

13,03

## Эпитаксиальный рост оксида цинка методом молекулярного наслаивания на подложках SiC/Si

© С.А. Кукушкин<sup>1,2</sup>, А.В. Осипов<sup>1,2</sup>, А.И. Романычев<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 8 декабря 2015 г.)

Впервые выращены эпитаксиальные пленки оксида цинка на кремнии методом молекулярного наслаивания при  $T = 250^\circ\text{C}$ . Для того чтобы избежать химической реакции между кремнием и оксидом цинка (константа реакции при температуре роста имеет порядок  $\sim 10^{22}$ ), на поверхности кремния предварительно был синтезирован методом химического замещения атомов высококачественный буферный слой карбида кремния толщиной  $\sim 50$  nm. Для роста пленок оксида цинка использовались пластины кремния ориентации (100)  $n$ - и  $p$ -типа проводимости. Эллипсометрический, рамановский, электронографический и микроэлементный анализы показали, что пленки ZnO являются эпитаксиальными.

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

### 1. Введение

Оксид цинка (ZnO) является прямозонным полупроводником  $A^2B^6$  с шириной запрещенной зоны 3.4 eV и высокой энергией связи экситонов ( $\sim 60$  meV) [1]. В последние годы интерес к ZnO резко усилился из-за огромных возможностей использования ZnO в тонкопленочных транзисторах, светодиодах, лазерах, фотодетекторах и т.д. [2–4]. Кроме этого, ZnO считается исключительно перспективным материалом, используемым в качестве прозрачного электрода в кремниевых солнечных батареях [4]. Для многих приложений в микроэлектронике и оптоэлектронике требуется вырастить высококачественный слой ZnO на проводящей полупроводниковой подложке [2,4]. Для получения эпитаксиальных слоев ZnO могут быть использованы подложки нитрида галлия (GaN) и карбида кремния (SiC). Относительно высокая стоимость этих подложек большого диаметра препятствует их широкому применению в указанных целях. ZnO неплохо растет и на сапфире, но сапфир является диэлектриком и имеет низкий коэффициент теплопроводности, что ограничивает его использование. Поэтому чаще всего в качестве полупроводниковой подложки используется кремний (Si) [1,2]. Здесь необходимо подчеркнуть, что на кремнии вообще не рекомендуется растить слои полупроводников  $A^2B^6$ , так как они в подавляющем большинстве случаев вступают в химическую реакцию с кремнием [5]. В частности, ZnO вступает с Si в целую серию реакций, основной из которых является следующая реакция



Константа этой реакции очень велика ( $\sim 10^{22}$ ) и убывает с ростом температуры, что говорит о том, что она протекает самопроизвольно и очень активно. Кроме того, ZnO также активно вступает в реакцию с  $\text{SiO}_2$  с образованием вначале  $\text{ZnSiO}_3$ , а затем  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . Результатом этих реакций является промежуточный слой на границе раздела ZnO/Si толщиной порядка 1 nm, состоящий из аморфных и поликристаллических фаз  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{ZnSiO}_3$ , Zn,  $\text{SiO}_2$ . Этот слой серьезно препятствует упорядочению молекул ZnO кремнием, что, в конечном счете, приводит к невысокому качеству пленки ZnO/Si. Поэтому в настоящей работе предлагается выращивать ZnO на подложке Si с предварительно нанесенным на нее буферным слоем эпитаксиального SiC ( $\sim 50$ – $100$  nm). Приемлемая разность параметров решеток ZnO и SiC ( $< 6\%$ ) позволит вырастить эпитаксиальный слой ZnO. Предельно низкая реакционная способность карбида кремния не дает ему возможности прореагировать с ZnO, поэтому ничто не мешает эпитаксиальному упорядочиванию ZnO слоем SiC. Карбид кремния на кремнии предлагается выращивать методом химического замещения атомов, что позволит получить низкодефектный эпитаксиальный слой SiC на Si несмотря на значительную разницу в параметрах решеток SiC и Si [6–8]. В частности, такой буферный слой приводит к значительному улучшению качества пленок ZnO, получаемых магнетронным распылением [9,10].

