

EVOLUAREA PARTICULELOR DISPERSATE DE AIN DEPUSE PE SI PRIN METODA HVPE LA ETAPA DE FORMARE A STRATULUI CONTINUU

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

LCȘ „Fizica Semiconductoarelor”,

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

Evolution of growth of the disperse particles of AIN which has been grown up on substrates of silicon during formation of a continuous layer are studies by AFM (Atomic Force Microscopy) method.

Layers have been grown up by HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) method at 1100°C.

It is established: a) nucleation occurs according to three dimensional model; b) layers are formed of two categories of disperse particles; c) growth rate of categories differ; d) at an initial stage of growth there is a latent period of time when superficial concentration of disperse particles remains to a constant.

Introducere

Straturile epitaxiale continue cu suprafața poleită, perfectă se utilizează la confecționarea majorității covârșitoare a dispozitivelor cu semiconductoare. De aceea, obținerea straturilor continue omogene, cu proprietăți fizice și suprafețe corespunzătoare, are valoare aplicativă importantă. Creșterea straturilor perfecte depinde de mai mulți factori: temperatură, presiune, concentrația componentelor reactante, durata și consecutivitatea proceselor tehnologice, mediul ambiant, structura și calitatea suprafeței substraturilor, corespunderea structurii cristaline și coeficienților de dilatare termică a stratului și substratului etc. Un rol aparte în obținerea straturilor epitaxiale revine etapei inițiale de depunere – de evoluare a particulelor dispersate (pd) de la etapa de nuclearizare până la etapa de formare a stratului continuu. Timpul de acoperire a substratului cu stratul continuu este determinat, pe lângă unii factori menționați *supra*, și de alți factori, printre care pot fi evidențiate doi esențiali: viteza fluxului de formare a nucleelor pe suprafața substratului și evoluarea în volum a particulelor dispersate pe suprafața substratului în preajma nucleelor formate. Prezenta lucrare este consacrată cercetărilor etapei a doua de depunere a stratului continuu de AIN pe substraturi de siliciu.

Nitriții elementelor III ale Tabelului periodic sunt semiconductoare cu benzile energetice interzise largi, directe, ceea ce permite aplicarea lor la confecționarea dispozitivelor optoelectronice pentru diapazoanele verde – albastru – violet ale spectrului. Datorită proprietăților fizice potrivite (stabilitate termică și chimică în medii agresive la temperaturi ridicate, mobilități corespunzătoare ale purtătorilor de sarcină de ambele tipuri, câmpuri electrice înalte de străpungere ș.a.), acestea au perspectivă largă de aplicare și la elaborarea dispozitivelor electronice de funcționare la temperaturi și frecvențe înalte. În prezent, substraturi proprii ale acestor compuși lipsesc, motiv din care confecționarea dispozitivelor se realizează pe substraturi eterogene, ceea ce complică și mai mult procedeele tehnologice de optimizare la obținerea straturilor perfecte. Cercetărilor teoretice și experimentale ale proceselor de nuclearizare și evoluare a pd la formarea straturilor subțiri ale compușilor III-N, sintetizați pe substraturi eterogene, obținute prin diferite metode, sunt consacrate mai multe publicații, [1-3]. În [3] a fost studiată influența condițiilor tehnologice (a temperaturii, fluxului de azot) asupra structurii suprafeței straturilor epitaxiale de GaN pe Al₂O₃ (0001) depuse prin metoda MBE (Molecular Beam Epitaxy) în intervalul de temperaturi de 830–910°C. Au fost obținute valori cantitative ale densității înălțimilor și diametrelor pd în dependență de temperatură și de fluxul de azot pentru două valori ale fluxului de galiu. Au fost apreciate valorile distanței medii de deplasare liberă și coeficienții de difuzie a componentelor participante la formarea pd. S-a constatat că, în condițiile depunerii prin metoda MBE, viteza de creștere a straturilor este limitată de procesele de aprovizionare a pd cu atomi de galiu. În [2] a fost studiată, din punctul de vedere al teoriei contemporane a tranzițiilor de fază de gradul întâi, etapa inițială de nuclearizare a straturilor de GaN, depuse pe safir cu strat intermediar de AIN obținute prin metodele MBE și MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). S-a demonstrat ca mecanismele de nuclearizare a straturilor se schimbă cu temperatura. Dacă temperatura de depunere este mai mică de 500°C, atunci pe suprafața substratului mai întâi apar nucleee de galiu lichid, care în continuare, în prezența azotului, se transformă în particule dispersate de GaN. La temperaturi mai ridicate de 650°C are loc numai formarea nucleelor de GaN. Rolul decisiv la

formarea stoechiometriei particulelor dispersate de GaN îl joacă coeficientul redus de difuzie pe suprafața substratului atomilor de galiu și azot, care, la ridicarea temperaturii substratului de la 600 la 800°C, se mărește cu 7 ordine.

