

06.5;08.2

Низкотемпературный рост кубической фазы CdS методом атомно-слоевого осаждения на гибридных подложках SiC/Si

© С.А. Кукушкин^{1,2}, А.В. Осипов^{1,¶}, А.И. Романычев³, И.А. Касаткин³, А.С. Лошаченко³¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: andrey.v.osipov@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 июля 2020 г.

В окончательной редакции 14 июля 2020 г.

Принято к публикации 22 июля 2020 г.

Разработан новый метод эпитаксиального роста пленок сульфида кадмия (CdS) в метастабильной кубической фазе на подложках кремния с буферным слоем эпитаксиального карбида кремния путем атомно-слоевого осаждения. Данная фаза CdS достигается за счет низкой температуры роста (~180°C). Идентификация кубической фазы выполнена как с помощью дифракции рентгеновских лучей, так и методом спектральной эллипсометрии за счет того, что основной пик поглощения света CdS в гексагональной фазе расщеплен на два пика: 4.9 и 5.4 eV, а в кубической фазе является нерасщепленным (вырожденным): 5.1 eV.

Ключевые слова: сульфид кадмия, карбид кремния, гетероструктуры, метод атомно-слоевого осаждения, диэлектрическая проницаемость, эллипсометрия.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.21.50186.18466

Как известно, сульфид кадмия (CdS) является прямым полупроводником с шириной зоны ~2.4 eV, используемым во многих приложениях микроэлектроники, связанных с солнечными батареями, фотоэлектрическими преобразователями, лазерами и т.д. [1]. CdS выращивается многими способами и на различных подложках [2–4]. Для интеграции в отлично развитую кремниевую электронику актуально выращивать слои CdS на кремнии, однако CdS вступает в химическую реакцию с Si с образованием аморфного сульфида кремния (SiS), который существенно ухудшает полупроводниковые свойства CdS [2]. Поэтому в работе [2] был разработан способ получения эпитаксиального слоя CdS на Si с буферным слоем SiC толщиной ~20–100 nm, который предохраняет CdS от химической реакции с Si, но в то же время обеспечивает качественную эпитаксию слоя CdS. В подавляющем большинстве методов (в том числе методе испарения-конденсации [2]) CdS растет в гексагональной фазе, которая чуть более выгодна энергетически, чем кубическая фаза. Однако для ряда приложений желательно получать полупроводниковые слои в метастабильной кубической фазе, например для того, чтобы избежать негативного влияния пьезоэлектрического поля из-за упругих напряжений в эпитаксиальных слоях. За несколько десятилетий исследований было установлено несколько факторов, приводящих к появлению кубической фазы CdS, в частности использование в качестве подложки InP(110) [4], а также существенное понижение температуры роста [5], что за счет кинетических эффектов приводит к появлению метастабильной фазы. К сожалению, оба способа имеют свои недостатки. В первом случае исключается интеграция с кремниевой

электроникой, во втором резко падает скорость роста, что делает затруднительным получение CdS кубической фазы (*c*-CdS) хотя бы 100 nm толщины. Цель данного исследования — разработать новый способ получения *c*-CdS на гибридных подложках SiC/Si, т.е. на подложках Si с тонким буферным слоем SiC (~20–100 nm), методом атомно-слоевого осаждения (atomic layer deposition, ALD) [6], который обеспечивает приемлемую скорость роста *c*-CdS при низких температурах.

Кубическую фазу *c*-CdS предлагается получать за счет химической реакции между диметилкадмием (Cd(CH₃)₂) в паровой фазе и газообразным сероводородом (H₂S)



Термодинамический анализ показывает, что оптимальная температура данной реакции находится в диапазоне 100–180°C. При более высоких температурах становится существенным выделение углерода в фазе графита. При более низких температурах ухудшается диффузия атомов. Синтез пленок *c*-CdS методом атомно-слоевого осаждения проводился на установке „Наносерф“ (производство ООО „Наноинженерия“, Россия). Режим роста пленок „слой за слоем“ обеспечивался проведением циклов реакций поочередной обработки поверхности подложки газообразными реагентами с промежуточным удалением продуктов реакции и избытка реагентов. В качестве подложек использовались пластины SiC/Si различной ориентации, полученные методом замещения атомов, т.е. за счет реакции замещения между подложкой Si и монооксидом углерода в газообразном состоянии



