

## МЕХАНІЗМИ РОСТА Ш-НИТРИДОВ В САМООРГАНІЗОВАНИХ НАНОРЕАКТОРАХ ОКСИДА АЛЮМІНІЯ.

**В.И.Осинский<sup>1\*</sup>, И.В. Масол<sup>3</sup>, В.И. Глотов<sup>1</sup>, Г.Г. Горох<sup>2</sup>, П.В. Деминский<sup>1,4</sup>, Ляхова Нина<sup>4</sup>.**

<sup>1</sup> Інститут Мікроприборів НАН України, ул. Северо-Сырецкая 3, 04136, г. Киев тел. +3(044)4347655, e-mail: osinsky@imd.org.ua;

<sup>2</sup> Беларуский Государственный Университет информатики и радиозлектроники ул. П.Бровки 6, 220013 г. Минск;

<sup>3</sup> Компания «Росток», г. Киев;

<sup>4</sup> НТУУ «КПИ», пр. Победы, д. 37, 03056, г. Киев

Запропоновано і реалізовано нетрадиційний метод отримання гетерогенних та гомогенних наноструктур оксидів-нітридів алюмінію шляхом заміщення частини або повністю атомів кисню низько енергетичними іонами азоту в твердій фазі всередині нанопор оксиду алюмінію  $Al_2O_3$  (наносапфіру). Експериментально отримані наночастиці  $AlN$ ,  $AlN_xO_{1-x}$ ,  $Al_2O_3$  та продемонстровано можливість заміщення атомів кисню атомами азоту при порівняно низькій температурі та енергії іонів, необхідній для розриву в достатній кількості хімічних зв'язків Al-O та вбудовування атомів азоту в плівку з утворенням локальних фаз  $AlN_xO_{1-x}$  і  $AlN$ .

Нанопористі шари, отримані анодним окисленням плівки Al в електролітичному процесі в шавелевій кислоті. Пластини кремнію з нанопористими шарами оксиду алюмінію витримувались в низько енергетичній плазмі азоту з енергією ~ 1-150 эВ протягом 5-10 хв. при температурі 150-200°C [1]. Формування структур  $AlN_xO_{1-x}$  реалізується в процесі бомбардування іонами азота поверхні шарів та всередині нанопор оксиду алюмінію  $Al_2O_3$  (Рис.1а).

В поверхневому шарі  $Al_2O_3$  проходять наступні процеси:  $Al_2O_3 + N^+ + e^- = AlN_xO_{1-x} + AlN + O_2 \uparrow$ .

При цьому вільна енергія системи атомів оксиду алюмінію змінюється на величину:  $\Delta E = \Delta E_1 - \Delta E_2$ , де  $\Delta E_1$  – вільна енергія продуктів реакції,  $\Delta E_2$  – вільна енергія реагуючих компонентів.

При впровадженні іонів азоту в матрицю  $Al_2O_3$  відбувається зміна хімічного складу при поверхневого шару. Впровадження іонів  $N^{+2}$  викликає дисоціацію молекул оксиду алюмінію і їх вбудовування в решітку матриці в хімічно активному стані. Це прискорює хімічні реакції на 2-3 порядки в порівнянні з термічною активацією. Характер та інтенсивність перетворення залежить від енергії падаючих іонів. В діапазоні енергій від 0,1 еВ до 10 еВ відбуваються фізична та хімічна сорбція, що обумовлює поверхневу та об'ємну дифузію атомів (адатомів).

В області енергій 100-150 еВ виникають нанокластери, зерна та нові фази твердих розчинів базового складу. Якщо без іонів зміщення атомів відбувається за декілька років, то при іонному впливі це відбувається за хвилини. Можливо створення нерівноважних та метастабільних включень, в котрих можуть відбуватись квантово-розмірні процеси (квантові точки, нитки, ями).

При епітаксії Ш-нітридів в нанореакторах оксиду алюмінію утворюються твердо тільні нанокластери, котрі створюють зародки. В обмеженому просторі шестигранників нанопор шари зародків розташовуються впродовж каналів (Рис.1б).

При подальшому рості іде зарощування внутрішніх поверхонь і усього об'єму нанопор, після чого наностержні, що виступають на поверхню являються зародками латерального росту бездефектних шарів на поверхні нанопористої плівки  $Al_2O_3$ .

Проаналізовано процеси формування елементного складу нітриду-оксиду алюмінію. Експериментально встановлено, що енергія активації процесу десорбції азота з поверхні рівна 2,1еВ. Енергія активації уходу азоту з моно слою трохи більша, але збільшується всього на 10-15 %. Амплітуда власних коливань атомів Nv решітки  $AlNO A=1/M\omega=2,4\text{Å}$ .

Оцінки пробігу  $N^+$  іону в  $Al_2O_3$  дають  $Ru \approx 15\text{Å}$ ; час взаємодії іона з плівкою:  $\Delta t \approx 10-14\text{с}$ ; частина імпульсу, котра передається атому кисню від іона азота складає 0,6.

При ударі іону азоту атомом кисню зміщується положення рівноваги на  $2,4 \cdot 0,6 = 1,44\text{Å}$ , що складає ~ 25% від періоду решітки. Це може призвести до розриву хімічного зв'язку Al з киснем.

Селективний ріст AlN в твердій фазі при стимулюючій дії низько енергетичних іонів аналогічний каталітичній ролі рідкої фази при одномірному рості по ПРТ-механізму. При цьому відбувається утворення кванторозмірних мультимірних та двомірних структур в системі твердих розчинів  $AlN_xO_{1-x}$ . Відбувається збільшення взаємної розчинності  $Al_2O_3$  та AlN, тобто область існування твердих розчинів розширюється до неперервного ряду аж до заміни  $Al_2O_3$  на AlN (Рис.2б).