Anterior au fost obținute straturi nanodimensionale de nitrit de galiu pe siliciu oxidat obținute prin metoda reacțiilor chimice de transport, HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy), [4]. În [5] s-a demonstrat că nuclearea straturilor de AlN pe siliciu la temperaturi înalte, obținute prin această metodă, are loc conform modelului tridimensional. Nucleele de AlN prezintă un ansamblu de particule dispersate statistic aranjate pe suprafața substratului, iar relieful stratului format poate fi descris cu un polinom, ale cărui argumente sunt funcții elementare Gauss care descriu forma fiecărei granule.

În continuare prezentăm unele rezultate ale studierii experimentale a particulelor dispersate de AlN pe substraturi de siliciu în procesul de obținere a stratului continuu.

Experiment

Straturile de AlN au fost obținute într-un reactor de cuarț aranjat orizontal. Presiunea gazelor din reactor era mai sus de cea atmosferică cu 5 cm a coloanei de H₂O. Ca gaz de transport a fost folosit hidrogenul purificat cu un filtru de paladiu. Ca gaze reactante au fost utilizate amoniacul și clorura de hidrogen (puritate 6N). Aluminiul de puritatea 6N era transportat din zona sursei în zona de depunere a straturilor cu un flux de HCl diluat în hidrogen. Consumul fluxurilor de hidrogen, amoniac și de clorură de hidrogen constituiau, corespunzător, 4,8 slpm, 2,4 slpm și 5 smlpm. Câmpul termic al reactorului era dirijat cu patru zone separate cu încălzire rezistivă. Temperatura zonei cu aluminiu era stabilită la 850°C, iar în regiunea de depunere a straturilor – la 1100°C. Timpul de depunere a straturilor era de 5 minute. Ca substraturi au fost utilizate plachete de Si(111). În cursul proceselor de creștere a straturilor, substraturile erau rotite de un flux de hidrogen cu o viteză de 1-2 Hz. Nemijlocit înainte de a fi introduse în reactor, substraturile erau prelucrate în soluții corosive, standarde pentru siliciu. Suprafețele straturilor au fost studiate prin metoda AFM (Atomic Force Microscopy) la temperatura camerei în condiții atmosferice. Măsurările se efectuau la o instalație a companiei NT-MDT cu utilizarea senzorilor de nitrit de siliciu. Existența straturilor de AlN pe Si era confirmată prin metoda RBS (Rutherford Back Scattering) cu aplicarea unui fascicol de particule alfa și prin metoda spectroscopiei Raman [6].

Rezultate

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

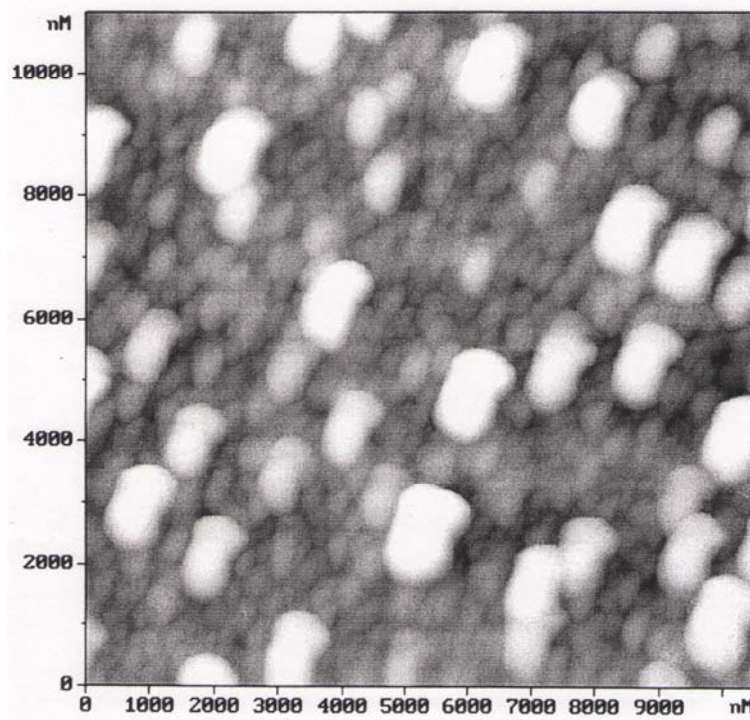


Fig.1. Imaginea frontală (AFM) a suprafeței stratului de AlN depus pe Si(111) la 1100°C timp de 5 minute.

