

Invenția se referă la tehnologia de obținere a dispozitivelor semiconductoare, în special la procedee de obținere a straturilor cristaline ai compușilor III-N cu conductibilitate electrică de tip p pe substraturi eterogene.

Este cunoscut un procedeu de creștere a straturilor de p-GaN, care include introducerea într-un reactor MOCVD a surselor de galiu, azot și dopant într-un flux de hidrogen, și creșterea stratului epitaxial de p-GaN cu grosimea de 0,5 μm pe un substrat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001), cu un strat tampon pre-depus de i-GaN cu grosimea de 2 μm . Fluxul dopantului constituie $5,4 \cdot 10^{-7}$ mol/min, viteza și temperatura de creștere a GaN fiind constante. Procedeu mai include tratarea termică ulterioară la temperatura de 800...1000°C într-un reactor epitaxial timp de 7 min în atmosfera de azot la presiunea de 0,1 atm [1].

Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că sunt utilizate instalații și reactanți costisitori și explozivi, necesitatea de utilizare a două instalații (de sintetizare a structurilor și de tratare termică ale acestora la temperaturi ridicate în medii gazoase), vitezele mici de creștere a straturilor de p-GaN, doparea straturilor de p-GaN cu impurități de carbon din sursele de sintetizare etc.

Este cunoscut un procedeu de obținere a straturilor de p-GaN pe substraturi de safir cu conductibilitatea electrică de tip p prin metoda MOVPE, în care în calitate de dopant este utilizat magneziu, care include un reactor MOVPE de tip orizontal, acționat la presiunea atmosferică, un substrat de safir, trimetilgaliu (TMG), trimetilaluminu (TMA) și amoniac (NH_3), utilizate ca surse de Ga, Al și N, respectiv. Bis-ciclopentadienil de magneziu (Cp_2Mg) a fost utilizat ca sursă de Mg. La început, substratul a fost încălzit până la temperatura de 1150°C într-un flux de hidrogen, pentru a curăța suprafața. Apoi, temperatura substratului a fost redusă până la 600°C cu depunerea stratului AlN cu grosimea de 50 nm. În timpul depunerii, viteza fluxului de TMA și NH_3 a fost menținută la 3,6 $\mu\text{mol}/\text{min}$ și 1,5 SLM, respectiv. După depunerea stratului tampon de AlN, temperatura substratului a fost majorată până la 1040°C pentru creșterea stratului de GaN:Mg cu grosimea de 2...3 μm . După aceasta, stratul de GaN:Mg a fost iradiat cu fascicul de electroni cu energie redusă la temperatura camerei [2].

Dezavantajele acestui procedeu constau în complexitatea obținerii straturilor de p-GaN, precum și costul sporit ale acestora.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în elaborarea unui procedeu cost-efectiv de obținere a straturilor de GaN cu conductibilitate de tip p și obținerea unor joncțiuni perfecte, cu protejarea suprafeței substratului de influența mediului înconjurător.

Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include depunerea pe un substrat eterogen a straturilor de ZnO din soluție de acetat de zinc dihidrat în etanol cu tratarea termică ulterioară la temperatura de 500°C timp de 2 ore, depunerea ulterioară a unui sediment de ZnO din soluția nitrului de zinc hexahidrat și KOH în apă distilată prin fierbere timp de 3 ore și tratare termică la temperatura de 500°C timp de 2 ore, cu introducerea ulterioară într-un reactor de depunere a straturilor de GaN prin metoda HVPE, în care, mai întâi, se depune un strat de GaN la temperatura de 500°C timp de 15 min, iar apoi se depune stratul propriu-zis de GaN la temperatura de 800...1050°C timp de 25 min.

Tipul de conductibilitate al structurilor a fost apreciat prin metoda măsurărilor forței termoelectromotoare cu o termosondă.

Rezultatul tehnic al acestei invenții constă în obținerea straturilor de p-GaN cu utilizarea substratului eterogen ieftin al siliciului în loc de substraturile costisitoare de safir, și obținerea unor joncțiuni perfecte, cu protejarea suprafeței substratului de influența mediului înconjurător.

