

## STRUCTURA SUPRAFETEI STRATURILOR DE AlN DEPUSE PE Si PRIN METODA HVPE LA ETAPA INIȚIALĂ DE OBTINERE

**Simion RAEVSCHI, Mihail KOMPAN\*, Yurii ZHILYAEV\*, Leonid GORCEAC, Vasile BOTNARIUC**

*Laboratorul de cercetări fundamentale „Fizica Semiconductoarelor”*

*\* Institutul Fizico-Tehnic „A.Ioffe”, Sankt Petersburg, Russia*

The surface structure of AlN layers deposited on the Silicon substrates at the initial stage of germination was studied by the Atomic Force Microscopy (AFM) method. The layers have been deposited by the Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE) at 1100°C. It was determined that: a) germination follows the 3D model; b) mechanisms of layers growth are changing at the initial deposition stage; c) layers relief can be described in the approximation of a polynomial with elementary Gauss functions as arguments.

### Introducere

Studierea proceselor inițiale de formare a straturilor heteroepitaxiale prezintă un interes deosebit, în primul rând, pentru obținerea straturilor cu proprietăți dirijabile necesare și, în al doilea rând, pentru sintetizarea straturilor nanodimensionale cu proprietăți fundamentale noi. În [1] au fost prezentate rezultatele cercetărilor structurilor nanodimensionale de GaN depuse pe siliciul oxidat. În continuare prezentăm unele rezultate ale cercetărilor straturilor de AlN depuse pe siliciu. Nitritul de aluminiu este un dielectric cu banda energetică directă largă ( $\sim 6.2$  eV), are temperatură înaltă de topire ( $\sim 2800^\circ\text{C}$  la 4 GPa), este mecanic dur, termodinamic stabil în medii de acizi, baze, săruri la temperaturi și presiuni joase și ridicate, cu radiație nucleară. În metalurgie este aplicat la confecționarea cuptoarelor. Datorită conductibilității termice excesive ( $\sim 285$  W/m.K) și conductibilității electrice joase, se utilizează în electronică, termoelectricitate ca material pentru suporturi. Are proprietăți piezoelectrice potrivite pentru confecționarea senzorilor acustici la un diapazon larg de frecvențe, a dispozitivelor cu unde acustice de suprafață. În ultimii ani s-au intensificat brusc cercetările acestui compus datorită aplicării în optoelectronică la elaborarea laserelor și diodelor luminescente pentru diapazoanele albastru și ultraviolet ale spectrului.

Lucrarea de față este consacrată cercetării straturilor subțiri de AlN depuse pe siliciu sub aspectul aplicării ca straturi buferale la obținerea nitritului de galiu pe substraturi eterogene. Cercetarea structurii suprafeței straturilor în evoluare va permite optimizarea condițiilor de obținere a straturilor calitative, deoarece calitatea stratului depus posterior este determinată în cea mai mare măsură de calitatea stratului depus anterior. Cercetările de acest gen au și valoare principială, deoarece mecanismele de germinare și specificul creșterii straturilor epitaxiale a nitriților - 111, necesare la îmbunătățirea parametrilor dispozitivelor confecționate, până în prezent nu sunt bine determinate [2].

În lucrare se demonstrează evoluarea în timp a mecanismelor de creștere a straturilor AlN depuse pe siliciu prin metoda HVPE la temperaturi înalte. Se arată ca forma unei granule (particule dispersate) poate fi descrisă cu un Gaussian, iar relieful structurii în întregime poate fi aproximat cu un polinom, ale cărui argumente descriu forma fiecărei granule aparte aranjate statistic pe suprafața substratului.

### Experiment

Straturile de AlN au fost obținute într-un reactor de cuarț aranjat orizontal la presiunea de 5 cm H<sub>2</sub>O, mai ridicată decât cea atmosferică. Ca gaze de antrenare și reactante au fost utilizate hidrogenul, amoniacul, clorura de hidrogen (puritate 6N). Aluminiul (puritate 6N) din zona sursei în regiunea de depunere a straturilor era transportat cu un flux de HCl diluat în hidrogen. Raportul fluxurilor H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> era 2:1, iar consumul HCl – 5 smlpm. Temperatura în zona sursei de Al era stabilită la 850°C, iar în regiunea de creștere a straturilor – 1100°C, timpul de depunere constituia 300 sec. Ele au fost obținute pe substraturi de siliciu(111). În timpul proceselor de depozitare substraturile erau rotite de un flux de hidrogen cu o viteză de 60 rpm. Nemijlocit înainte de a fi introduse în reactor, substraturile erau corodate în soluții standard pentru siliciu. Suprafețele straturilor au fost studiate prin metodele SEM (Scaneeng Electron Microscopy) și AFM (Atomic Force Microscopy) la

