

МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 621.315.592

**Я.В. Бобицький*, Б.К. Котлярчук,
Д.І. Попович, А.С. Середницький**

*Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра лазерної техніки та оптоелектронних систем,
Інститут прикладних проблем механіки і математики
ім. Я.С. Підстригача НАН України, м. Львів

ОДЕРЖАННЯ ТОНКИХ ФОСФОРНИХ ШАРІВ НІТРИДУ АЛЮМІНІЮ ЛАЗЕРНО-МАГНЕТРОННИМ НАПИЛЕННЯМ

© Бобицький Я.В., Котлярчук Б.К., Попович Д.І., Середницький А.С., 2002

**Ya.V. Bobitski, B.K. Kotlyarchuk,
D.I. Popovych, A.S. Serednytski**

FABRICATION OF THIN LAYERS OF ALUMINIUM NITRIDE BY LASER-MAGNETRON DEPOSITION

© Bobitski Ya.V., Kotlyarchuk B.K., Popovych D.I., Serednytski A.S., 2002

Подані результати експериментальних досліджень процесів імпульсного реактивного лазерно-магнетронного напилення тонких шарів AlN, AlN:Mn та формування їх структурних і катодолумінесцентних характеристик. Встановлено, що основними технологічними факторами, які визначають властивості конденсату, є густина потужності лазерного імпульсу, температура підкладки, тиск азоту в реакційній камері та потужність паро-плазмового розряду. Проведено комплекс експериментальних робіт із вивчення механічних напружень у системі AlN – Al₂O₃ аналізом пружних деформацій.

We report on the results of experimental investigations of processes of pulse laser-magnetron reactive deposition and formation structural and cathodoluminescent characteristics of AlN, AlN:Mn thin films. It was established that, the main factors which determine condensate properties are laser pulse density, substrate temperature, nitrogen pressure in the reactive chamber and energy of vapor-plasma discharge. Report on complex of experimental works on investigation of mechanical stresses in AlN – Al₂O₃ system was conducted by analysis of elastic deformation.

Вступ. Сьогодні нітрид алюмінію поряд з іншими нітридами III групи викликає значний науковий і практичний інтерес через можливості створення на його базі оптоелектронних приладів, що працюють у видимій і ультрафіолетовій областях спектра [1]. Однак одержання якісних фосфорних нітридних тонких шарів заданого складу становить значну технологічну складність. Одним з найбільш перспективних способів вирішення цієї

проблеми є імпульсна реактивна лазерна та лазерно-магнетронна технології одержання тонких шарів, які вже засвідчили свої переваги й унікальності [2, 3]. Широкі можливості керування як просторово-часовими і енергетичними характеристиками лазерного випромінювання, так і параметрами хімічно-активного середовища та електромагнітного поля магнетрона суттєво розширюють технологічні можливості методу. Це, у свою, чергу вимагає необхідність аналізу всієї багатогранності фізичних процесів, що перебігають при формуванні шарів згаданим методом, що і стало головною метою виконання даної роботи.

Технічний підхід і методологія. З метою інтенсифікації технології лазерного напилення та, враховуючи високу ефективність магнетронних розпилювальних систем (МРС), нами запропоновано лазерно-магнетронну розпилювальну систему для одержання нітридних тонких шарів в умовах квазізамкненого хімічно-активного середовища.

Для цих цілей було модернізовано розроблену нами установку і використану для одержання окисних фосфорних матеріалів [4]. Згадана технологічна установка, змонтована на базі квантових генераторів ЛТИ-205-1 ($\lambda = 1,06$ мкм, $\tau_i = 10\text{--}15$ нс) і ГОР-300 ($\lambda = 1,06$ мкм, $\tau_i = 50\text{--}100$ нс).

Лазерне розпилення матеріалу відбувалося в схрещених електричному і магнітному полях на серійній високовакуумній магнетронній установці ВНП-350-01 у квазізамкненого хімічно-активного середовищі. Підпал розряду в магнетроні та його стимуляція під час напилення здійснювалася під дією лазерного імпульсу. Електрони, що емітуються з лазерного пароплазмового факела мішені захоплюються магнітним полем і здійснюють складний циклоїдальний рух по замкнутих траєкторіях поблизу поверхні мішені. В результаті багатократних зіткнень електронів з атомами реактивного газу (азоту) різко збільшується ступінь іонізації плазми в околі мішені, на відміну від такої при традиційному лазерному напиленні, що підвищує хімічну активність процесу без збільшення енергії іонів на поверхні підкладки. Використання згаданого способу на відміну від традиційних МРС виключає, зокрема, необхідність використання високочистого робочого газу (Ar) та застосування високо-частотних генераторів.