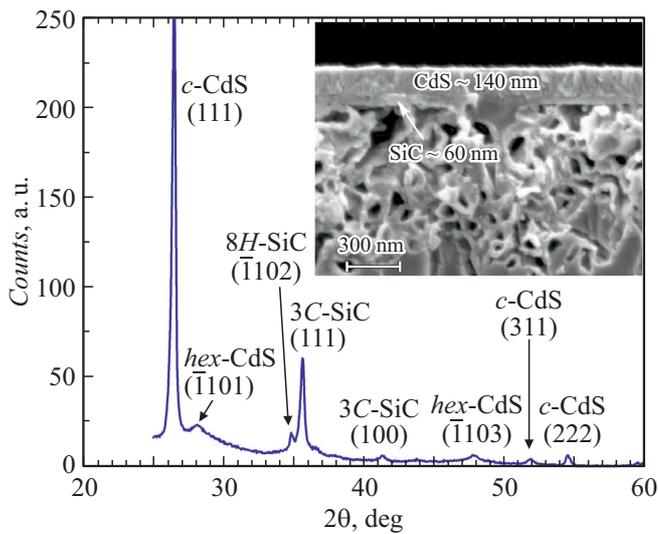


Рис. 1. Дифрактограмма рентгеновских лучей образца CdS/SiC/Si(111). На вставке приведено изображение среза образца CdS/SiC/Si(111), полученное с помощью растрового электронного микроскопа. Под слоем SiC видны поры и пустоты в объеме Si, частично заполненные SiC.

Технологические детали этого процесса приведены в обзорах [7,8]. Синтез *c*-CdS проводился при температуре 180°C. Пары диметилкадмия и газообразный сероводород подавались поочередно в реактор в потоке инертного газа при пониженном давлении ($2 \cdot 10^3$ Pa), время напуска реагентов составляло от 10 до 50 ms с промежуточной продувкой реактора инертным газом при давлении $6 \cdot 10^3$ Pa (7–10 s). В результате проведения каждого цикла таких обработок на поверхность подложки наносился слой CdS толщиной ~ 0.12 nm. Толщина синтезируемой пленки определялась количеством циклов таких обработок и составляла 100–150 nm за время 2–4 h.

Эксперименты показали, что фаза *c*-CdS растет при использовании данного метода на гибридных подложках любой ориентации, т.е. SiC/Si(111), SiC/Si(110), SiC/Si(100), но эпитаксиальное качество кристаллической структуры получалось лишь на подложках SiC/Si(111). Возможно, это связано с тем, что при росте на Si(111) происходит направленная эпитаксия 3C-SiC в направлении именно $\langle 111 \rangle$ [7], тогда как при росте на Si(100) и Si(110) механизм роста SiC становится иным, что приводит к ухудшению качества SiC [8]. На рис. 1 приведена дифрактограмма рентгеновских лучей образца CdS/SiC/Si(111), полученная на дифрактометре Bruker D8 Discover в излучении $\text{CuK}\alpha$. Видно, что преимущественный рост SiC был именно в направлении $\langle 111 \rangle$, причем рос в основном кубический политип 3C-SiC. Тем не менее в образце присутствует незначительная доля гексагонального полуполярного 8H-SiC (грань $(\bar{1}102)$). Из дифрактограммы, представленной на рис. 1, видно, что кубический *c*-CdS рос эпитаксиально,

т.е. преимущественно в направлении $\langle 111 \rangle$. В незначительной доле присутствует также грань *c*-CdS(311). Помимо кубической присутствует также в малом количестве и гексагональная фаза *hex*-CdS (грань $(\bar{1}101)$ и $(\bar{1}103)$). На вставке к рис. 1 приведено изображение среза образца CdS/SiC/Si(111), выращенного методом ALD при температуре 180°C, полученное с помощью растрового электронного микроскопа. Слой *c*-CdS имеет толщину около 140 nm. Под слоем карбида кремния толщиной 60 nm отчетливо видны поры и пустоты в объеме подложки кремния, частично заполненные SiC [7], которые образовались в результате реакции замещения (2). Их образование напрямую связано с релаксацией упругих напряжений на границе раздела SiC/Si и отсутствием на ней дислокаций несоответствия решеток [7], на качество SiC они не влияют. На рис. 2 изображен типичный рамановский спектр образца *c*-CdS/3C-SiC/Si(111), выращенного методом ALD. Отметим, что помимо единственной линии первого порядка *c*-CdS 1LO (303 cm^{-1}), отвечающей продольным оптическим колебаниям атомов, отчетливо видна соответствующая линия второго порядка 2LO (605 cm^{-1}). Направление колебаний атомов серы в *c*-CdS, соответствующих линии 1LO, рассчитанных методами квантовой химии, показано на вставке к рис. 2. Поскольку ширина прямой запрещенной зоны *c*-CdS (2.4 eV) чуть больше энергии излучения лазера ($532 \text{ nm} \sim 2.33 \text{ eV}$), на рамановском спектре также видны линии как Si, так и SiC (рис. 2). На рис. 3,а представлена зависимость псевдодиелектрической функции от энергии фотонов образца *c*-CdS/3C-SiC/Si(111), измеренная на эллипсометре M-2000D J.A. Woollam с вращающимся компенсатором в диапазоне энергий фотонов 0.7–6.4 eV. Исследования показали, что для теоретического описания спектров, приведенных на рис. 3,а, достаточно

