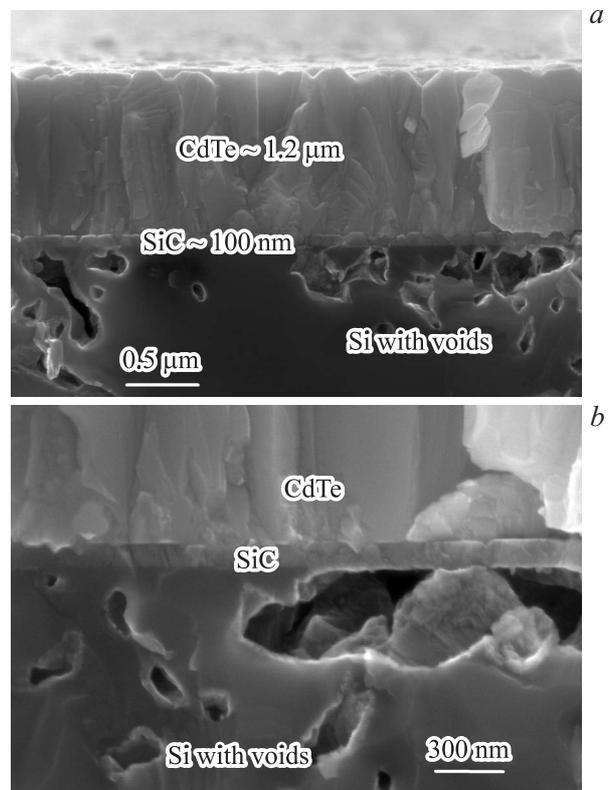
Топохимическая реакция (1) протекала в вакуумной печи при температуре  $T = 1290^\circ\text{C}$  и давлении  $p_{\text{CO}} = 1.4 \text{ Torr}$  в течение 25 min. При этом образовывалась эпитаксиальная пленка 3C-SiC толщиной примерно 110 nm. Под пленкой SiC в объеме Si формируются полости и пустоты, вызванные эволюцией ансамбля дилатационных диполей и просто кремниевых вакансий [10].

Пленки теллурида кадмия синтезировали методом открытого термического испарения и конденсации в вакууме (вакуум поддерживался на уровне  $10^{-3} \text{ Pa}$ ).

Температура испарителя составляла  $580^\circ\text{C}$ , температура подложки —  $500\text{--}510^\circ\text{C}$ , время роста пленки примерно 4 s. Конструкция испарителя и подложкодержателя представлена на рис. 1. Впервые подобная конструкция испарителя была предложена в работах И.П. Калинкина с сотрудниками [1]. Источником теллурида кадмия служил порошок CdTe, полученный дроблением монокристаллического слитка. До выхода на заданный температурный режим испаритель находился на дополнительном подложкодержателе, затем с помощью манипулятора испаритель устанавливали над ростовым подложкодержателем на расстоянии 3 cm на время синтеза. Данным методом было выращено несколько образцов с пленками CdTe толщиной 1–3 мкм.

### 3. Результаты исследований

Пленки CdTe, выращенные методом открытого термического испарения на подложках SiC/Si исследовались различными методами, в частности дифракцией быстрых электронов, спектральной эллипсометрией в диапазоне 0.7–6.5 eV, рамановской спектроскопией и сканирующей электронной микроскопией с использованием энергодисперсионного спектрометра для микроанализа элементного состава.



**Рис. 2.** Изображение срезов образца CdTe/SiC/Si в двух точках, полученное растровым электронным микроскопом с разными увеличениями. Под слоем SiC видны поры и пустоты в объеме Si, частично заполненные SiC.

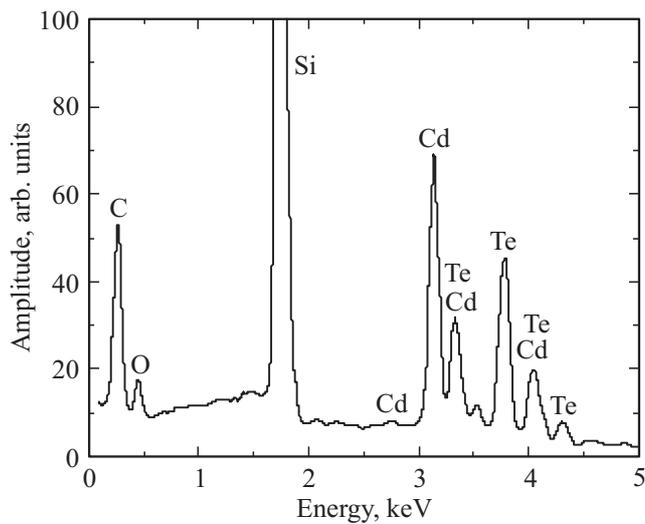


Рис. 3. Суммарный по глубине энергодисперсионный спектр образца CdTe/SiC/Si.