Як об'єкти дослідження були вибрані фосфори AlN, AlN:Mn. Напилення плівок проводилось на підкладки з плавненого кварцу, (0001) Al₂O₃ або солі NaCl з окремих циліндричних мішеней вихідних компонент (Al, Al – Mn).

Тривалість напилення шарів для товщин 0,2–0,5 мкм становила 10–20 хвилин. Додатковий лазерний відпал тонких шарів проводився на установці ЭМ-220.

Дослідження структури конденсованих шарів проводились методом рентгенівської дифрактометрії, електронографії й електронної мікроскопії, відповідно на дифрактометрі ДРОН-2, електронних мікроскопах ЭММА-3 чи ПЭМ-125К і оптичному мікроскопі Leitz.

Механічні напруження і деформації в конденсованих плівках вивчались вимірюванням радіуса кривизни в системі плівка – підкладка й розрахунку згідно з формулою [5]:

$$\sigma = \frac{E \cdot d^2}{6(1 - \eta)r \cdot h},$$

де E – модуль Юнга підкладки; d – товщина підкладки; η – коефіцієнт Пуассона підкладки; r – радіус кривизни композиції; h – товщина плівки.

Підкладки готували механічним поліруванням і хімічним травленням до досягнення товщин 100–200 мкм. Перед напиленням плівок підкладки піддавали термічному відпалу

для зняття залишкових механічних напружень. Плоскопаралельність підкладок перед напленням і їх згин після наплення контролювались за допомогою профілографа-профілометра з високим роздільним (збільшенням по вертикалі 10^5 , по горизонталі – 10^4). Товщина плівок визначалась за допомогою інтерференційного мікроскопа МІІІ-4.

Якісний і кількісний аналіз синтезованих мішеней і тонких шарів проводився методами лазерного емісійного спектрального аналізу на мікроаналізаторі LMA та Оже-аналізу на аналізаторі Jeol.

Результати та аналіз. Як показали дослідження процесів одержання тонких шарів AlN, AlN:Mn лазерно-магнетронним методом, під час осадження може відбуватися бомбардування підкладки високоенергетичними частинками, аж до перерозпилення плівок і зменшення швидкості їх осадження на підкладці та зміни структурних властивостей конденсату. Для усунення цього ефекту в околі підкладки розміщувався додатково електрод до якого прикладався додатний відносно камери потенціал 30 В, що викликало відхилення позитивно заряджених іонів і захоплення електронів. Процеси хемосорбції азоту на поверхні Al-мішені ведуть до формування у її приповерхневого шарі вираженої вюрцитної фази AlN (рис. 1). А це призводить, з одного боку, до зниження коефіцієнта її іонного розпилення, а з іншого, – до значного росту коефіцієнта оптичного поглинання лазерного випромінювання і, відповідно, збільшення ефективності випаровування мішені в цілому. Формування тонкого діелектричного шару AlN приводить також до збільшення на його поверхні електростатичного заряду аж до часткових локальних мікророзрядів та ерозії шару з вильотом на підкладку твердих мікрочастинок. З метою усунення згаданого ефекту випаровування мішені здійснювалося зі всієї поверхні одночасно або скануванням лазерного пучка по поверхні.

