

CREȘTEREA EPITAXIALĂ DIN FAZĂ DE VAPORI A STATURILOR SUBȚIRI DE ZnSe

Mihail Popa (Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, R. Moldova)
Gheorghe Ioan Rusu (Universitatea „Al. I. Cuza” din Iași, România)

Straturile subțiri de ZnSe au fost crescute epitaxial pe suporturi de GaAs și safir într-un sistem cu tub deschis prin reacția vaporilor de Zn cu gazul hibrid nemetalic de H₂Se. A fost analizată influența temperaturii suportului asupra controlului stoichiometriei și polimorfismului straturilor subțiri. Microfotografiile TEM indică faptul că straturile obținute au o structură policristalină, sunt compacte și prezintă o rugozitate mică.

Introducere

Pentru realizarea unor tipuri speciale de dispozitive semiconductoare, precum și a diferitelor elemente și circuite microelectronice se folosesc straturi subțiri semiconductoare obținute prin *creșterea epitaxială*. În general, prin epitaxie se înțelege procesul de creștere a unui cristal pe un alt cristal cu structură identică. Într-un sens mai îngust, epitaxie înseamnă însă creșterea orientată a cristalitelor în straturi subțiri, adică obținerea straturilor subțiri texturate parțial sau total (straturi monocristaline), indiferent de natura suportului [1, 2].

Cu toate că în prezent există destul de multe publicații referitoare la creșterea cristalelor de compuși semiconductori A^{II}B^{VI} (prin evaporare termică în vid, din soluție, din topitură, din fază solidă etc.) [1-5], despre creșterea epitaxială din fază de vapori a acestor compuși s-a scris puțin. Un avantaj al acestei metode constă în faptul că se sintetizează produsul final din vapori ale substanțelor simple, destul de pure. În cazul celorlalte metode se folosesc cristale masive în calitate de sursă de compuși semiconductori.

Seleniura de zinc (ZnSe) este un material semiconductor din grupa $A^{II}B^{VI}$ cu mai multe caracteristici importante: bandă interzisă largă, rezistivitate electrică mică, fotosensibilitate și transmisie optică mare, etc. În consecință, acest compus oferă o largă varietate de aplicații ca fotodetectori, celule solare, dispozitive emițătoare de lumină albastră etc. [3, 5, 6].

Obținerea straturilor subțiri de ZnSe de înaltă calitate, corelarea condițiilor de depunere cu structura acestora au constituit obiectivele cercetării noastre. O altă sarcină importantă a fost studierea structurii și morfologiei de suprafață a eșantioanelor obținute.

Detalii experimentale

În lucrare este prezentată creșterea epitaxială a straturilor de ZnSe pe suporturi de GaAs și safir, prin reacția vaporilor de metal cu hidruri gazoase nemetalice. Depunerea epitaxială a fost efectuată cu ajutorul instalației reprezentate schematic în fig. 1 [3-5]. Cu ajutorul acestei instalații se pot prepara atât compuși $A^{II}B^{VI}$, cât și compuși $A^{III}B^{V}$, în straturi subțiri. De asemenea, se pot obține compuși dopați cu diferite impurități.

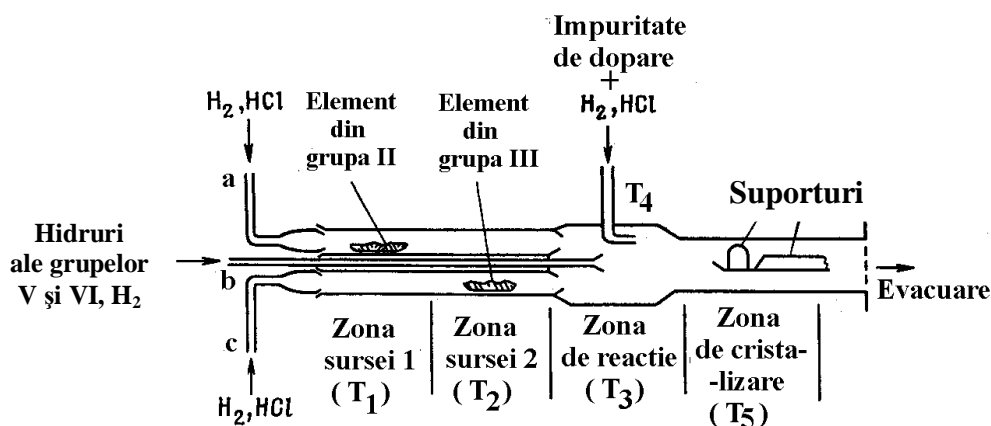


Fig. 1. Schema instalației pentru creșterea epitaxială din fază de vapori.

