

06;13.1

Эпитаксиальный рост сульфида цинка методом молекулярного наслаивания на гибридных подложках SiC/Si

© В.В. Антипов¹, С.А. Кукушкин^{2,¶}, А.В. Осипов³¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), Санкт-Петербург, Россия³ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступило в Редакцию 1 июля 2019 г.

В окончательной редакции 1 июля 2019 г.

Принято к публикации 8 июля 2019 г.

Получены эпитаксиальные пленки сульфида цинка на кремнии методом молекулярного наслаивания. Для того чтобы избежать взаимодействия между кремнием и сульфидом цинка, на поверхности кремния предварительно был синтезирован методом химического замещения атомов высококачественный буферный слой карбида кремния толщиной ~ 100 nm. Дифракция быстрых электронов показала, что слои ZnS являются эпитаксиальными. Эллипсометрическими методами доказано, что выращенные слои ZnS прозрачны в области энергий фотонов вплоть до 3 eV, что имеет решающее значение для приложений в оптоэлектронике.

Ключевые слова: широкозонные полупроводники, сульфид цинка, карбид кремния, метод молекулярного наслаивания.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.21.48465.17957

Как известно, прямозонный полупроводник сульфид цинка (ZnS) может быть представлен многими политипными модификациями, из которых основными считаются две: вюрцитная (кубическая) с шириной запрещенной зоны 3.5 eV и сфалеритная (гексагональная) с шириной запрещенной зоны 3.9 eV. В последние годы интерес к ZnS резко усилился из-за широких возможностей его использования в оптоэлектронике [1,2]. Для многих приложений требуется вырастить высококачественный прозрачный слой ZnS на проводящей полупроводниковой подложке [3]. Чаще всего в качестве полупроводниковой подложки используется кремний из-за развитой технологии его выращивания и легирования. Здесь необходимо подчеркнуть, что на кремнии вообще не рекомендуется выращивать слои полупроводников A^2B^6 , так как они в подавляющем большинстве случаев вступают в химическую реакцию с кремнием. В частности, при температуре $T > 550^\circ\text{C}$ ZnS вступает с Si в реакцию замещения. Результатом этой реакции является промежуточный слой на границе раздела ZnS/Si толщиной порядка 1 nm, состоящий из аморфной и поликристаллической фазы SiS. Этот слой серьезно препятствует упорядочению молекул ZnS подложкой, что в конечном счете приводит к невысокому качеству пленки ZnS/Si [1]. Поэтому в настоящей работе предлагается выращивать ZnS на подложке Si с предварительно нанесенным на нее буферным слоем эпитаксиального SiC (~ 50 – 100 nm). Предельно низкая реакционная способность SiC не дает ему возможности прореагировать с ZnS, поэтому ничто не мешает эпитаксиальному упорядочению ZnS. SiC на Si предлагается

выращивать методом химического замещения атомов [4], что позволит получить низкодефектный эпитаксиальный слой SiC на Si, несмотря на значительную разницу в параметрах решеток SiC и Si. В частности, такой буферный слой SiC приводит к значительному улучшению качества пленок A^2B^6 , получаемых различными методами [5,6].

ZnS выращивается очень многими способами [1–3]. Связано это с тем, что до сих пор так и не удалось найти относительно дешевый метод получения высококачественного ZnS на подложках большой площади. В настоящей работе предлагается выращивать ZnS методом молекулярного наслаивания ALD [7]. Как и метод химического замещения атомов [4], он использует процесс образования новой фазы не из газа, а из фазы с высокой плотностью, в данном случае плотной адсорбированной фазы. При этом, естественно, возникают сложности с доставкой реагентов в зону реакции. Если в методе химического замещения атомов используется диффузия через непрерывно образующиеся вакансии, то в методе молекулярного наслаивания применяется методика осаждения материала небольшими порциями, примерно по одному монослою. Следующая порция подается только при завершении реакции в предыдущей порции, причем взаимодействующие реагенты также подаются по очереди, чтобы взаимодействие шло только в плотной адсорбированной фазе [7]. В настоящее время этот метод широко применяется для получения пленок ряда соединений, используемых в микро- и оптоэлектронике, катализе, солнечной энергетике. В частности, этот метод применялся для