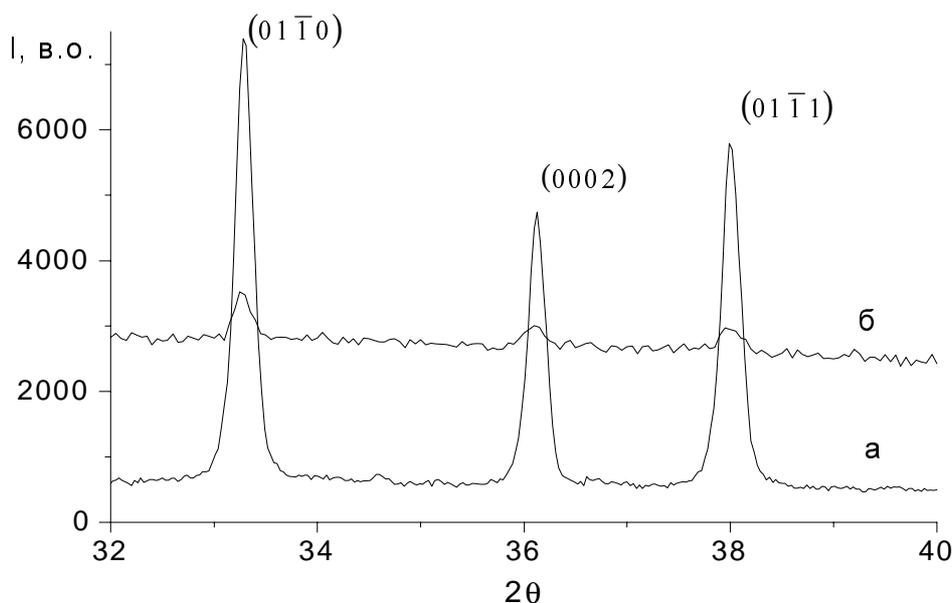


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми:
 а – конденсованого тонкого шару AlN
 на підкладці плавленого кварцу ($T_{\text{п}} = 600 \text{ } ^\circ\text{C}$);
 б – приповерхневого шару мішені

Встановлено, що при ЛМН тонких шарів AlN, AlN:Mn основними технологічними факторами, які визначають властивості конденсату, є густина потужності лазерного імпульсу (q), температура підкладки ($T_{\text{п}}$), тиск азоту в реакційній камері (P_{N_2}) та потужність пароплазмового розряду (P). Останній визначається як просторово-часовими характеристиками лазерного імпульсу, так і прикладеною напругою в проміжку катод – анод. Існує оптимальне значення напруги розряду і тиску азоту в квазізамкненій камері, при яких мають місце стабільний пароплазмовий розряд, велика швидкість розпилення алюмінієвої мішені і формуються плівки з однорідною субструктурою та ступенем кристалічності (для AlN: $P_{\text{N}_2} = 3 \cdot 10^{-2}$ Тор, $U = 480$ В і $q = 3 \cdot 10^8$ Вт/см²).

Дослідження особливостей формування структури тонких шарів показали, що основними факторами, які визначають їх ступінь кристалічності і однофазність, є температура підкладки й тиск азоту в реакційній камері. Конденсація плівок AlN на нагріту підкладку ($T_{\text{п}} > 120$ °С) приводить до формування кристалічної структури з вираженою вюрцитною фазою. При низьких температурах підкладки $T_{\text{п}} < 120$ °С спостерігалось виділення металічної фази Al. Збільшення температури підкладки до $T_{\text{п}} = 250\text{--}300$ °С веде до формування взаємно конкуруючих текстур $(10\bar{1}1)$ і $(10\bar{1}0)$, що перпендикулярні площині підкладки NaCl. При $T_{\text{п}} = 400\text{--}440$ °С переважає орієнтація $(10\bar{1}0)$ з ознаками появи (0001) орієнтації. У всіх випадках спостерігається залежність напрямку текстури від кута падіння пароплазмового потоку на підкладку. Ступінь кристалічності плівок і досконалість структури залежать також від швидкості їх росту на підкладці NaCl. Відбувається збільшення частки орієнтації $(10\bar{1}1)$ порівняно з $(10\bar{1}0)$ тонких шарів AlN залежно від тиску азоту в камері ($P_{\text{N}_2} = 10^{-2}\text{--}8 \cdot 10^{-2}$ Тор), що, очевидно, зумовлено як зміною швидкості конденсації, так і ускладненням зародкоутворення на підкладці.

Одержані ЛМН кристалічні тонкі шари AlN, AlN:Mn мають катодолюмінесценцію (рис. 2) та характеризуються більш дзеркальною і структурно однорідною поверхнею на відміну від такої при звичайному лазерному напиленні.

