

03

Управление синтезом и составом полупроводников. Малодефектный карбид кремния и низкоразмерный селенид кадмия

© В.П. Зломанов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: zlomanov@inorg.chem.msu.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Рассмотрены особенности управляемого синтеза и основных характеристик, определяющих свойства полупроводниковых веществ, — состава, структуры, размера и морфологии образующих их частиц. Формулируются нетривиальные, но важные для функционального использования полупроводников критерии чистоты и однородности. Указанные особенности материаловедения полупроводников рассмотрены на примере синтеза малодефектных пластин карбида кремния, а также низкоразмерных порошков селенида кадмия.

Ключевые слова: полупроводники, чистота, однородность, карбид кремния, селенид кадмия.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48723.12ks

1. Введение

Свойства полупроводниковых веществ определяются составом, структурой, размером и морфологией образующих их частиц. Эти характеристики зависят от организации и особенностей процессов синтеза. Для функционального применения полупроводников необходима характеристика их чистоты и однородности. Указанные особенности материаловедения полупроводников рассмотрены на примере синтеза важных для оптоэлектроники малодефектных эпитаксиальных пленок карбида кремния и низкоразмерного селенида кадмия.

2. Состав, чистота и однородность простых и сложных полупроводниковых веществ

Состав — это вид атомов, размещенных по „своим“ нормальным узлам, а также различного рода нуль-, одно-, двух- и трехмерные нарушения (дефекты) в их регулярном размещении. В характеристику состава простых полупроводников, построенных из атомов одного элемента, включают содержание примесей и изотопов, а также концентрацию термически возбуждаемых дефектов [1,2]. В характеристику состава сложных полупроводников, построенных из атомов разных элементов, включают не только стехиометрию и содержание примесей, но и связанные с ними концентрации собственных и примесных дефектов. Классификация дефектов, процессы их образования, методы управления дефектным составом рассмотрены в работах [3–6].

Для функционального использования полупроводников важны критерии чистоты и однородности. Следует

отметить, что понятие „чистота“ является нетривиальным и относительным. Оно связано с сопоставлением (измерением) состава данного полупроводникового вещества с составом некоторого стандарта, который выбрать затруднительно. Как критерий чистоты можно предложить сопоставление реального состава и того, который обеспечивает функциональное применение полупроводникового вещества. В качестве примера рассмотрим критерий чистоты теллурида кадмия, который используется для создания детекторов инфракрасного излучения [7]. Свойства полупроводников определяются концентрацией носителей заряда — электронов, дырок. Как критерий чистоты выберем соотношение между концентрацией носителей N_{intr} , которая обусловлена веществом, и концентрацией носителей заряда N_{func} , которая обеспечивает его функциональное применение. Концентрация (N_{intr}) носителей заряда в теллуриде кадмия обусловлена следующими процессами:

1. Собственной проводимостью n_i ($n_i = n_i^{\circ} \exp(-E_g/kT)$), где E_g — ширина запрещенной зоны, k — константа Больцмана, T — температура, n_i° — функция, которая слабо зависит от температуры и характеризует плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости.
2. Ионизацией собственных термически возбужденных дефектов ($n_{\text{therm.d}}$),
3. Ионизацией дефектов, обусловленных нестехиометрией (n_{nonst}).
4. Ионизацией примесных дефектов (n_{imp}): $N_{\text{intr}} = n_i + n_{\text{therm.d}} + n_{\text{nonst}} + n_{\text{imp}}$ [3]. Для возникновения необходимого функционального отклика (сигнала) на внешнее воздействие, величина (N_{func}) должна быть меньше, чем 10^{16} cm^{-3} . С учетом значений числа Авогадро, плотности и молярной массы теллурида кадмия это соответствует концентрации атомов 10^{-4} at\% . Таким об-

разом, при функциональной величине $N_{\text{func}} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ чистым может рассматриваться теллурид кадмия, в котором суммарная концентрация носителей, обусловленных веществом, будет меньше, чем 10^{-4} at\% . Вопросы контролируемого управления чистотой полупроводниковых материалов рассматриваются в работах [1–6].