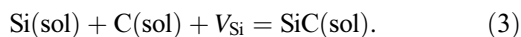
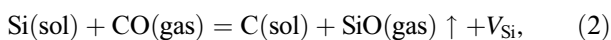
Оксид цинка является едва ли не рекордсменом по числу методов выращивания [1–4,11]. Связано это с тем, что до сих пор так и не удалось найти относительно дешевого метода получения высококачественного ZnO на подложках большой площади. В настоящей работе

предлагается выращивать ZnO методом молекулярного наслаивания [11,12]. Метод основан на проведении циклов последовательных чередующихся химических реакций молекул газообразных реагентов с поверхностью подложки. Важнейшим отличительным признаком данного метода является саморегуляция процесса: взаимодействие каждого из газообразных реагентов с поверхностью подложки приводит к образованию новых структурных единиц, химически связанных с поверхностью подложки. Результатом одного цикла поочередной раздельной обработки газообразными реагентами является образование на поверхности подложки монослоя синтезируемого соединения. Толщина синтезируемого слоя при этом определяется количеством циклов таких реакций, а природа синтезируемого вещества — химическим составом реагентов.

Основы метода молекулярного наслаивания были разработаны в 1960–1970 гг. В.Б. Алесковским и С.И. Кольцовым. В конце 1970-х годов Т. Suntola разработал аналогичный метод синтеза пленок сульфида цинка, получивший название ALE (Atomic Layer Epitaxy). 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 роста поликристаллического ZnO на кремниевых подложках без буферного слоя и со слоем SiO<sub>2</sub> [11–1].

## 2. Методика эксперимента

Эпитаксиальный слой SiC выращивался на подложках Si(100) *n*- и *p*-типа методом химического замещения атомов [6–8]. При этом использовалась топохимическая реакция между монокристаллической подложкой Si и газообразным монооксидом углерода CO. Анализ показал, что главная реакция распадается на две последовательные стадии

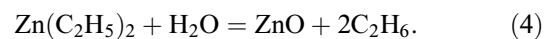


Кремниевые вакансии  $V_{\text{Si}}$  играют ключевую роль на обеих стадиях превращения [7,8]. На первой стадии они обеспечивают не только диффузию реагента CO к зоне реакции, но и продукта реакции SiO из зоны реакции. Кроме того, атом C и вакансия  $V_{\text{Si}}$ , которые на стадии (2) образуются парами, испытывают сильное взаимодействие между собой, вызванное перекрытием упругих полей в среде с кубической симметрией, каковой является кристалл кремния [7]. В частности, если эти пары выстраиваются в направлении  $\langle 111 \rangle$ , что соответствует минимуму энергии, то они образуют устойчивую конфигурацию, называемую нами дилатационными диполями, по аналогии с электрическими диполями. Фактически, кремний, насыщенный такими дилатационными диполями (4 диполя на одну ячейку Si),

представляет собой промежуточный комплекс или промежуточную фазу для превращения в карбид кремния практически безбарьерно [14]. Поскольку объем ячейки SiC в два раза меньше объема ячейки Si, то наличие вакансий и здесь играет ключевую роль, обеспечивая безбарьерное смещение больших областей кристалла.

Топохимическая реакция (2), (3) протекала в вакуумной печи при температуре  $T = 1280^\circ\text{C}$  и давлении CO  $p_{\text{CO}} = 0.4 \text{ Torr}$  в течение 25 min. При этом образовывалась эпитаксиальная пленка SiC толщиной примерно 50 nm из смеси преимущественно гексагональных полиморфов 4H и 6H [15]. Под пленкой SiC в объеме Si происходило образование пустот и полостей, вызванное эволюцией ансамбля дилатационных диполей и просто кремниевых вакансий. На качество SiC они не влияют.