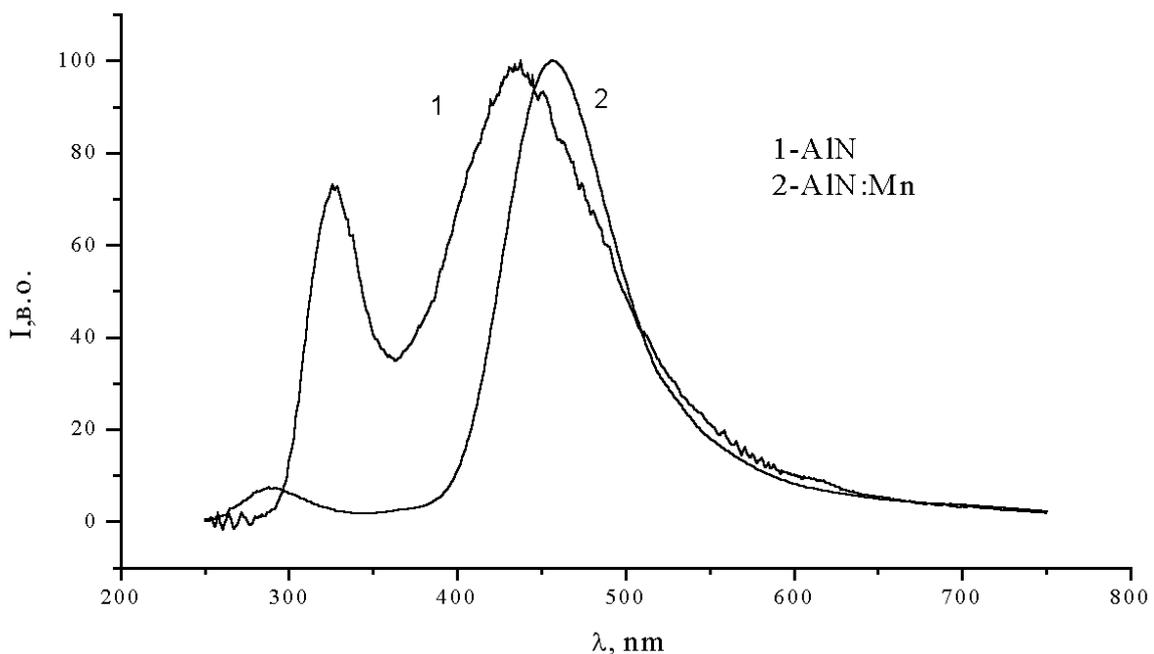


Рис. 2. Спектри катодолюмінесценції фосфорних шарів AlN, AlN:Mn

Одержані спектральні характеристики катодолюмінесценції добре узгоджуються з експериментальними та теоретичними даними, одержаними в роботах [6, 7].

Встановлена залежність величини питомого електричного опору плівок AlN на сапфіровій підкладці від технологічних умов одержання (T_p , P_{N_2}) та активації домішкою (Mn 5 моль %) (див. таблицю).

Залежність величини питомого електричного опору (ρ) плівок AlN, AlN:Mn від технологічних умов одержання (T_p , P_{N_2})

Матеріал плівки	T_p , °C	P_{N_2} , Тор ($\times 10^{-2}$)	ρ , Ом·см
AlN	260	1	10^8
AlN	360	1	$4 \cdot 10^9$
AlN	500	3	$7 \cdot 10^{11}$
AlN	600	5	10^{12}
AlN	720	5	$6 \cdot 10^{12}$
AlN:Mn	620	5	10^6
AlN:Mn	700	5	$3 \cdot 10^9$
AlN:Mn	750	5	$2 \cdot 10^{10}$

Як видно з наведеної таблиці, зі збільшенням температури підкладки відбувається зростання питомого електричного опору конденсованих шарів, що, очевидно, пов'язано з покращанням при цьому їх структурного упорядкування та стехіометрії.