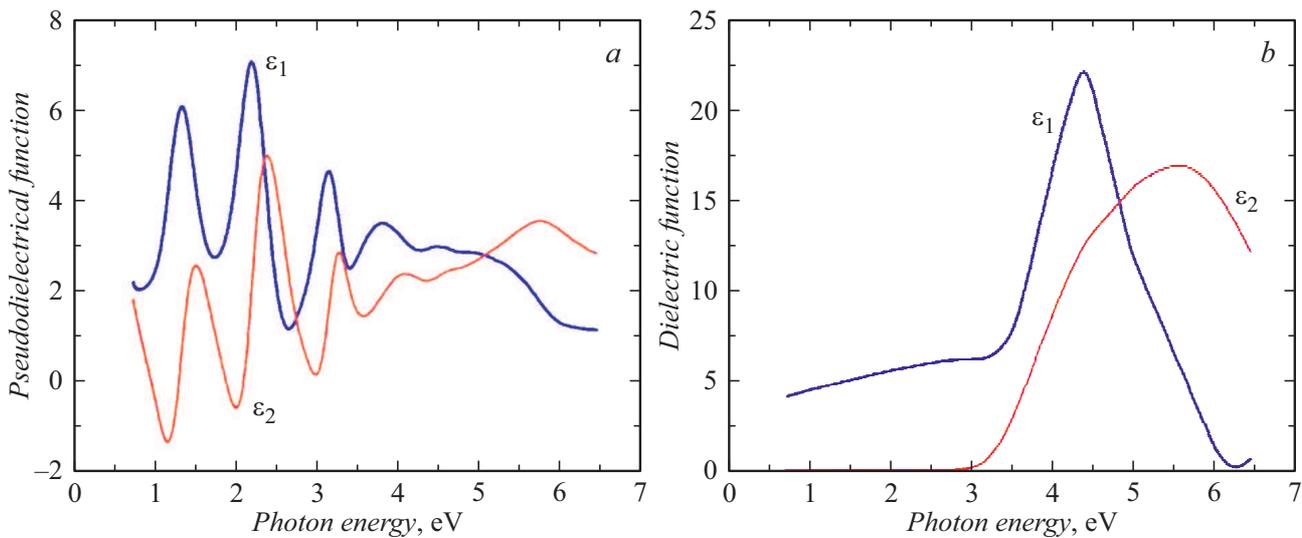


Рис. 1. *a* — зависимости вещественной ε_1 и мнимой ε_2 частей псевдоэлектрической функции образца ZnS/SiC/Si(111) от энергии фотонов, измеренные на эллипсометре M-2000D J.A. Woollam; *b* — вещественная ε_1 и мнимая ε_2 части диэлектрической проницаемости ZnS, извлеченные из экспериментальных данных, приведенных на части *a*, с помощью аппроксимации сплайнами в рамках однослойной модели.

роста поликристаллического ZnS на различных подложках [8].

В настоящей работе эпитаксиальный слой SiC выращивался на подложках Si(111) *n*- и *p*-типа методом химического замещения атомов [4]. При этом использовалась топохимическая реакция между монокристаллической подложкой Si и газообразным монооксидом углерода CO [3]. Реакция протекала в вакуумной печи при температуре $T = 1250^\circ\text{C}$ и давлении CO $p_{\text{CO}} = 0.8 \text{ Torr}$ в течение 20 min. При этом образовывалась эпитаксиальная пленка SiC толщиной примерно 100 nm из кубического политипа 3C [5]. Подчеркнем также, что слой SiC, получаемые методом замещения атомов, являются прозрачными вплоть до значений энергии фотонов 4 eV.