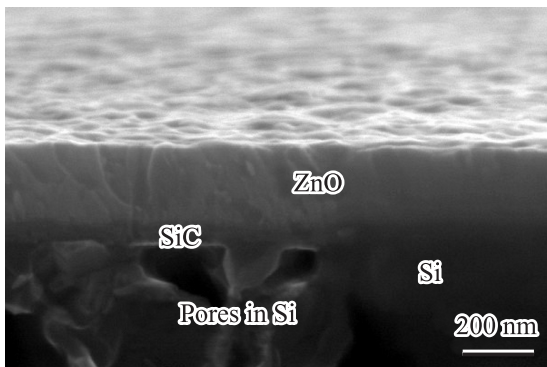
Затем на полученные темплеты Si с буферным слоем SiC методом молекулярного наслаивания наносились пленки ZnO. Для синтеза ZnO использовались поочередно реагенты диэтилцинк  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и деионизированная вода H<sub>2</sub>O. Эти вещества, имеющие достаточно высокое давление паров, подавались в потоке азота, который выполнял функции газа-носителя. При воздействии на подложку паров воды на ней образуется адсорбированная фаза из соответствующих OH-групп. При последующем воздействии диэтилцинком за счет взаимодействия с ними на подложке образуются структурные единицы ZnO. Сумма этих двух стадий описывается реакцией



При заданном поочередном потоке реагентов температура выбирается таким образом, чтобы избыток реагентов вместе с продуктом реакции C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> успевал удалиться из реактора. В данной работе температура процесса была равна 250°C, а общая толщина пленок ZnO составляла ~ 200 nm. При росте ZnO этим методом не требуется диффузии реагента через образующийся слой к границе с подложкой, как это необходимо для протекания реакции при росте SiC на Si. Реакции происходят на поверхности подложки с большой скоростью, поэтому рост пленок определяется в основном скоростью доставки молекул реагента из газовой фазы к поверхности подложки. Время обработки подложки в парах реагента составляло  $10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ , продувка — 4–5 s. Таким образом, время нанесения одного монослоя (одного цикла реакций) было порядка 8–10 s.

## 3. Результаты исследований

Пленки ZnO, выращенные методом молекулярного наслаивания на темплетях Si с буферным слоем SiC, исследовались различными методами, в частности, спектральной эллипсометрией в диапазоне 0.7–6.5 eV, дифракцией быстрых электронов (с энергией ~ 50 keV), рамановской спектроскопией, а также сканирующей



**Рис. 1.** Изображение среза образца ZnO/SiC/Si(100) *n*-типа, полученное с помощью сканирующего микроскопа. Под слоем SiC видны поры и пустоты в объеме Si.

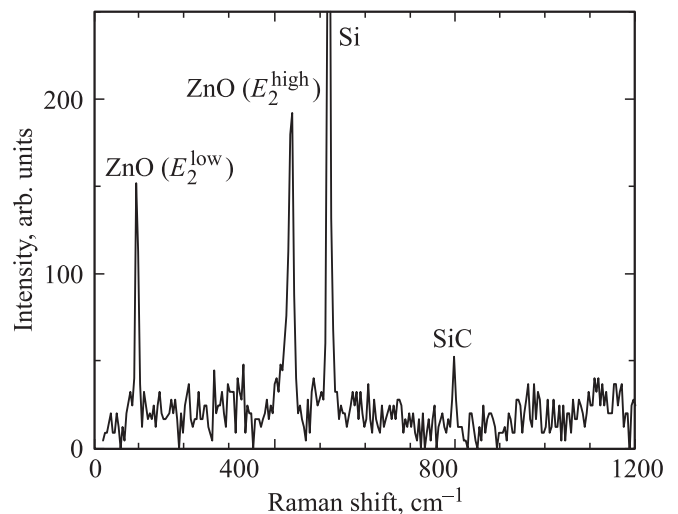
электронной микроскопией с использованием энергодисперсионного спектрометра для микроанализа элементного состава.