După dimensiunile geometrice particulele dispersate pot fi repartizate în două categorii: prima – cu dimensiuni mai mari, de culoare mai deschisă și a doua – cu dimensiuni mai mici, de culoare mai închisă. După cum s-a demonstrat în [5], raportul suprafețelor ocupate pe substrat de pd mari/mici este de 2/3. Corespunzător, înălțimile lor sunt cuprinse între intervalele 250-350 nm și 80-120 nm. În Figura 2 prezentăm relieful unei secțiuni transversale pentru categoria de particule cu dimensiuni mai mici. Clasificarea pd după dimensiuni în două categorii a fost evidențiată din graficul dependenței înălțimii vârfurilor în funcție de numărul lor, în ordinea succesivă. Prezența în acest grafic a unui prag abrupt (de 130 nm) demonstrează schimbarea mecanismelor de creștere a stratului în procesul de evoluare de la etapa de nuclearizare la etapa ulterioară de formare a pd cu dimensiuni mai mari, creșterea stratului continuu.

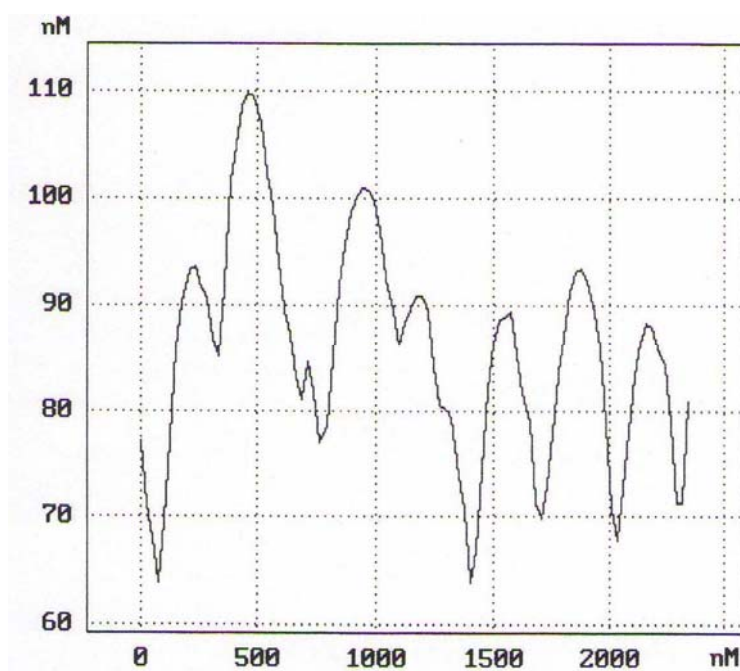


Fig.2. Imaginea AFM a secțiuni transversale a unui strat de AlN depus pe Si(111) cu particule dispersate de dimensiuni mai mici.

În procesul formării stratului continuu vitezele de creștere a pd din cele două categorii sunt constante. Pd din prima categoria au o viteză de creștere mai mare, nuclearizarea lor are loc la începutul procesului de depunere și, probabil, este stimulată de defectele structurale inerente suprafeței substraturilor. În Figura 3 prezentăm evoluarea în timp a înălțimilor pd din cele două categorii. Din grafic se poate constata că procesul de nuclearizare a pd din a doua categorie începe, ipotetic, cu întârziere. Nuclearizarea are loc pe regiunile suprafeței substraturilor mai perfecte, ceea ce favorizează difuzia lor pe suprafață, anihilarea lor parțială cauzată de coalescența cu particulele dispersate de dimensiuni geometrice mai mari, din categoria întâi.

La construirea graficelor dependenței dimensiunilor geometrice ale pd de timp, am presupus, ca și în [5], că în timpul procesului de creștere forma lor geometrică rămâne neschimbată. Această presupunere parțial se confirmă de forma granulelor cu dimensiuni diferite, deci care au timp diferit de evoluare. După cum s-a demonstrat în [3], forma granulelor compușilor 111-V se schimbă cu varierea temperaturii sau a concentrației componentelor reactante. În lucrarea de față straturile au fost sintetizate în condiții de temperatură și concentrații constante.