Затем на полученные темплейты Si с буферным слоем SiC методом молекулярного наслаивания наносились пленки ZnS. Для синтеза ZnS использовались поочередно следующие реагенты: диэтилцинк ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) и сероводород (H_2S). Сумма всех реакций между ними может быть записана в виде



При заданном поочередном потоке реагентов температура выбирается таким образом, чтобы избыток реагентов вместе с продуктом реакции C_2H_6 успевал удалиться из реактора. В настоящей работе температура процесса была равна 220°C , а общая толщина пленок ZnS составляла $\sim 100 \text{ nm}$. Реакции происходят на поверхности подложки с большой скоростью, поэтому рост пленок определяется в основном скоростью доставки молекул

реагента из газовой фазы к поверхности подложки. В щелевом реакторе время обработки подложки в парах реагента составляло 10^{-1} s , продувка — примерно 11 s. Таким образом, время нанесения одного монослоя (одного цикла реакций) было порядка 11 s.

Пленки ZnS, выращенные методом молекулярного наслаивания на гибридных подложках SiC/Si, исследовались различными методами, в частности методами спектральной эллипсометрии в диапазоне 0.7–6.5 eV, дифракции быстрых электронов (с энергией $\sim 50 \text{ keV}$), а также рамановской спектроскопии.

Рис. 1, *a* представляет эллипсометрический спектр образца ZnS/SiC/Si, т.е. зависимость вещественной ε_1 и мнимой ε_2 частей псевдодиэлектрической проницаемости образца от энергии фотонов, измеренную эллипсометром M-2000D J.A. Woollam с вращающимся компенсатором. Для его анализа использовалась простейшая однослойная эллипсометрическая модель. В качестве подложки для этой модели применялся темплейт SiC/Si, эллипсометрический спектр которого был измерен ранее. Слой ZnS описывался единственным слоем в этой модели, оптические константы которого считались неизвестными и аппроксимировались сплайном с шагом 0.4 eV. Сверху этого слоя стандартным методом вводилась шероховатость. Таким образом, из экспериментальных данных извлекалась информация о толщине слоя ZnS и его диэлектрической проницаемости, т.е. зависимости ε_1 и ε_2 от энергии фотонов. Толщина слоя ZnS в данном образце оказалась равной $130 \pm 2 \text{ nm}$, что прекрасно согласуется с данными электронной микроскопии. Диэлектрическая проницаемость слоя ZnS, выращенного методом молекулярного наслаивания, изображена на рис. 1, *b* и соответствует вюрцитной фазе ZnS.

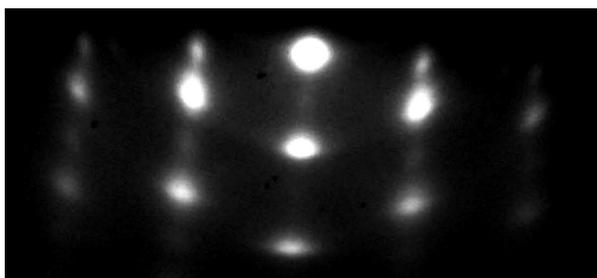


Рис. 2. Электронограмма образца ZnS/SiC/Si(111), полученная электронографом ЭМП-100 при энергии электронов 50 keV. Поликристаллическая фаза почти отсутствует.

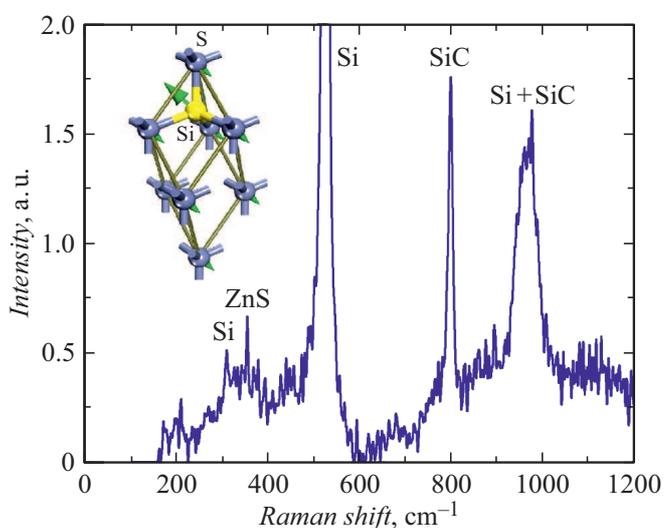


Рис. 3. Рамановский спектр образца ZnS/SiC/Si(111). Единственный пик ZnS (351 cm^{-1}) отвечает продольным оптическим колебаниям (LO) кубического кристалла ZnS. Прimitivesкая ячейка этого кристалла изображена на вставке: серые шары — атомы S, светлый шар — атом Si. Стрелками показаны амплитуда и направления колебаний атомов в кристалле, отвечающих пику LO 351 cm^{-1} .