În calitate de suporturi s-au folosit plachete din GaAs și safir. Înainte de utilizare, suporturile de GaAs au fost polizate mecanic pînă la obținerea unei suprafețe oglindă, apoi au fost supuse polizării chimice în soluție diluată de Br și alcool metilic, cu sau fără adaos de H₃PO₄. Suporturile de safir (polizate mecanic de firma producătoare) au fost supuse unui tratament de recoacere prin intermediul unui flux de H₂, la temperatura de 1300°C, timp de 15 minute, într-un reactor special. Aceste prelucrări simple sunt suficiente pentru obținerea straturilor epitaxiale monocristaline. În același timp au fost încercate și alte metode de preparare a suprafețelor de safir, inclusiv corodarea chimică în acid cald de H₃PO₄ urmată de tratarea cu corodorul Caro, precum și tratarea gazoasă în fluxul H₂ + HCl la temperaturi de la 1000 pînă la 1250°C [6].

Vom prezenta, în continuare, unele detalii experimentale privind creșterea straturilor epitaxiale. Zincul topit, aflat în tăvița „Element din grupa a II-a” este

menținut la temperatura T_1 . La pomparea hidrogenului (H_2) prin canalul "a" vaporii de Zn sunt deplasati spre zona de reacție. Vaporii de Se sunt pompați prin canalul "b" sub formă de hidrură gazoasă (H_2Se), în amestec cu hidrogen. Fluxurile de vapori se suprapun în zona de reacție aflată la temperatura T_3 , iar depunerea seleniurii de zinc se produce pe suporturile aflate în zona de cristalizare la temperatura T_5 .

Reacția chimică ce conduce la formarea compușilor semiconductori $A^{II}B^{VI}$ se poate scrie astfel:



După o serie de măsurători experimentale cu amestecuri gazoase în diferite proporții, viteze de depunere diferite și temperaturi variate în diferite zone ale instalației, au fost stabilite condițiile optime de cristalizare a ZnSe. Debitul fluxului gazos de H_2 (de circa $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ deasupra topiturii de Zn), precum și debitul fluxului gazos de H_2Se (de circa $3 \text{ cm}^3/\text{min}$) au fost alese astfel încât să se obțină un număr egal de moli (de circa $10^{-6} - 10^{-5}$ moli/min) de Zn și Se, necesari pentru depunerea stratului stoichiometric de ZnSe. Dacă debitul fluxului gazos de H_2Se creștea pînă la $10-15 \text{ cm}^3/\text{min}$, se forma un material policristalin cu mai multe faze. Faza principală era formată din aliajul $Ga_2Se_3 - ZnSe$, iar cea secundară reprezenta ZnSe cu structură cubică preponderentă și cu unele domenii cu structură hexagonală.

Structura straturilor subțiri de ZnSe a fost investigată prin difracție de radiații X (XRD), folosind radiația CoK_α în intervalul unghiular $25^\circ - 70^\circ$, precum și radiația MoK_α în intervalul unghiular $5^\circ - 25^\circ$. Din difractograme au fost determinate pozițiile maximelor de difracție, adică valorile unghiurilor Bragg 2θ . Folosind fișe speciale (ASTM) au fost identificate picurile corespunzătoare diferitelor distanțe interplanare d_{hkl} . Prezența picurilor de difracție ne-a permis să determinăm structura straturilor obținute.

Rezultate experimentale. Analiză

Dintre parametrii procesului de cristalizare cea mai mare influență asupra stoichiometriei, vitezei de creștere și structurii straturilor o exercită temperatura suporturilor.

Odată cu creșterea temperaturii suporturilor, se mărește și viteza de creștere a straturilor epitaxiale de ZnSe (tabel). Pentru temperaturi mai mici de 700°C , vitezele de creștere au fost relativ mici ($1 - 5 \mu\text{m/h}$). În intervalul de temperaturi ale suportului cuprinse între 700 și 800°C cristalitele au crescut mai repede, însă aici s-au format straturi cu structură mixtă, care conțineau atât faza cubică (blendă de zinc), cât și cea hexagonală (würtzit). La temperaturi mai mari de 830°C s-au obținut straturi numai cu structură cubică. La 890°C viteza de creștere atinge valoarea de $36 \mu\text{m/h}$ [6].

Influența temperaturii suportului asupra creșterii epitaxiale a straturilor de ZnSe

Suport	Temperatura suportului (°C)	Viteza de creștere (μm/h)	Caracteristicile structurii straturilor epitaxiale de ZnSe	
			Structura	Tipul rețelei
GaAs	650	2	mono-	c
GaAs	700	5	mono-	c
GaAs	750	6	mono/poli-	c/h
GaAs	800	9	mono/poli-	c/h
GaAs	830	13	mono-	c
GaAs	850	18	mono-	c
GaAs	890	36	mono-	c
GaAs	890	29	mono-	c
Safir	850	15	mono-	c

c – structură cubică; c/h – structură cubică preponderentă, unele domenii cu structură hexagonală; mono – structură monocristalină; mono/poli – structură monocristalină cu unele domenii policristaline;

Pentru straturile subțiri de ZnSe obținute am efectuat studii de structură prin microscopie electronică prin transmisie (TEM) [6]. Microfotografiile (fig. 2 și 3) indică faptul că cristalitele au forme și dimensiuni asemănătoare, iar rugozitatea calculată a probelor este mică, variind între 20 și 60nm. Aici d reprezintă grosimea stratului, T_{sup} – temperatura suportului, r_d – viteza de creștere. Dimensiunea medie a cristalitelor a fost estimată între 220 și 350 Å. Aceste valori sunt în bună concordanță cu cele determinate și prin alte metode [6].