temperatura camerei în condiții atmosferice. Măsurările se efectuau la o instalație a companiei NT- MDT cu utilizarea cantilevelor standarde de nitrit de siliciu. Existența straturilor de AlN pe Si era confirmată prin metoda RBS (Rutherford Back Scattering) cu aplicarea unui fascicol de particule  $\alpha$  și, comparativ, prin metoda spectroscopiei Raman. Unele rezultate ale cercetărilor straturilor de AlN/Si prin metoda SCAN și a spectroscopiei Raman au fost prezentate în [3]. În lucrarea de față prezentăm rezultatele cercetărilor proprietăților fizice ale straturilor AlN/Si(111) studiate prin metoda AFM.

### Rezultate

Imaginea AFM a unui strat de AlN depus pe Si(111) prin metoda HVPE este prezentată în Figura 1. Structura stratului este reliefată; stratul prezintă un ansamblu de particule dispersate (pd) statistic distribuite pe suprafață.

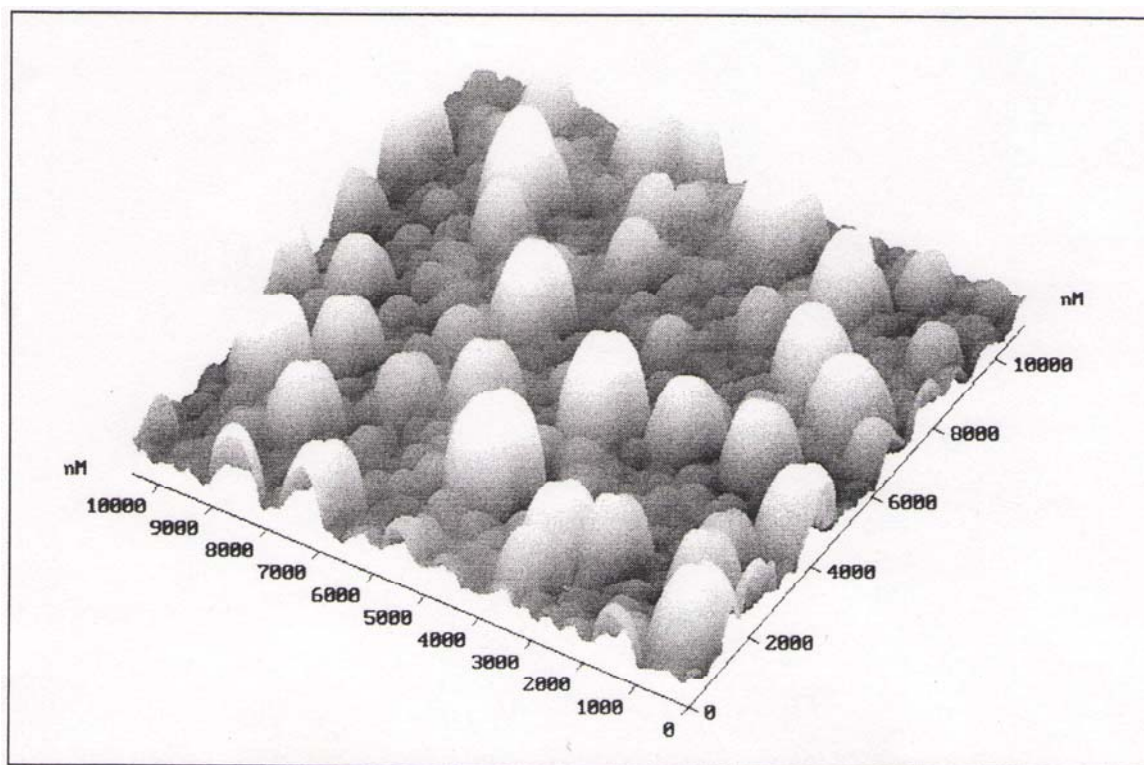
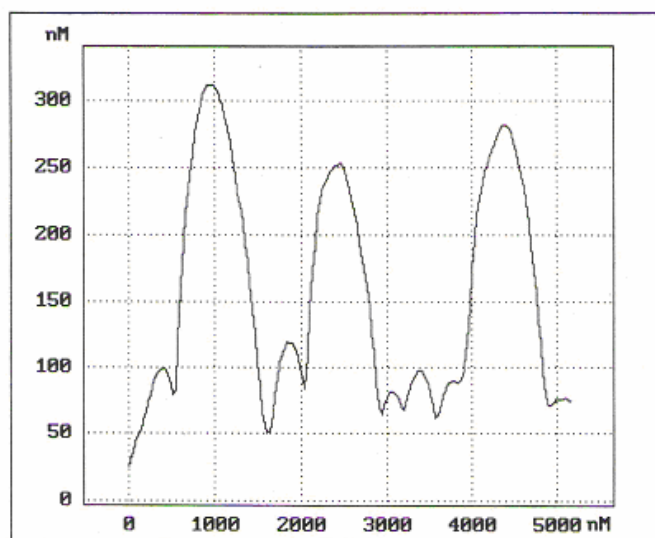