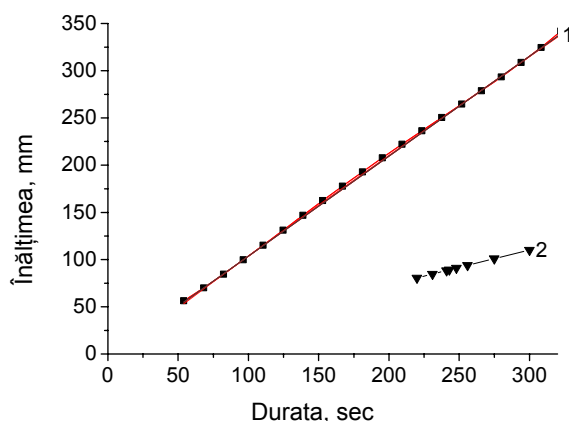


Fig.3. Evoluarea în timp a înălțimilor particulelor dispersate de AlN depuse pe plachete de Si(111) prin metoda HVPE la etapa de formare a stratului continuu.

Variația concentrației particulelor dispersate de AlN, depuse cu timpul pe siliciu la etapa inițială de formare a stratului continuu o prezentăm în Figura 4. La începutul procesului de depunere, timp de ~ 200 secunde, concentrația granulelor se schimbă neînsemnat. Particulele dispersate evoluează numai în dimensiuni. Suprafața granulelor nou-formate devine ca un catalizator al reacțiilor de sintetizare a nitritului de aluminiu.

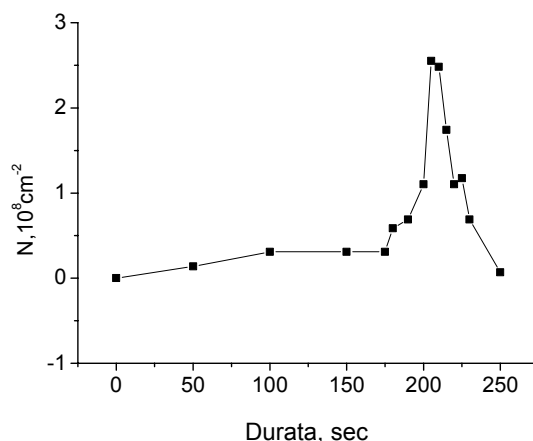


Fig.4. Evoluarea în timp a concentrației particulelor dispersate de AlN depuse pe plachete de Si(111) prin metoda HVPE la etapa de formare a stratului continuu.

Perioada latentă de evoluare a concentrației pd se schimbă brusc după o perioadă de ~ 200 secunde, când are loc o creștere bruscă. După un interval de timp destul de scurt, concentrația pd scade brusc la nivelul inițial. De menționat că timpul în care concentrația pd crește considerabil corelează rezonabil cu timpul de apariție a pd cu dimensiuni mai mici (Fig.3). Micșorarea în continuare a concentrației totale a granulelor poate fi cauzată de procesele de coalescență dintre particulele dispersate de dimensiuni diferite.

Concluzii

Straturi nano-dimensionale de AlN pe substraturi de siliciu cu orientarea cristalografică (111) au fost sintetizate prin metoda reacțiilor chimice de transport, HVPE. Structura straturilor a fost cercetată prin metoda microscopiei atomice de forță, AFM. Se arată că nuclearizarea straturilor are loc după modelul tridimensional. La formarea straturilor participa două categorii de particule dispersate. Viteza de creștere a acestor categorii de particule este diferită. La etapa inițială de depunere a straturilor există o perioadă latentă, când concentrația granulelor pe suprafața substraturilor rămâne neschimbată.

Referințe:

1. Кукушкин С.А., Слезов В.В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел. - С.-Петербург: Наука, 1996.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Raevschi S., Kompan S., Zhilyaev Iu., Gorceac L., Botnariuc V. Structura suprafeței straturilor de AlN depuse pe Si prin metoda HVPE la etapa inițială de obținere // Studia Universitatis, 2010, nr.2(32), p.93-98.
6. Raevschi S., Davydov V., Zhilyaev Iu., 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.

Notă: *Lucrarea a fost elaborată în cadrul Proiectului instituțional 11.817.05.12A finanțat de către CSSDT al AȘM.*

Prezentat la 27.04.2011