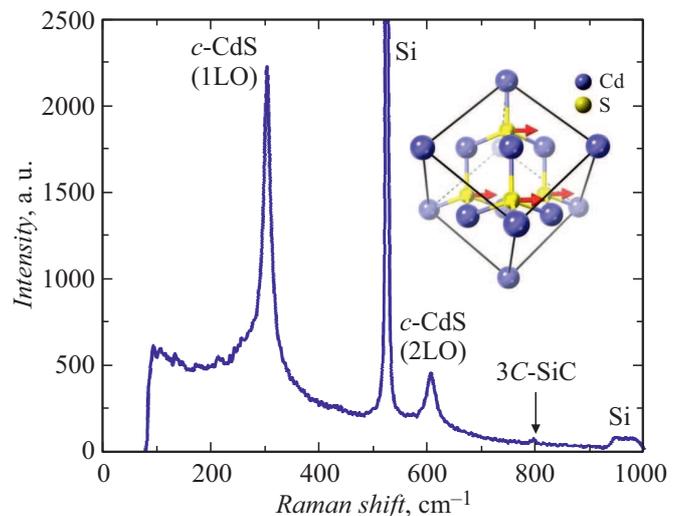


Рис. 2. Рамановский спектр образца *c*-CdS/3C-SiC(111)/Si(111). На вставке показаны колебания атомов серы в *c*-CdS, отвечающие линии 1LO (303 cm^{-1}).

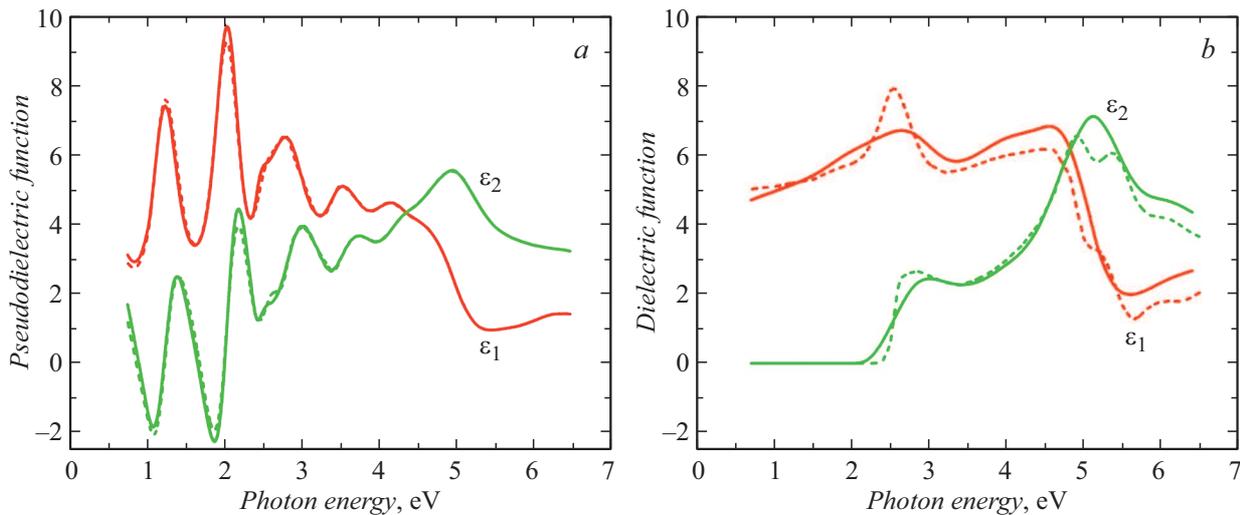


Рис. 3. Зависимости вещественной ε_1 и мнимой ε_2 частей диэлектрической проницаемости от энергии фотонов. *a* — образец *c*-CdS/3C-SiC(111)/Si(111): экспериментальная кривая (сплошная линия) и теоретическая кривая с толщиной слоя *c*-CdS 130 nm (штриховая линия). *b* — *c*-CdS, аппроксимация сплайнами с шагом 0.3 eV (сплошная линия) и *hex*-CdS (по данным работы [2]) (штриховая линия). Видно, что на зависимости $\varepsilon_2(E)$ CdS в кубической фазе присутствует нерасщепленный пик 5.1 eV, в гексагональной — расщепленный (4.9 и 5.4 eV).