На рис. 1 приведено изображение среза образца ZnO/SiC/Si(100) *n*-типа, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Слой ZnO имеет толщину около 200 nm. Под слоем карбида кремния толщиной  $\sim 50$  nm отчетливо видны поры и пустоты в объеме подложки кремния, которые образовались в результате топохимической реакции (2), (3). Релаксация упругих напряжений в пленке SiC и отсутствие в ней дислокаций несоответствия решеток непосредственно связаны с формированием этих пор [6–8]. Микроэлементный анализ, который выполнялся в различных точках пленки ZnO, как по поверхности, так и по глубине, показал высокую стехиометричность состава пленки, избыток атомов кислорода не превышал 5%. Важно отметить, что наличие буферного слоя SiC сильно изменяет структуру пленки ZnO. Без буферного слоя островки ZnO имеют размер  $\sim 15$ –20 nm и сильно вытянутую сигарообразную форму [12]. При наличии буферного слоя SiC островки ZnO более крупные  $\sim 100$ –150 nm и симметричные, а поверхность пленки более гладкая (рис. 1). Предположительно это связано с ориентирующим действием слоя SiC.

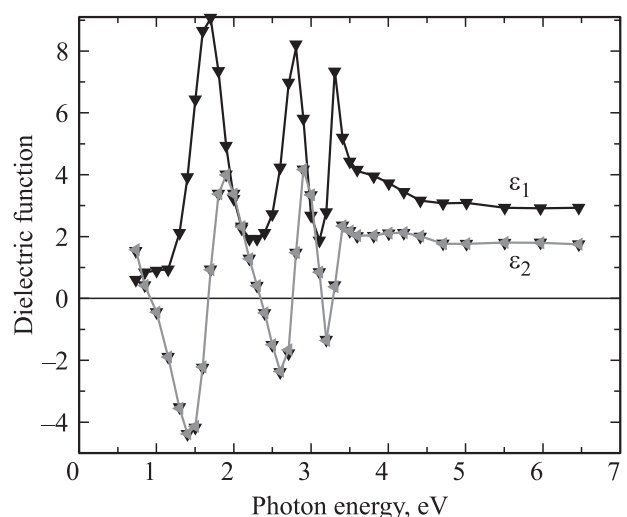
На рис. 2 представлен рамановский спектр образца ZnO/SiC/Si(100) *n*-типа. Отчетливо видны пики  $E_2^{\text{high}}$  ( $438 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $E_2^{\text{low}}$  ( $98 \text{ cm}^{-1}$ ), отвечающие колебаниям атомов Zn и O перпендикулярно оси симметрии гексагонального кристалла ZnO. Тем самым проявляется гексагональная структура эпитаксиального ZnO. Несмотря на малую толщину буферного слоя SiC, его основной пик  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  виден достаточно хорошо.

На рис. 3 показан эллипсометрический спектр образца ZnO/SiC/Si, т.е. зависимость вещественной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частей диэлектрической проницаемости образца от энергии фотонов, измеренной эллипсометром M-2000D компании J.A. Woollam с вращающимся компенсатором. Для его анализа использовалась

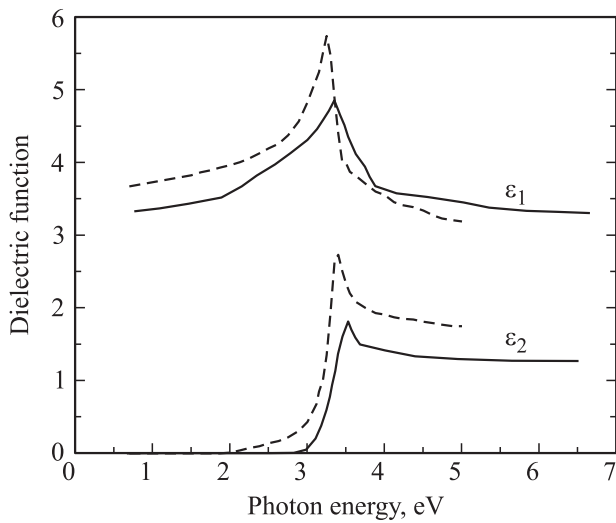
простейшая однослойная эллипсометрическая модель. В качестве подложки для этой модели использовался эллипсометрический спектр гетероструктуры SiC/Si, измеренный заранее. Структура этого спектра хорошо известна [15]. Слой ZnO описывался единственным слоем в этой модели, оптические константы которого считались неизвестными и аппроксимировались сплайном с шагом 0.2 eV. Сверху этого слоя стандартным методом вводилась шероховатость [15]. Ее высота не превышала 2 nm. Таким образом, из экспериментальных данных извлекалась информация о толщине слоя ZnO и его оптических константах, т.е. зависимости  $\epsilon_1$  и