Проведений комплекс робіт із вивчення механічних напружень у системі AlN–Al₂O₃ аналізом пружних деформацій. Встановлено, що конденсовані шари AlN, AlN:Mn на підкладці Al₂O₃ ЛМН (як і лазерним напиленням) перебували у напружено-деформованому стані стиску. У плівках AlN:Mn завтовшки 0,1 мкм напруження досягали згідно з проведеною оцінкою $\sim 10^9$ дин/см², що добре узгоджується з теоретично розрахованими напруженнями в рамках вибраної термопружної моделі. Проведений аналіз характеру напружень вказує, що вони мають як власну природу, так і зумовлені різницями в параметрах ґратки і коефіцієнтів лінійного розширення плівки та підкладки. Із збільшенням температури конденсації й зменшенням товщини плівки механічні напруження в системі AlN–Al₂O₃ зростають (рис. 3). Як показали електронно-мікроскопічні дослідження, конденсовані плівки AlN, AlN:Mn мають пористість, величина якої значно зменшується при збільшенні товщини плівки в інтервалі 0,04–0,15 мкм. Ріст ступеня забруднення конденсату фоновими домішками (O₂, C і т. д.) для аналізованого діапазону товщин веде до росту пористості, що, очевидно, зумовлено зниженням ступеня міграції атомів по поверхні підкладки. Із збільшенням товщини плівки спостерігається коалесценція мікропор. Це супроводжується зменшенням питомого об'єму конденсату і, відповідно, зниженням рівня розтягуючих напружень, що вносить свій вклад у напружений стан системи AlN–Al₂O₃.

З метою вивчення можливості зменшення рівня наведених під час напилення механічних напружень було проведено додаткову обробку конденсованих шарів лазерними імпульсами допорогової густини енергії ($q \approx 0,3$ Дж/см² при $h = 0,1$ мкм) на установці ЭМ-220 в скануючому режимі з боку підкладки Al₂O₃ прозорої для лазерного випромінювання. Вимірювання показали, що така обробка сприяє частковому (майже на порядок) зменшенню рівня

механічних напружень у системі, що, очевидно, пов'язано з дифузією та більш рівноважним розподілом власних точкових дефектів і дислокацій на межі розділу плівка–підкладка, стимульовані лазерним випромінюванням [8].

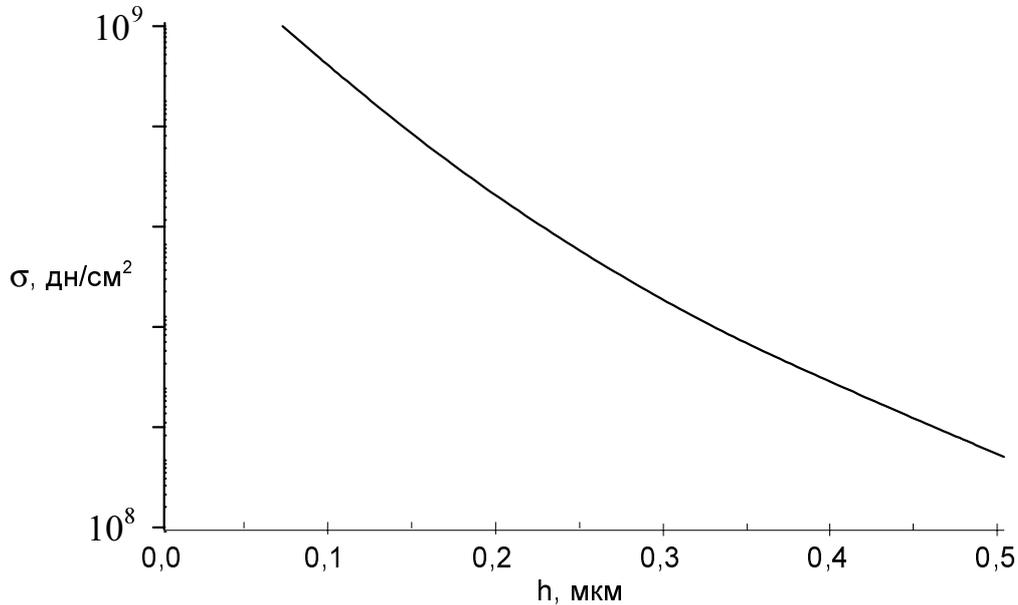


Рис. 3. Залежність механічних напружень σ в системі $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ від товщини плівки (h) ($T_n = 770$ °C)