Fig. 2. Microfotografie TEM (scara 1:3000) pentru proba A.078 ($d = 7.8 \mu\text{m}$, $T_{sup} = 700^\circ\text{C}$, $r_d = 5 \mu\text{m/h}$).

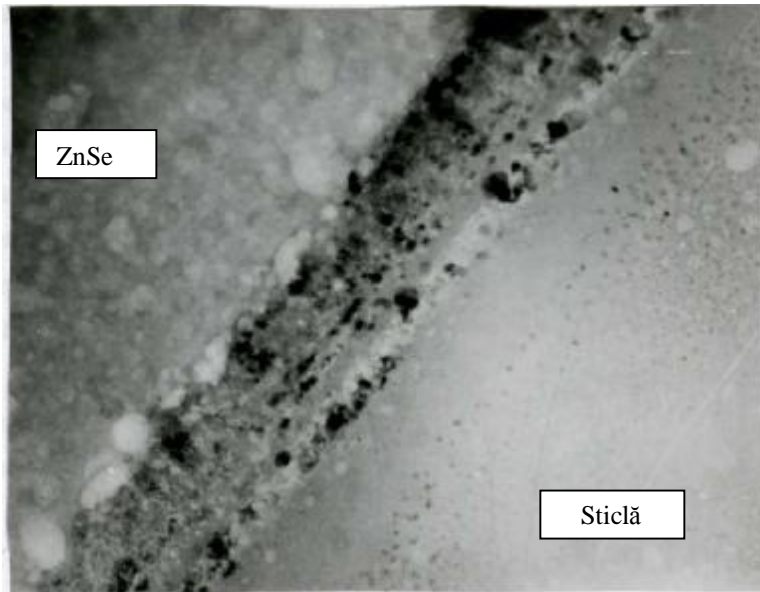


Fig.3. Imaginea TEM (secțiune transversală) (scara 1:3000) pentru proba A.078 ($d = 7.8 \mu\text{m}$, $T_{\text{sup}} = 700^\circ\text{C}$, $r_d = 5 \mu\text{m/h}$).

Interfața dintre stratul de ZnSe și suportul de GaAs este rugoasă (fig. 3). O textură specifică s-a observat la suprafața exterioară a straturilor de ZnSe.

Concluzii

În lucrare se prezintă metoda de creștere epitaxială din fază de vapori a straturilor subțiri de ZnSe pe suporturi de GaAs și safir. Analiza eșantioanelor obținute au demonstrat că straturile obținute de noi sunt policristaline, cu cristalite de dimensiuni mici și pot avea o structură cubică de tip blendă de zinc sau hexagonală de tip würtzit sau structură mixtă. Straturile sunt compacte și prezintă o rugozitate mică.

Bibliografie

1. Maissel, L. I., Glang R., *Handbook of Thin Film Technology*, New York, McGraw Hill Book, 1970, 568 p.
2. Spînulescu, I. *Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora*, București, Ed. Științifică, 1975, 458 p.
3. *Материалы для оптоэлектроники*, Москва, Мир, 1976, 405стр.
4. Kazmerski, L.L., *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*, New York, Academic Press, 1980, 760p.
5. Gîdea, S., Protopopescu, M., Drimer, D., *Metalurgia fizică a materialelor semiconductoare*, București: Ed. Acad., 1967, 540 p.
6. Popa, M. E., *Contribuții la studiul proprietăților electrice și optice ale unor compuși semiconductori binari în straturi subțiri: Rezumatul tezei de doctorat*, Universitatea "Al. I. Cuza", Iași, 2003, 56p.

VAPOR-PHASE EPITAXIAL GROWTH OF ZnSe THIN FILMS

Mihail Popa („Alecus Russo” Beltsy State University, Republic of Moldova)

Gheorghe Ioan Rusu („Al. I. Cuza” University of Iassy, Romania)

ZnSe thin films have been grown epitaxially on GaAs and sapphire substrates in an open-tube system by the reaction of Zn vapors with the H₂Se nonmetallic hydride gas. The influence of substrate temperature in controlling stoichiometry and polymorphism of thin films have been analysed. The microphotographs TEM indicate that obtained films have a polycrystalline structure, are compacted and have a small roughness.

Prezentat la redacție la 20.05.08