Видно, что ZnS, выращенный методом молекулярного наслаивания на гибридной подложке SiC/Si, является совершенно прозрачным вплоть до энергии 3 eV, что имеет важное значение для приложений ZnS в оптоэлектронике.

На рис. 2 приведена дифрактограмма быстрых электронов для образца ZnS/SiC/Si(111), полученная на электронографе ЭМП-100 при энергии электронов 50 keV. Из рис. 2 следует, что слой ZnS/SiC/Si(111) является близким к эпитаксиальному, так как поликристаллические круги почти не видны. Аналогичная картина для образца ZnS, выращенного в тех же условиях непосредственно на подложке Si, т.е. без буферного слоя SiC, наоборот, показывает в основном поликристаллическую фазу лишь с небольшой долей эпитаксии. Это может быть объясне-

но тем, что SiC играет важную роль изолирующего слоя между ZnS и Si.

Исследование рамановского спектра образцов ZnS/SiC/Si(111) выявило наличие только одной (довольно слабой) линии 351 cm^{-1} , соответствующей ZnS (рис. 3). Данная линия отвечает продольным оптическим колебаниям кристалла ZnS с кубической симметрией (см. вставку на рис. 3) и свидетельствует об относительно высоком качестве эпитаксии ZnS, поскольку толщина этого слоя довольно мала.

Таким образом, в работе доказано, что использование SiC в качестве промежуточного слоя значительно улучшает качество ZnS, обеспечивая стехиометрический и эпитаксиальный рост ZnS на Si. Слой SiC толщиной 50–100 nm предлагается получать методом химического замещения атомов, что обеспечивает эпитаксиальную структуру SiC при минимальном количестве дислокаций несоответствия решеток. Эллипсометрический анализ выявил полную прозрачность слоя ZnS, получаемого методом молекулярного наслаивания, вплоть до значений энергии фотонов 3 eV. Электронографический анализ и анализ рамановского спектра показали высокое структурное совершенство слоя ZnS, полученного методом молекулярного наслаивания даже при весьма низкой температуре роста $T = 220^\circ\text{C}$. Отсутствие поликристаллической фазы делает этот метод очень перспективным для выращивания прозрачных слоев ZnS на Si с промежуточным слоем SiC для оптоэлектроники.

Благодарности

Исследования проводились с использованием оборудования уникальной научной установки „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН (Санкт-Петербург).

Финансирование работы

С.А. Кукушкин выполнял свою часть работы в рамках проекта РФФ № 19-72-30004.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Садовников С.И. // Успехи химии. 2019. Т. 88. В. 6. С. 571–593. DOI: 10.1070/RCR4867
- [2] Pathak T.K., Kumar V., Purohit L.P., Swart H.C., Kroon R.E. // Physica E. 2016. V. 84. P. 530–536. DOI: 10.1016/j.physe.2016.06.020
- [3] Kaplan H.K., Akay S.K., Ahmetoglu M. // Superlatt. Microstruct. 2018. V. 120. P. 402–409. DOI: 10.1016/j.spmi.2018.05.055

- [4] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 313001 (1–41).
DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001
- [5] *Антипов В.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Рубец В.П.* // ФТТ. 2018. Т. 60. В. 3. С. 499–504.
DOI: 10.21883/ФТТ.2018.03.45552.275
- [6] *Кукушкин С.А., Осипов А.В., Романычев А.И.* // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 7. С. 1398–1402. DOI: 10.1134/S1063783416070246
- [7] *Малыгин А.А., Малков А.А., Соснов Е.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 11. С. 1939–1962.
DOI: 10.1007/s11172-017-1971-9
- [8] *Hsu C.T.* // Mater. Chem. Phys. 1999. V. 58. P. 6–11.
DOI: 10.1016/S0254-0584(98)00238-7