Висновки. Запропоновано ЛМН для одержання тонких шарів AlN , AlN:Mn в умовах квазізамкненого хімічно-активного середовища. Встановлено, що процеси хемосорбції азоту на поверхні Al -мішені ведуть до формування у її приповерхневому шарі вираженої вюрцитної фази AlN . Основними технологічними факторами, які визначають властивості конденсату, є густина потужності лазерного імпульсу, температура підкладки, тиск азоту в реакційній камері та потужність пароплазмового розряду. Одержані кристалічні тонкі шари AlN , AlN:Mn мають катодолюмінесценцію та характеризуються більш дзеркальною та структурно однорідною поверхнею на відміну від такої при звичайному лазерному напиленні. Встановлено, що конденсовані шари AlN , AlN:Mn на підкладці Al_2O_3 перебували у напружено-деформованому стані стиску. Із збільшенням температури конденсації й зменшенням товщини плівки механічні напруження в системі $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ зростають. Додаткова лазерна обробка конденсованих плівок лазерними імпульсами допорогової густини енергії з боку підкладки Al_2O_3 сприяє частковому (майже на порядок) зменшенню рівня механічних напружень у системі плівка – підкладка.

1. Strite S., Lin M., Morkoc H. // *Thin Sol. Films.* – 1993. – 231. – P. 197–210.
2. Kotlyarchuk B.K., Popovych D.I. // *Proceedings of SPIE.* – 2000. – 4148. – P. 247–251.
3. Kotlyarchuk B.K., Popovych D.I., Shvets M.J. // *International School-Conference on Physical Problems in Material Science of Semiconductors (PPMSS'99).* 7–12 September 1999. Chernivtsi, Ukraine. – P.12.
4. Бобицький Я.В., Котлярчук Б.К., Попович Д.І., Савчук В.К. // *Вісн. НУ "Львівська політехніка".* – 2000. – № 401. – С. 3–8.
5. Гофман Р.У. *Физика тонких пленок.* – 1968. – 3. – С. 225–298.

6. Caldwell M.L., Richardson H.H., Kordesh M.E. // *Symposium W, "Gallium Nitride and Related Alloys" at the 1999 Fall Meeting of the Materials Research Society held in Boston, Massachusetts, November 28-December 3.*

7. Karel F., Mares J. // *Czech. J. Phys.* – 1972. – 22. – P. 847.

8. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. *Радиационная физика.* – К., 1979. – 336 с.

УДК 621.315.592

І.А. Большакова, Т.А. Московець

Національний університет “Львівська політехніка”,
лабораторія магнітних сенсорів

ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНОЇ ДОМІШКИ ВІ НА ПАРАМЕТРИ РОСТУ КРИСТАЛІВ InSb

© *Большакова І.А., Московець Т.А., 2002*

I.A. Bolshakova, T.A. Moskovets

INFLUENCE OF ISOVALENT Bi IMPURITY ON InSb CRYSTALS GROWTH PARAMETERS.

© *Bolshakova I.A., Moskovets T.A., 2002*

Визначені основні кінетичні параметри росту за методом хімічних транспортних реакцій у закритій йодидній системі нелегованих та легованих ізовалентною домішкою Ві ниткоподібних кристалів InSb. Визначена енергія кристалізації, яка для кристалів InSb <Bi> становить 177,3 кДж/моль, а для нелегованих мікрокристалів InSb – 150 кДж/моль. Одержана залежність швидкості росту ниткоподібних кристалів від радіуса, яка дає можливість отримувати кристали необхідних розмірів при визначеній температурі кристалізації. Встановлено вплив температури кристалізації на аксіальну та радіальну швидкість росту мікрокристалів. Визначено, що введення ізовалентної домішки Ві в InSb приводить до збільшення як діаметрів мікрокристалів, так і їх довжини, а також до зростання кінетичного коефіцієнту кристалізації.

Main kinetic growth parameters according to the method of chemical transport reactions in the closed iodide system of InSb whiskers, undoped and doped with the isovalent impurity Bi are determined. Crystallization energy for InSb <Bi> whiskers is 177.3 kilojoules per mole, and for the undoped InSb whiskers – 150 kilojoules per mole. Dependence of the growth speed of the whiskers on the radius was obtained that permits to obtain crystals of the necessary size when crystallization temperature is determined. The influence of crystallization temperature on the axial and radial growth speed of the whiskers is set. It is found that introducing isovalent impurity Bi in InSb