Fig.1. Profilul suprafeței stratului AlN depus pe Si(111) la 1100°C, 300 sec.

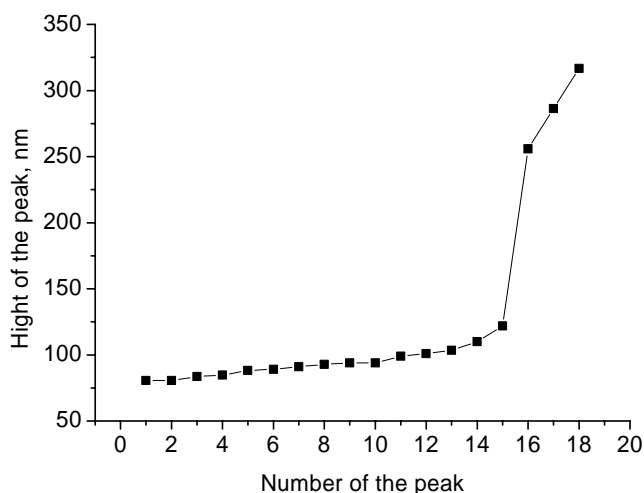
După dimensiunile geometrice (înălțime, diametru) aceste pd pot fi împărțite în două categorii principale: prima – cu dimensiuni mai mari, de culoare mai deschisă și a doua – cu dimensiuni mai mici, de culoare mai închisă. Densitatea pe suprafață a particulelor mari este mult inferioară densității particulelor mici. Raportul suprafețelor ocupate pe substrat de pd mari/mici este de 2/3.

În Figura 2 prezentăm relieful unei secțiuni transversale pentru pd cu dimensiuni mai mari. Relief asemănător poate fi obținut și pentru secțiuni transversale cu pd de dimensiuni mici. Pd de dimensiuni mari și mici au înălțimile cuprinse în intervalele 250-350 nm și 80-120 nm, corespunzător. Distribuția pd după dimensiuni în două categorii poate fi mai ușor evidențiată din graficul dependenței înălțimii vârfurilor funcție de numărul lor în ordinea succesivă, crescătoare (Fig.3). Numerotarea particulelor după dimensiuni este justificată de caracterul statistic al aranjării lor pe suprafața substratului. Din figură se evidențiază un prag abrupt (de 130 nm) care desparte ansamblul de pd cu dimensiuni mici de cele cu dimensiuni mari. Acest prag demonstrează schimbarea mecanismelor de creștere a stratului în procesul de evoluare de la etapa inițială de germinare a granulelor la etapa ulterioară de formare a pd cu dimensiuni mai mari, creșterea stratului continuu.