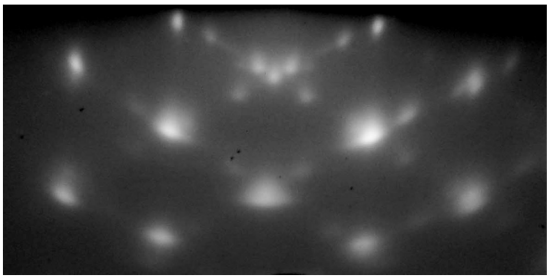
**Рис. 2.** Рамановский спектр образца ZnO/SiC/Si(100) *n*-типа с вычтенным фоном. Пики ZnO отвечают колебаниям  $E_2^{\text{low}}$  ( $96 \text{ cm}^{-1}$ ),  $E_2^{\text{high}}$  ( $438 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Рис. 3.** Зависимость вещественной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частей диэлектрической проницаемости образца ZnO/SiC/Si(100) *n*-типа от энергии фотонов. Точки — экспериментальные данные, полученные на эллипсометре M-2000D компании J.A. Woollam, сплошные линии — теоретическая однослойная модель с толщиной слоя ZnO, равной 185 nm.



**Рис. 4.** Оптические константы ZnO, вычисленные из экспериментальных данных рис. 3 с помощью аппроксимации сплайнами. Штриховые линии — данные монографии [16] для ординарного луча.



**Рис. 5.** Электронограмма образца ZnO/SiC/Si(100) *n*-типа, полученная электронографом ЭМР-100 при энергии электронов 50 keV. Поликристаллическая фаза отсутствует.

$\epsilon_2$  от энергии фотонов. Толщина слоя ZnO в данном образце оказалась равной  $(185 \pm 5)$  nm, что прекрасно согласуется с данными электронной микроскопии (рис. 1). Диэлектрическая проницаемость ZnO, выращенного молекулярным наслаиванием, изображена на рис. 4. Там же приводится сравнение с данными по монокристаллическому ZnO монографии [16]. Видно, что ZnO, выращенный молекулярным наслаиванием, уступает по качеству монокристаллу, так как его пики не такие высокие, как у монокристалла, что объясняется весьма низкой температурой роста  $250^\circ\text{C}$ . Тем не менее, прямая запрещенная зона  $\sim 3.4$  eV проявляется у данного ZnO исключительно хорошо. Более того, ZnO, выращенный молекулярным наслаиванием, является более прозрачным, чем монокристалл ZnO [16], так как у него  $\epsilon_2$  меньше при энергиях, меньших ширины зоны 3.4 eV. Это свидетельствует о том, что данный ZnO исключительно чистый, не содержит примесей, поглощающих свет (наличие таких примесей часто связывают с избытком Zn). Также следует подчеркнуть, что ZnO, выращенный мо-

лекулярным наслаиванием, исключительно однороден по толщине. Даже на 3 дюймовых пластинах среднеквадратичное отклонение по толщине слоя ZnO, измеренное эллипсометром, не превышает 2%.