Важная проблема материаловедения полупроводников — вопрос об однородном или неоднородном распределении частиц, формирующих состав и структуру. Оно связано с энергией образования (G) частиц и является случайным. Среднее значение G определяет наиболее вероятное распределение частиц, формирующих вещество. Около среднего значения возможны флуктуации. В замкнутой системе (твердый полупроводник с постоянным составом при фиксированной температуре) конфигурационная флуктуация может иметь характер изменения состава внутри малой области в результате случайного движения частиц внутрь или на поверхность какого-либо элемента объема. В связи с этим, возникает вопрос, какое полупроводниковое вещество можно называть однородным? Степень неоднородности характеризуется статистическим распределением частиц, формирующих вещество — атомов, размещенных по „своим“ нормальным узлам, а также различного рода нуль-, одно-, двух- и трехмерных нарушений (дефектов) в их регулярном размещении. Количественная оценка степени неоднородности может даваться с учетом трех типов распределений.

1. Распределения частиц внутри некоторого объема, который можно измерить;

2. Распределения таких объемов по кристаллу;

3. Распределения результатов контроля состава и свойств твердого вещества.

Если δ — величина доверительного интервала, а c_i — концентрация частиц в i -ом микрообъеме, N — общее число частиц, то при условии (1)

$$\left| (c_i - 1)/N \sum_{i=1}^N c_i \right| \leq \delta \quad (1)$$

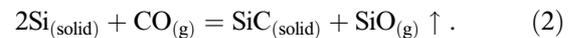
полупроводниковое вещество можно называть однородным. Если же хотя бы при одном значении i указанное неравенство не выполняется, то вещество следует рассматривать как неоднородное. Для практического использования материала важным оказывается то отклонение значения свойства в данном объекте от средневзвешенного значения во всей системе, которое выходит за границы доверительного интервала. В этом смысле неоднородностью можно называть совокупность значений измеряемого свойства, выходящих за упомянутые границы и взятые по всем микрообъемам. Анализ обобщенных критериев однородности с помощью автокорреляционной функции проведен в [8].

Управление процессами, формирующими при синтезе состав, структуру, форму, размер частиц, а следовательно, и свойства вещества основано на законах термодинамики и кинетики. Как пример их использования рас-

смотрим синтез малодефектных эпитаксиальных пленок карбида кремния и низкоразмерных порошков селенида кадмия.

3. Синтез малодефектных эпитаксиальных пленок карбида кремния

Управление структурой — важнейшая задача материаловедения полупроводников, и осуществляется с помощью регулирования состава, температуры, давления, а также с использованием кинетических особенностей процессов синтеза [9–11]. Как пример рассмотрим новый метод синтеза малодефектных эпитаксиальных пленок карбида кремния диаметром 150 mm и толщиной до 100 nm [12,13]. Синтез осуществляется с помощью термической обработки пластин кремния оксидом углерода



Реакция (2) синтеза карбида кремния протекает в две стадии. На первой стадии образуются комплексы кремниевая вакансия V_{Si}^x + междоузельный атом углерода C_i^x . На втором этапе активированные комплексы превращаются в карбид кремния. Процесс замещения атомов Si на атомы C протекает послойно, т.е. одновременно превращаются в SiC несколько слоев кремния, содержащих активированные комплексы. При этом происходит сдвиг пленки перпендикулярно поверхности подложки и ее отрыв от „материнской фазы“ — подложки Si. В результате образуется эпитаксиальная пленка карбида кремния, „висящая“ над порами кремния, как мост на сваях. В пленке практически отсутствуют упругие напряжения.

Для предложенного процесса проведен термодинамический анализ фазовых переходов первого рода в гетерогенных системах с химическими реакциями. Регулированием температуры и давления CO удастся синтезировать эпитаксиальные пленки SiC разных политипов и разных кристаллографических направлений [11]. Таким образом, определены условия направленного синтеза широкозонных (SiC, GaN, AlN, ZnO) полупроводников необходимых для изготовления приборов и интегральных микросхем нового поколения.