**Fig.2.** Relieful AFM al unui strat de AlN depus pe Si(111) în secțiunea transversală cu pd mai mari.

Grosimea stratului continuu, apreciată din Figura 2, este de  $\sim 70$  nm. Înălțimea pd cu dimensiuni mari atinge  $\sim 300$  nm după 300 sec. de depozitare (viteza de creștere a pd atinge  $\sim 1$  nm/sec). Luând în considerație distribuția pd după dimensiuni (Fig.3), se poate afirma ca stratul continuu se formează după 230 sec. de depozitare, atunci când sunt schimbări și în mecanismele de creștere a stratului.



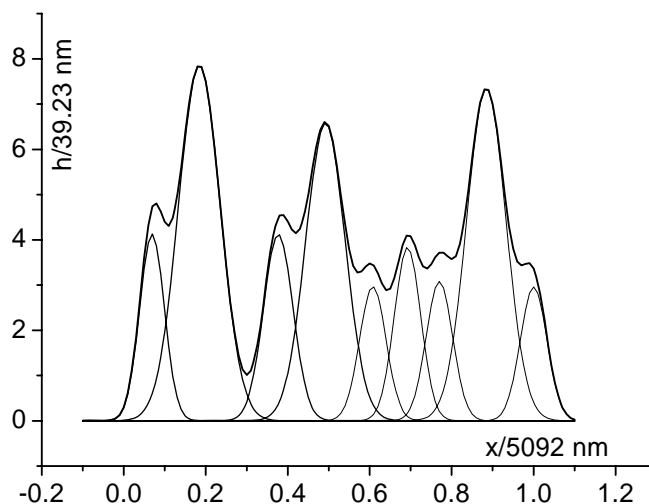
Show Desktop.scf

**Fig.3.** Distribuția în ordine succesivă după înălțime a particulelor dispersate de AlN dupuse pe Si prin metoda HVPE la 1100°C, 300 sec.

Reieșind din cele expuse, se poate de propus un model de formare a stratului de AlN pe Si(111). Se știe că chiar și suprafețele ideale ale plachetelor obținute din cristale perfecte sunt cu terase, trepte, conțin defecte de suprafață cu adatomii sau vacanții punctuale, dislocații, defecte liniare și de altă origine. Neomogenitatea, chiar și la cele mai perfecte suprafețe de Si, depășește 10 nm. Suprafața neomogenă, reală, a substraturilor afectează considerabil procesul de germinare, de creștere a noului strat, îndeosebi la obținerea straturilor eterogene. La etapa inițială de depozitare germinarea straturilor are loc în preajma defectelor. Defectele sunt statistic distribuite pe suprafața substratului ca și granulele condensate ale noii faze. În succesiune, dezvoltarea dimensiunilor granulelor este asigurată nu doar de fluxul de reactanți din mediu gazos, dar și de fluxul de compuși, formați pe substrat în urma proceselor de difuzie pe suprafață.

Mecanisme asemănătoare de transfer de masă au loc și la heteroepitaxia straturilor de GaN [4,5]. Fluxul pe suprafață, spre centrele inițial formate, se datorează afinității mai mari între substanțele proprii față de afinitatea între substanțe eterogene (AlN, Si). Viteza de creștere a granulelor inițial formate se intensifică și din contul măririi suprasaturației deasupra suprafeței granulelor față de suprasaturația deasupra suprafeței substratului. La etapa inițială de germinare această diferență este neînsemnată, cauza fiind concentrația relativ mică a centrelor de germinare, precum și dimensiunile mici ale granulelor. Cu creșterea volumului (suprafeței) granulelor, această diferență crește, se intensifică și fluxul reacțiilor spre suprafața granulelor. Procesul de germinare a granulelor noi pe suprafața substratului are loc continuu, însă aceste granule, cu dimensiuni mai mici, sunt absorbite de cele cu dimensiuni mai mari în urma proceselor de coalescență. În așa mod, densitatea pe suprafață a granulelor timp de  $\sim 230$  sec. se schimbă neînsemnat. După ce substratul este acoperit cu AlN, mecanismul de difuzie pe suprafață nu mai participă la dezvoltarea granulelor.