использовать простейшую однослойную эллипсометрическую модель [9], состоящую из исходной гибридной подложки 3C-SiC(111)/Si(111), спектр которой был измерен заранее, и слоя CdS. Как принято в классической спектральной эллипсометрии, сверху слоя CdS учитывается слой шероховатости, представляющий собой смесь атомов CdS и пустот [9], между слоями CdS и SiC в модели используется промежуточный слой, состоящий из смеси атомов CdS и SiC [9]. Такая однослойная модель адекватно описывает образцы *c*-CdS/3C-SiC/Si(111) (рис. 3, *a*) и позволяет измерить толщину слоя *c*-CdS. Для образца со спектром, показанным на рис. 3, *a*, она равна 130 nm. Кроме того, в рамках данной модели можно извлечь информацию о диэлектрической проницаемости *c*-CdS, полученного методом ALD, аппроксимируя диэлектрическую проницаемость сплайнами с постоянным шагом [9]. Увеличение шага аппроксимации уменьшает точность, чрезмерное уменьшение шага приводит к росту неустойчивости аппроксимации. Для данной серии экспериментов оптимальным шагом является шаг 0.3 eV. Результаты расчетов диэлектрической проницаемости *c*-CdS приведены на рис. 3, *b*. Там же для сравнения представлена диэлектрическая проницаемость гексагонального CdS, выращенного на такой же подложке при температуре 650°C [2] (скорость роста была равна 300 nm за 4 s).

Отметим, что эллипсометрия является простым и надежным методом распознавания политипов прямозонных полупроводников, таких как CdS. Второй по счету пик E_1 спектра поглощения CdS, отвечающий максимуму мнимой части диэлектрической проницаемости ε_2 при энергии фотонов 5.1 eV (рис. 3, *b*), в гексагональной фазе расщепляется на два пика [3] с энергиями 4.9 и

5.4 eV соответственно (рис. 3, *b*). Симметрия кубической фазы запрещает подобное расщепление, что кардинально отличает кубическую фазу от гексагональной [3]. То, что у $\varepsilon_2(E)$ образцов, полученных методом ALD при температуре 180°C, пик вблизи 5 eV всегда только один, видно из рис. 3, *a* без какого-либо эллипсометрического моделирования. Напротив, у всех образцов CdS, полученных методом испарения-конденсации при температуре 650°C, пиков всегда два [2].

Таким образом, в работе предложен метод получения слоев кубического CdS на подложках кремния Si(111) с буферным слоем SiC путем атомно-слоевого осаждения за счет химической реакции (1). Кубическая фаза CdS достигается за счет низкой температуры роста ($\sim 180^\circ\text{C}$). Выполнен эллипсометрический анализ образцов *c*-CdS/3C-SiC(111)/Si(111) и определена зависимость от энергии диэлектрической проницаемости *c*-CdS, выращенного методом ALD.

Благодарности

Исследования проводились с использованием оборудования уникальной научной установки „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН (Санкт-Петербург) и научного парка СПбГУ (ресурсный центр „Инновационные технологии композитных наноматериалов“, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению „Нанотехнологии“ и „Рентгенодифракционные методы исследования“).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 20-12-00193.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Handbook of photovoltaic science and engineering / Eds A. Luque, S. Hegedus. Chichester: John Wiley and Sons, 2003. 1165 p.
- [2] Антупов В.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В. // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 3. С. 612–615.
<http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42829>
- [3] Cardona M. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. A633–A637.
DOI: 10.1103/PhysRev.140.A633
- [4] Rossow U., Werninghaus T., Zahn D.R.T., Richter W., Horn K. // Thin Solid Films. 1993. V. 233. P. 176–179.
DOI: 10.1016/0040-6090(93)90084-3
- [5] Nagai T., Kanemitsu Y., Ando M., Kushida T., Nakamura S., Yamada Y., Taguchi T. // Phys. Status Solidi B. 2002. V. 229. P. 611–614. DOI: 10.1002/1521-3951(200201)229:1<611::AID-PSSB611>3.0.CO;2-3
- [6] 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
- [7] Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 313001. DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001
- [8] Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 8. С. 1457–1485.
<http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/40674>
- [9] Spectroscopic ellipsometry for photovoltaics. V. 1. Fundamental principles and solar cell characterization / Eds H. Fujiwara, R.W. Collins. Cham: Springer, 2018. 594 p.
DOI: 10.1007/978-3-319-75377-5