4. Синтез низкоразмерных полупроводников

В нанометровом диапазоне (1–100 nm) энергии поверхности и объема частиц, а также размер наночастиц и длина волн де Бройля электронов оказываются соизмеримыми. В результате появляется квантово размерный эффект. Он связан с квантованием энергии носителей заряда, движение которых ограничивается в одном, двух или трех направлениях (рис. 1) и осуществляется в

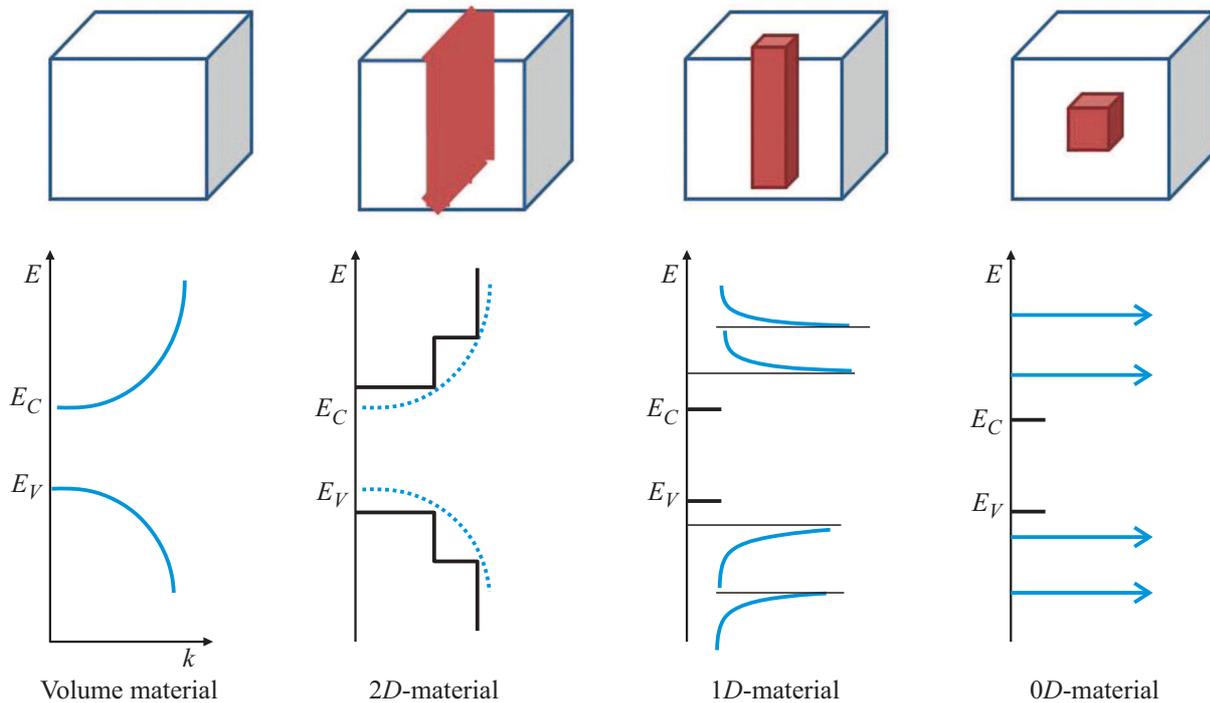


Рис. 1. Плотность электронных состояний в полупроводниках разной размерности [14].

наночастицах определенной формы. Ограниченное движение носителей по одному измерению реализуется в двумерных (2D) объектах — нанопластинах, по двум измерениям — в одномерных (1D) — нанотрубках, нанонитях, вискерах, и, наконец, по трем направлениям — в нульмерных (0D) — в квантовых точках [14]. На смену термину „микроэлектроника“ пришел термин „нанoeлектроника“. Она связана с разработкой архитектур и технологий изготовления функциональных устройств с размерами элементов не превышающими 10–100 nm. Такие структуры актуальны для разработки квантовых компьютеров, энергонезависимых элементов памяти, основанных на принципах сегнетоэлектричества и спинтроники, а также нейроморфных систем, построенных по принципу организации и функционирования сетей нервных клеток живого организма. Низкоразмерные структуры используются также для изготовления фотоприемников и лазеров [15,16].

Для синтеза низкоразмерных 1D-, 2D-, 3D-полупроводников используют два основных метода: „измельчения“ и „химической сборки“. В первом случае исходные массивные образцы измельчаются механически. Во втором случае атомы, необходимые для синтеза вводятся в реакционную зону в виде летучих соединений. Например, квантовые точки (0D структуры) селенида кадмия CdSe синтезируют методом „химической сборки“ — взаимодействием органических соединений кадмия и селена [17,18].