Основной результат анализа заключается в том, что на кремнии с буферным слоем SiC растет эпитаксиальный слой CdTe с составом близким к стехиометрическому. Дислокации несоответствия на границе раздела CdTe-SiC присутствуют. Их плотность составляет  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ . В тех же условиях на Si вырастает пленка CdTe лишь поликристаллической фазы значительно худшего качества.

На рис. 2 приведено изображение среза образца CdTe/SiC/Si, полученное сканирующим электронным микроскопом в двух точках при разном увеличении. Слой CdTe имеет толщину около  $1.2 \mu\text{m}$ . Под слоем карбида кремния толщиной  $\sim 100 \text{ nm}$  отчетливо видны поры и пустоты в объеме подложки кремния, которые образовались в результате топохимической реакции (1). 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]. Рентгеновский микроанализ выполнялся в четырех различных точках пленки CdTe с помощью энергодисперсионного спектрометра. Атомное процентное содержание элементов в пленке CdTe соответствует примерно 50% для каждого из компонентов со статистической погрешностью менее 4%, что свидетельствует о высокой стехиометричности пленки CdTe на SiC/Si. Суммарный по глубине энергодисперсионный спектр для одной точки образца CdTe/SiC/Si приведен на рис. 3. Линии углерода присутствуют вплоть до глубины  $1 \mu\text{m}$ , что свидетельствует о частичном заполнении SiC пустот в Si. Линия кислорода присутствует только на поверхности образца, концентрация кислорода не превышает нескольких процентов.

На рис. 4 приведен рамановский спектр образца CdTe/SiC/Si. Наличие в спектре очень слабых линий LO и  $E + A_1$  свидетельствует о высоком структурном совершенстве CdTe.

Рис. 5 представляет зависимость диэлектрической проницаемости образца CdTe/SiC/Si от энергии фотонов, измеренной на эллипсомере J.A. Woollam ( $\epsilon_1$  — вещественная часть диэлектрической проницаемости,  $\epsilon_2$  — ее мнимая часть [15]). Отчетливо видна прямая запрещенная зона  $\sim 1.5 \text{ eV}$ . Колебания спектра слева от этой точки вызваны интерференцией лучей, отраженных от поверхности CdTe и от границы раздела CdTe/SiC. Поэтому по количеству интерференционных пиков можно легко определить среднюю толщину CdTe. В данном образце она равна  $2.7 \mu\text{m}$ . Высокая интенсивность пи-

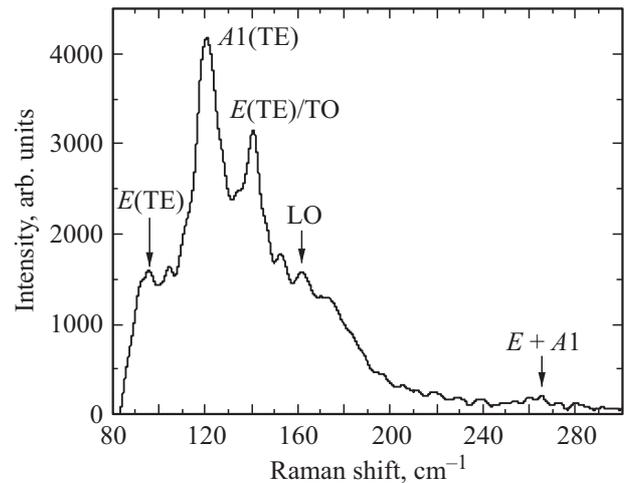


Рис. 4. Рамановский спектр образца CdTe/SiC/Si в актуальной области  $80\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$ . Все основные пики отождествлены, два самых высоких пика отвечают рамановскому сдвигу  $121$  и  $141 \text{ cm}^{-1}$ .

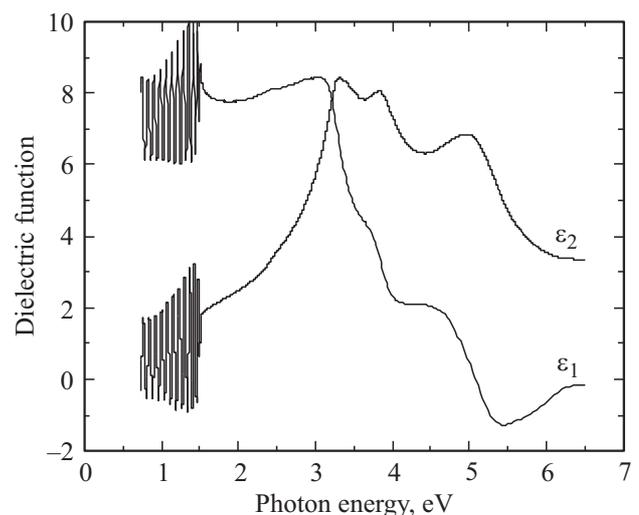
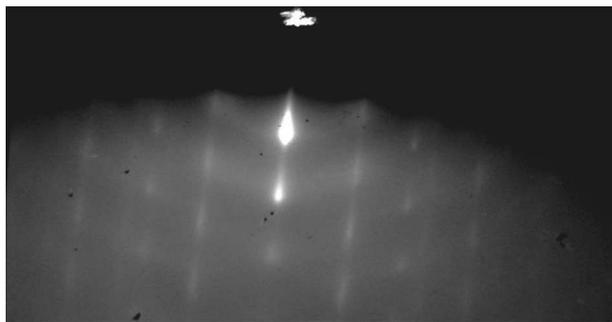