Rezultatul tehnic obținut se datorează utilizării metodei HVPE de creștere a straturilor de p-GaN, care este cu mult mai productivă și mai simplă în realizare, precum și utilizării precursorilor mai ieftini și mai puțin nocivi.

Exemplu de realizare a invenției

A fost utilizat un substrat de Si(100) cu rezistivitatea electrică de 4,5 Ohm-cm, diametrul de 50 mm și grosimea de 0,4 mm, conductibilitatea electrică de tip n, forța termoelectromotoare de -790 $\mu\text{V}/\text{K}$. Înainte de a fi introdus în reactor, substratul a fost degresat prin fierbere timp de 30 minute în toluen, tratat prin fierbere timp de 25 minute în soluții alcaline ($1\text{NH}_4\text{OH}:2\text{H}_2\text{O}_2:5\text{H}_2\text{O}$), timp de 25 minute în soluții acide ($1\text{HCl}:2\text{H}_2\text{O}_2:5\text{H}_2\text{O}$), spălat cu apă distilată și uscat în vapori de propanol.

Depunerea straturilor de ZnO pe substratul de Si se realizează în două etape. La prima etapă se depune stratul de nuclearizare, utilizând soluția de acetat de zinc dihidrat $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AcZn) în etanol cu concentrația de 0,6 M. Amestecul a fost încălzit până la dizolvarea completă a AcZn și obținerea unei soluții omogene și străvezii. După degresare, substratul se plasează într-un vas Petri și se acoperă cu soluția obținută de AcZn în etanol (96%) la temperatura camerei până la evaporarea lichidului, și se tratează termic la temperatura de 500°C timp de 2 ore. Pe structura obținută se depune sedimentul de ZnO din soluția nitrului de zinc hexahidrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NrZn) și KOH în apă distilată prin fierbere timp 3 ore, urmată de spălarea cu apă distilată, uscarea în vapori de propanol și tratarea termică la temperatura de 500°C timp de 2 ore. Soluțiile precursorilor corespunzători cu concentrația de 0,8 și 4,3 M se pregătesc separat, fiind omogenizate forțat la frecvența de 500 Hz timp de 10 min, amestecate și repetat omogenizate forțat timp de 20 min.

Stratul de p-GaN se sintetizează pe structura de ZnO/Si, obținută anterior prin metoda HVPE în două etape. La prima etapă se sintetizează stratul de nuclearizare de GaN la temperatura de 500°C timp de 15 min, iar la a doua - la temperatura de 910°C timp de 25 min, presiunea în reactorul de cuarț amplasat orizontal, fiind mai mare decât cea atmosferică cu 70 mbar. În calitate de gaz de transport s-a utilizat hidrogenul purificat cu un filtru de paladiu, iar în

calitate de reactiv s-a utilizat amoniacul, clorura de hidrogen și galiul (5N), fluxul de clorura de hidrogen fiind de 20 SLM. Consumul total de hidrogen constituie 3,6 SLM, iar de amoniac – de 0,6 SLM. În procesul de depunere, substraturile sunt rotite cu un flux gazos cu viteza unghiulară de 50...100 Hz. Profilul termic staționar în reactor este asigurat de un încălzitor electric rezistiv cu stabilizare. Temperatura sursei cu Ga este constantă, de 850°C.

Aprecierea tipului de conductibilitate al structurilor a fost realizată prin metoda măsurării forței termoelectromotoare (FTM). Măsurările au fost efectuate cu ajutorul a termocuplului Cu-Constantan. Diferența de temperaturi la măsurări sunt de 10...15°C. Măsurările s-au efectuat la temperatura camerei.

Astfel, a fost obținut un strat de GaN pe substraturi de siliciu cu conductibilitatea electrică de tip p cu forța termoelectromotoare de +190 $\mu\text{V/K}$.