Параметры управляемого синтеза наноразмерных полупроводников изучены недостаточно хорошо. Наиболее важными из них являются: температура, величины пере-

сыщений (превышением реальных концентраций (активностей) компонентов реакций к их равновесным значениям), природа и концентрация поверхностно-активных веществ (ПАВ), кислотность среды, тип растворителя, а также характер внешних воздействий.

Влияние температуры, пересыщений и ПАВ на размер и морфологию наночастиц — тетраподов селенида кадмия CdSe — изучалось в работе [18] измерением длины и толщины растущих „ножек“ с помощью электронного микроскопа. Пересыщения создавались инъекцией (впрыском) исходных веществ. Для управления морфологией использовались ПАВ в виде галогенидных органических аммонийных солей. Они ограничивали рост всех граней у сфалеритного зародыша, кроме грани {111}.

Результаты работы [18] представлены на рис. 2. Рост протекал преимущественно на гранях {111}, на которых образовывались „ножки“ тетрапода с вюрцитной структурой. По-видимому, кинетические особенности сорбции–десорбции галогенид-ионов связаны с разной энергией их взаимодействия с гранями {111} и {100}. Оказалось, что скорость удлинения ножек тетраподов неодинакова, и наблюдается переход от быстрого удлинения (стадия 1) к медленному (стадии 2). В то же время толщина ножек увеличивалась с неизменной скоростью (рис. 2, а). Эта особенность объяснялась тем, что на ранних стадиях скорость доставки вещества определяется лишь способностью галогенида, как ПАВ, ограничивать скорость роста всех граней, кроме {111}. На более поздних этапах поверхность нанокристаллов увеличивалась и концентрации галогенид-иона не хватало для закрытия