На рис. 5 приведена дифрактограмма быстрых электронов для образца ZnO/SiC/Si(100) *n*-типа, полученная на электронографе ЭМР-100 при энергии электронов 50 keV. Из рис. 5 следует, что слой ZnO/SiC/Si(100) является эпитаксиальным и содержит лишь незначительное количество двойников. Поликристаллическая и текстурированная фазы в нем полностью отсутствуют. Отметим, что на подложке Si(100) *p*-типа (с подслоем SiC) также образовывался эпитаксиальный слой ZnO. Однако, в отличие от подложки Si(100) *n*-типа этот слой содержал не только двойники, но и незначительное количество текстурированной фазы. Дифрактограмма для образца ZnO, выращенного в тех же условиях непосредственно на подложке Si, т.е. без буферного слоя SiC, показывает в основном поликристаллическую фазу лишь с небольшой долей эпитаксии. Это объясняется тем, что на границе раздела ZnO/Si происходит цепочка химических реакций в твердой фазе, начинающаяся с реакции (1). Продукты реакции, которые располагаются непосредственно на границе раздела, мешают эпитаксиальному упорядочению ZnO подложкой. Поэтому SiC играет роль не только буферного слоя, существенно улучшающего согласование решеток ZnO и Si, но и важную роль изолирующего слоя между ZnO и Si.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе доказано, что использование SiC в качестве промежуточного слоя значительно улучшает качество ZnO, обеспечивая стехиометрический и эпитаксиальный рост ZnO на Si. Слой SiC толщиной 50–100 nm предлагается получать методом химического замещения атомов, что дает эпитаксиальную структуру SiC при минимальном количестве дислокаций несоответствия решеток. Эллипсометрический анализ выявил исключительную однородность по толщине слоя ZnO, получаемого методом молекулярного наслаивания, прямую запрещенную зону  $\sim 3.4$  eV, а также практически полное отсутствие примесей, поглощающих свет при энергиях, меньших запрещенной зоны. Рамановский и электронографический анализ показали высокое структурное совершенство слоя ZnO, полученного методом молекулярного наслаивания даже при весьма низкой температуре роста  $T = 250^\circ\text{C}$ . Отсутствие поликристаллической фазы делает этот метод очень перспективным для выращивания слоев ZnO на Si с промежуточным слоем SiC.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров СПбГУ по направлению „Нанотехнологии“ и „Инновационные технологии композитных наноматериалов“.

## Список литературы

- [1] V.A. Coleman, C. Jagadish. In: Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures / Ed. C. Jagadish, S.J. Pearton. Elsevier, Oxford (2006).
- [2] C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts. Zinc Oxide. Springer, Berlin (2010). 359 p.
- [3] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchiikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, J. Appl. Phys. **98**, 041 301 (2005).
- [4] K. Elmer. In: Handbook of Transparent Conductors / Ed. D.S. Ginley. Springer, N. Y. (2010). P. 193.
- [5] В.В. Антипов, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **58**, 612 (2016).
- [6] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Appl. Phys. **113**, 024 909 (2013).
- [7] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D **47**, 313 001 (2014).
- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **56**, 1457 (2014).
- [9] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Е.В. Осипова, С.В. Разумов, А.В. Кандаков. Опт. журн. **78**, 7, 29 (2011).
- [10] A.V. Osipov, S.A. Kukushkin, N.A. Feoktistov, E.V. Osipova, N. Venugopal, G.D. Verma, B.K. Gupta, A. Mitra. Thin Solid Films **520**, 6836 (2012).
- [11] T. Tynell, M. Karppinen. Semicond. Sci. Technol. **29**, 043 001 (2014).
- [12] И.Х. Акопян, В.Ю. Давыдов, М.Э. Лабзовская, М.Э. Лабзовская, А.А. Лисаченко, Я.А. Могунов, Д.В. Назаров, Б.В. Новиков, А.И. Романычев, А.Ю. Серов, А.Н. Смирнов, В.В. Титов, Н.Г. Философов. ФТТ **57**, 1817 (2015).
- [13] R. Kudrawiec, J. Misiewicz, L. Wachnicki, E. Guzewicz, M. Godlewsk. Semicond. Sci. Technol. **26**, 075 012 (2011).
- [14] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **56**, 761 (2014).
- [15] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ПЖТФ **42**, 4, 1 (2016).
- [16] S. Adachi. Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors: Numerical data and graphical information. Kluwer Academic Publishers, Boston (1999). 714 p.