Рис. 5. Зависимость вещественной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частей диэлектрической проницаемости образца CdTe/SiC/Si от энергии фотонов, измеренная на эллипсомере J.A. Woollam. В точке  $1.5 \text{ eV}$  отчетливо видна прямая зона CdTe. Колебания спектров слева от этой точки соответствуют толщине слоя CdTe, равной  $2.7 \mu\text{m}$ .



**Рис. 6.** Электронограмма образца CdTe/SiC/Si, полученная электронографом ЭПМ-100 при энергии электронов 50 keV. Дифракционная картина отвечает эпитаксиальной структуре, поликристаллическая фаза отсутствует.

ков вплоть до запрещенной зоны при такой большой толщине означает полную прозрачность эпитаксиальной пленки CdTe, т.е. отсутствие примесей, вакансий и других дефектов, поглощающих свет.

На рис. 6 приведена картина дифракции быстрых электронов для образца CdTe/SiC/Si, полученная на электронографе ЭМР-100 при энергии электронов 50 keV. Ясно видна эпитаксиальная структура, двойники и поликристаллическая фаза отсутствуют. Аналогичная дифракционная картина для образца CdTe, выращенного в тех же условиях непосредственно на подложке Si, дает лишь поликристаллическую структуру с некоторыми следами эпитаксии.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе на примере CdTe доказано, что использование SiC в качестве буферного слоя для роста полупроводников  $A^2B^6$  на Si значительно улучшает качество роста  $A^2B^6$ , приводя к эпитаксии даже при большой разнице параметров решеток пленки и подложки. Это связано с двумя факторами. Во-первых, карбид кремния предохраняет кремний от взаимодействия его с элементами шестой группы, что обеспечивает стехиометрический эпитаксиальный рост пленки  $A^2B^6$ . Кроме того, пустоты в подложке под слоем SiC делают подложку эластичной, позволяя ей подстраиваться под растущую пленку и уменьшая упругие напряжения. Буферный слой SiC на Si толщиной порядка 100–200 nm предлагается получать методом топохимического замещения атомов [8–10], что обеспечивает совершенную структуру SiC. В данной работе таким методом был получен эпитаксиальный CdTe на Si, что имеет большое значение для создания солнечных элементов на основе монокристаллического CdTe. Микроэлементный анализ выявил хорошую стехиометричность CdTe, выращенного на SiC/Si. Эллипсометрические спектры показали прямую запрещенную зону эпитаксиального CdTe, равную 1.5 eV. Рамановский и электронографический анализ

показали высокое структурное совершенство слоя CdTe и отсутствие поликристаллической фазы.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров СПбГУ по направлению „Нанотехнологии“ и „Инновационные технологии композитных наноматериалов“, а так же И.П. Калинкину за ценные замечания по содержанию статьи.

#### Список литературы

- [1] И.П. Калинкин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. Эпитаксиальные пленки соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Изд-во ЛГУ, Л. (1978). 311 с.
- [2] Y. Zhao, M. Boccard, S. Liu, J. Becker, X.-H. Zhao, C.M. Campbell, E. Suarez, M.B. Lassise, Z. Holman, Y.-H. Zhang. *Nature Energy* **1**, 16 067 (2016).
- [3] G.M. Lalev, J. Wang, J.-W. Lim, S. Abe, K. Masumoto, M. Isshiki. *Appl. Surf. Sci.* **242**, 295 (2005).
- [4] J.D. Major, K. Durose. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **95**, 3165 (2011).
- [5] J. Luschitz, B. Siepchen, J. Schaffner, K. Lakus-Wollny, G. Haindl, A. Klein, W. Jaegermann. *Thin Solid Films* **517**, 2125 (2009).
- [6] H. Gomez, R. Henriquez, R. Schrebler, R. Cordova, D. Ramirez, G. Riveros, E.A. Dalchilec. *Electroch. Acta* **50**, 1299 (2005).
- [7] K. Ploog, W. Stetter, A. Nowitzki, E. Schonherr. *Mater. Res. Bull.* **11**, 1147 (1976).
- [8] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Appl. Phys.* **113**, 024 909 (2013).
- [9] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D.* **47**, 313 001 (2014).
- [10] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **56**, 1457 (2014).
- [11] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **56**, 761 (2014).
- [12] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **58**, 725 (2016).
- [13] В.В. Антипов С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **58**, 612 (2016).
- [14] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, А.И. Романычев. *ФТТ* **58**, 1398 (2016).
- [15] *Ellipsometry at the Nanoscale / Eds M. Losurdo, K. Hingerl.* Springer, Berlin (2013). 730 p.