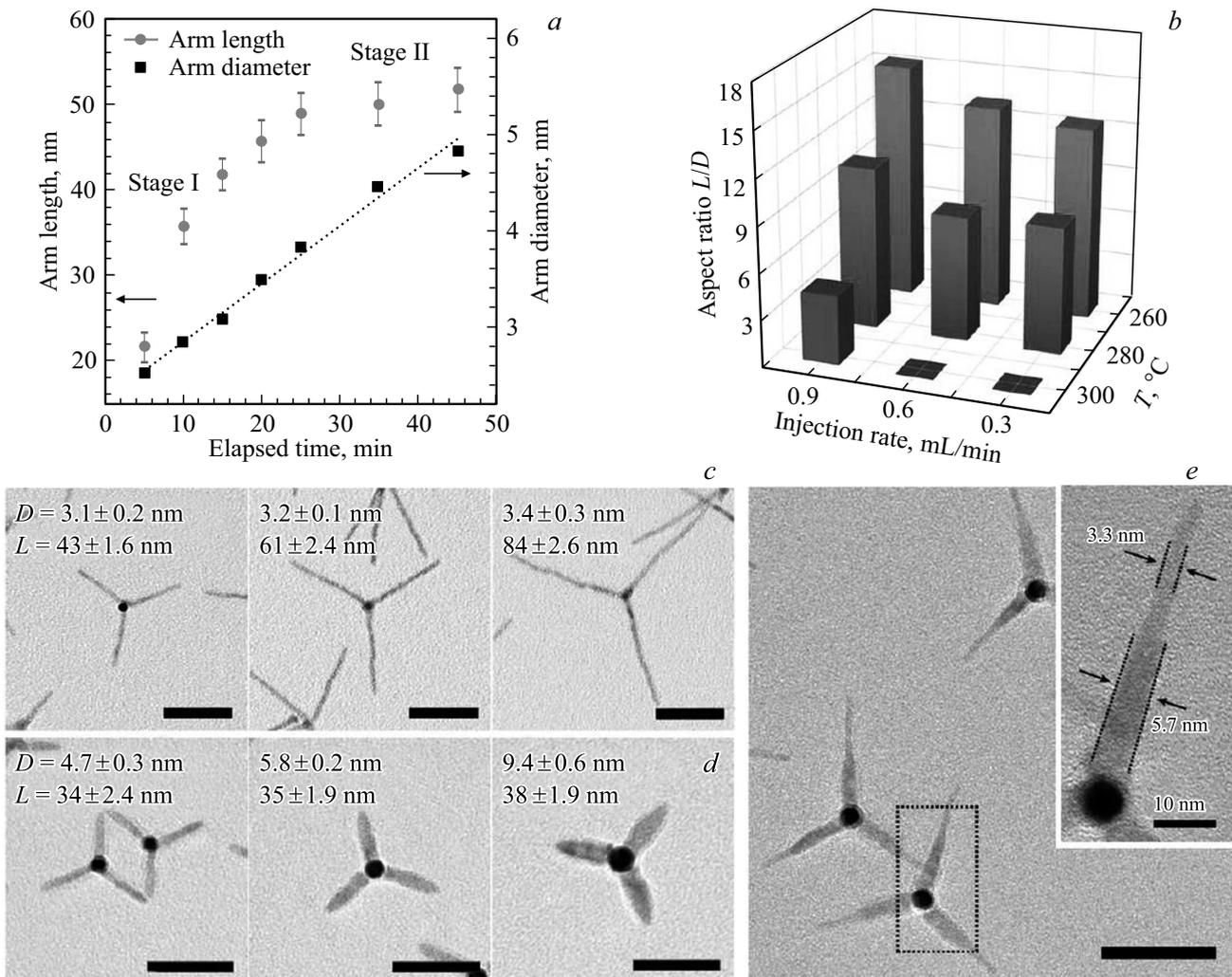


Рис. 2. Результаты [18] синтеза тетраподов CdSe путем наращивания ножек на заранее приготовленных ядрах. *a* — зависимость длины (кружочки) и диаметра (квадраты) от времени прикапывания ростовой смеси исходных веществ. *b* — зависимость отношения длины ножек к их ширине от скорости прибавления реагентов и температуры синтеза. *c, d, e* — микрофотографии наночастиц CdSe. *c* — результат синтеза при невысокой температуре и быстрой скорости прикапывания реагентов, *d* — результат синтеза при высокой температуре и низкой скорости прикапывания реагентов. *e* — результат попеременного изменения условий роста. Размер линейки — 50 nm.

всей поверхности. Это приводило к снижению эффекта стабилизации всех граней, кроме {111}. Соотношение между длиной и толщиной ножек тетраподов изменялось также контролируемым температурой и пересыщением (скорости добавления реагентов) (рис. 2, *b*).

Температура — важный фактор, влияющий на кинетику и термодинамику образования и развития зародышей [19,20]. Повышение температуры и пересыщения приводит к увеличению скорости образования и роста зародышей.

С помощью ПАВ можно регулировать форму растущих кристалликов и получать анизотропные структуры — палочки, тетраподы (тетраэдроподобные), кубы и др. [21,22].

Среди других параметров управляемого синтеза наноразмерных полупроводников следует отметить кислот-

ность (pH) среды, и использование различных внешних воздействий. Величина pH определяет силы притяжения и отталкивания заряженных строительных частиц различными гранями растущего кристалла, а также величину ξ — потенциала и соответственно, устойчивость коллоидных систем. Кроме того, значение pH влияет и на характер диссоциации жирных кислот, выступающих в роли ПАВ. Это может оказать влияние на процессы стабилизации заряженных частиц в золях [21].

Влияние природы растворителя и температуры на размер наночастиц изучено в [22].

Влияние характера внешних воздействий — электрического, магнитного, ультразвукового полей на размер и морфологию наночастиц изучено в работах [23–25]. Они влияют на вязкость, плотность, электропровод-

ность, поверхностное натяжение растворителя, а также на процессы массопереноса и структурообразования.