La intersecția suprafețelor granulelor inițial formate, cu dimensiuni mai mari, apar hotare abrupte favorabile formării granulelor noi. În așa mod, pe suprafața straturilor apar două feluri de granule: mai mari – cu evoluare de la defectele de suprafață ale substratului și mai mici – formate mai târziu, în procesul de evoluare a grosimii stratului AlN. Curba reliefului stratului în secțiune transversală poate fi aproximată cu un polinom ale cărui argumente sunt funcții elementare Gauss, funcții care descriu legea normală de distribuție a erorilor comensurabile (Fig.4). Fiecare argument al acestui polinom descrie relieful unei granule elementare  $i$  din ansamblul de pd depuse pe suprafața substratului, cu centrul  $m_i(x, y)$ . În preajma acestui centru (centru de germinare) are loc evaluarea granulei după dimensiuni cu timpul. Devierea medie pătrată  $\sigma_i(x,y)$  prezintă raza medie a granulei  $r_i(x, y)$ , iar valoarea maximală a funcției elementare pentru granula dată  $f_i(\sigma_i) = 1/\sigma_i \sqrt{2\pi}$  – înălțimea. Din această expresie observăm că înălțimea și raza granulei nu sunt independente și, deci, pentru descrierea evoluării dimensiunilor granulelor cu timpul este suficient a determina numai valoarea unuia din acești parametri. Această concluzie are valoare principială la modelarea și cercetarea proceselor de depunere a straturilor în evoluție. Într-adevăr, în procesul de depunere dimensiunile granulelor în planul substratului se măresc și, cu timpul, granulele ajung în contact, se suprapun, suprafața substratului se acoperă complet cu stratul depus. Valoarea razei granulei nu mai poate fi apreciată experimental. În schimb, determinarea înălțimii ei în secțiune transversală nu prezintă mari dificultăți.



**Fig.4.** Relieful secțiunii transversale a unui strat de AlN depus pe siliciu în aproximație. Curba modulatoare este determinată de relieful pd elementare descrise în aproximația Gauss.

Simetria radială a pd este determinată în mare măsură de condițiile tehnologice de obținere, mai concret – de rotirea substratului față de fluxul cu gaze reactante, precum și de viteza excesivă a reacțiilor de sinteză a AlN. O anumită anizotropie a reliefului stratului este determinată de anizotropia substratului, precum și a compusului sintetizat.

Formarea granulelor separate de AlN pe suprafața siliciului demonstrează că depunerea stratului la etapa inițială are loc conform modelului tridimensional, 3D (modelul Folmer - Weber).

#### **Concluzii**

Straturi subțiri de AlN pe substraturi de siliciu au fost sintetizate prin metoda HVPE. Structura straturilor a fost cercetată prin metoda AFM. S-a constatat că germinarea straturilor are loc după modelul tridimensional, 3D. Granulele formate prezintă un ansamblu de particule dispersate statistic distribuite pe suprafața substratului. În procesul de evoluare de la etapa inițială discretă la etapa de formare a stratului continuu are loc schimbarea mecanismelor de creștere a straturilor. Relieful straturilor poate fi aproximat cu un polinom ale cărui argumente sunt funcții elementare Gauss.

#### **Referințe:**

1. Бессолов В.Н., Жилиев Ю.В., Коненкова Е.В., Кукушкин С.А., Лукьянов А.В., Раевский С.Д., Федирко В.А.. Начальные стадии роста GaN на оксидированном кремнии // Письма в ЖТФ, 2001, т.27, вып.23, с.60-68.
2. Кукушкин С.А., Слезов В.В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел. - С.- Петербург: Наука, 1996.
3. Raevschi S., Davydov V., Zhilyaev Y., Gorceac L., Botnariuc V. Obținerea straturilor AlN pe Si prin metoda HVPE și cercetarea proprietăților lor // Studia Universitatis, 2008, nr.2 (12), p.217-220.
4. Кукушкин С.А., Бессолов В.Н., Осипов А.В., Лукьянов А.В. Зарождение полупроводников 111-нитридов при гетероэпитаксии // ФТТ, 2001, т.43, вып.12, с.2135- 2138.
5. Бобровникова И.А., Ивонин И.В., Новиков В.А., Преображенский В.В. Теоретическое и экспериментальное исследование поверхностных процессов при молекулярно-лучевой эпитаксии нитрида галлия // ФТП, 2009, т.43, вып.3, с.422-428.

*Notă:* Lucrarea a fost parțial elaborată în cadrul Proiectului instituțional 06.408.039F finanțat de către CSSDT al AȘM.

Prezentat la 01.04.2010