5. Заключение

Рассмотрены важные для материаловедения понятия вещества и особенности параметров (состав, структура, энергия взаимодействия, размер и форма частиц, образующих вещество), определяющих его свойства. Сформулированы критерии чистоты и однородности вещества. Рассмотрен синтез малодефектных эпитаксиальных слоев карбида кремния, а также квантовых точек селенида кадмия.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.П. Зломанов. Нестехиометрия как характеристика состава чистых веществ. В монографии: „Высокочистые вещества“. Научный мир, М. (2018). С. 663–674.
- [2] Г.Г. Девярых, Ю.Е. Еллиев. Введение в теорию глубокой очистки веществ. Наука. М. (1981). 320 с.
- [3] Ф.А. Крёгер. Химия несовершенных кристаллов. Мир, М. (1969). С. 654.
- [4] V.P. Zlomanov. *Inorganic Mater.* **4**, 1. 19 (2006).
- [5] V.P. Zlomanov. *Rus. J. Inorganic Chem.* **45**, 3. 292 (2000).
- [6] Х.Г. Ван-Бюрен. Дефекты в кристаллах. ИЛ, М. (1962). С. 302.
- [7] И.Х. Аветисов. Фазовое равновесие в системах $A^{II}B^{VI}$. В монографии: „Высокочистые вещества“. Научный мир, М. (2018). С. 704–753.
- [8] В.Г. Никитина, А.Г. Орлов, В.Н. Романенко. Проблема неоднородности распределения атомов и дефектов при исследовании совершенства полупроводниковых кристаллов. Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. Наука, Новосибирск (1981). Т. 6. С. 204.
- [9] Е.В. Антипов, А.М. Абакумов. *Успехи физических наук* **178**, 2, 190 (2008).
- [10] D.O. Charkin. *Rus. J. Inorganic Chem.* **53**, 13, 1977 (2008).
- [11] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Письма в ЖТФ* **42** 4, 16 (2016).
- [12] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D* **47**. 313001 (2014).
- [13] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **56**, 4, (2014).
- [14] Khalil Ebrahim Jasim. *Solar Cells - New Approaches and Reviews*. (2015). Dep. of Phys., College of Science, University of Bahrain, Kingdom of Bahrain. Chap. 11.
- [15] S.V. Morozov, V.V. Rumyantsev, A.V. Antonov, A.M. Kadykov, K.V. Maremyanin, K.E. Kudryavtsev, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretzkii, V.I. Gavrilenko. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 022102-1 (2014).
- [16] И.И. Засавицкий, А.Н. Зубов, А.Ю. Андреев, Т.А. Багаев, П.В. Горлачук, М.А. Ладугин, А.А. Падалица, А.В. Лобинцов, С.М. Сапожников, А.А. Мармалюк. *Квантовая электрон.* **46**, 5, 447 (2016).
- [17] H. Liu, J.S. Owen, A.P. Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 305 (2007).
- [18] Q. Pang, L. Zhao, Y. Cai, D.P. Nguyen, N. Regnault, N. Wang, S. Yang, W. Ge, R. Ferreira, G. Bastard, J. Wang. *Chem. Mater.* **17**, 5263 (2005).
- [19] J. Lim, W.K. Bae, K.U. Park, L. Borg, R. Zentel, S. Lee, K. Char. *Chem. Mater.* **25**, 1443 (2013).
- [20] Р. Лодиз, Р. Паркер. Рост монокристаллов. Мир, М. (1974). С. 540.
- [21] G. Zlateva, Z. Zhelev. *Inorg. Chem.* **46**, 16, 6212 (2007).
- [22] R. Schneider, F. Weigert, V. Lesnyak, S. Leubner, T. Lorenz, T. Behnke, A. Dubavik, J.O. Joswig, U. Resch-Genger, N. Gaponik, A. Eychmüller. *Phys. Chem.* **18**, 19083 (2016).
- [23] Z. Hu, G. Oskam, P.C. Searson. *J. Colloid Interface Sci.* **263**, 454 (2003).
- [24] K. Habibaa, V.I. Makarova, J. Avalosa, M.J.F. Guinela, B.R. Weina, G. Morella. *Chem. Phys.* **64**, 341 (2013).
- [25] S. Singha, Y.M. Sabria, D. Jampaiaha, P.R. Selvakannana, A. Nafadyb, A.E. Kandjanian, S.K. Bhargava. *Mater. Res. Bull.* (2017). Accepted Manuscript.
- [26] M.-Q. Zhu, Z. Gu, J.-B. Fan, X.-B. Xu, J. Cui, J.-H. Liu, F. Long. *Langmuir*, **25**, 17, 10189 (2009).

Редактор Т.Н. Василевская