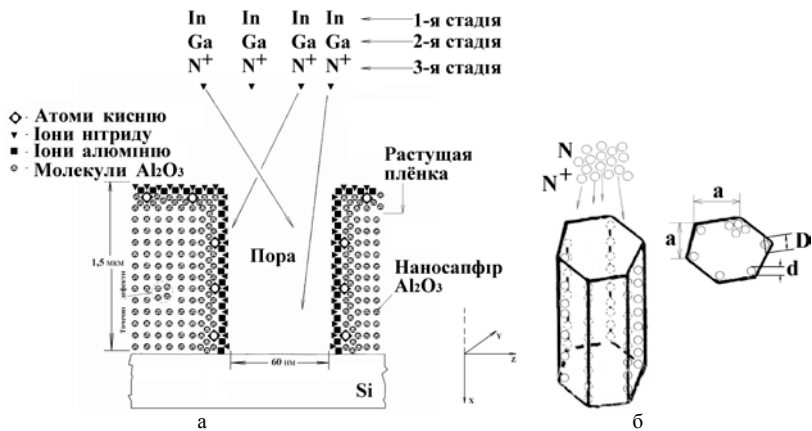


Рис.1. Формування структур  $AlN/AlN_xO_{1-x}$  в процесі бомбардування іонами азоту поверхні шарів оксиду алюмінію  $Al_2O_3$  (а). Утворення кластерів-зародків в шестигранниках нанопор оксиду алюмінію (б).

В поверхневому шарі оксиду алюмінію утворюється шар адсорбції іонів азоту та десорбції кисню. Далі іони азоту проникають в більш глибокі шари оксиду алюмінію та утворюють тверді розчини  $AlN_xO_{1-x}$  постійного та змінного складу (Рис.2а).

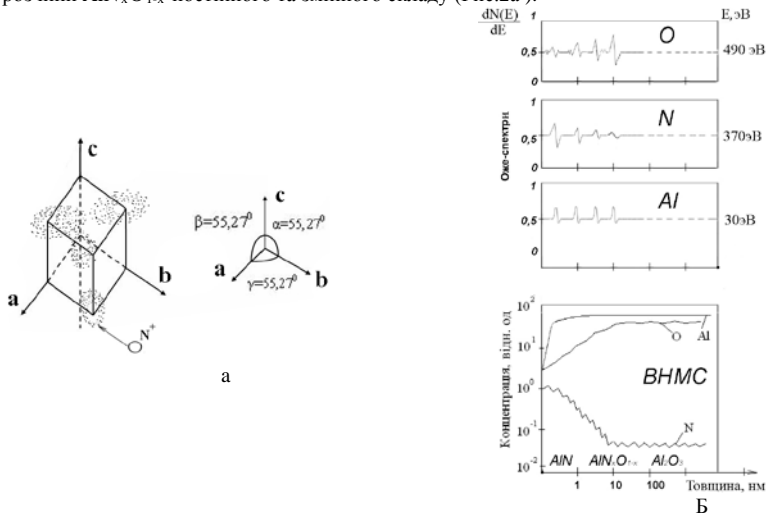


Рис. 2. Перебудова полярної ромбоєдричної решітки  $Al_2O_3$  в кубичну решітку  $AlN$  (а); Оже-спектри атомів кисню, азоту, алюмінію. Профілі вторинної мас-спектроскопії нейтральних частин (ВНМС) пористої плівки  $Al_2O_3$  (в нанопорах + на поверхні) після нітридації (б).

Розраховані зміни максимальної концентрації атомів азоту в наносапфірі. При епітаксії з газової вази аж до  $1000^\circ C$  насичення до максимальної розчинності не спостерігається, в той час як при іонному бомбардуванні навіть при температурі  $200^\circ C$  спостерігається доволі висока розчинність. Подальше збільшення температури не суттєво впливає на розчинність. Тобто при іонно твердо фазній епітаксії твердих розчинів,  $AlN_xO_{1-x}$  утворюється при низьких температурах. Це підтверджується також аналогічним ходом залежностей максимальної розчинності від часу процесів епітаксії. При іонно твердо фазній епітаксії стехіометричний склад плівки твердого розчину утворюється за 3-5 хвилин, тоді як при звичайній газофазній епітаксії МЛЕ або МОС протягом 20 хвилин насичення сапфіру азотом ще не виникає.

Утворення моно шарів AlN на поверхні нанореакторів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являється одним з механізмів покращення люмінесценції нітриду галію при його газофазній епітаксії в нанопористі структури оксиду алюмінію при високих температурах [2].

Таким чином, вбудовування низько енергетичних іонів азоту з плазми в решітку наносапфіру відбувається в декілька стадій, кожна з яких може управлятись зміною енергії та інтенсивності потоку іонів, температури та часом. При цьому решітка наносапфіру трансформується в решітку твердого розчину оксиду-нітриду алюмінію і в граничному випадку в решітку нітриду алюмінію-галію, нітриду галію і нітриду галію-індію, котрі заповнюють нанопори та створюють латеральні шари гетероструктур.

Література.

- [1]. Мазунов Д.О., Осинский В.И., Вербицкий В.Г., Глотов В.И. Нитридикация арсенида галлия в низкоэнергетической плазме. Материалы 6-ой Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы», С.-Петербург, 2008, с.39.
- [2]. Polyakov A., Osinsky V., Gorokh G., Pearton S. et al. Nonpolar GaN grown on Si by hydride vapor phase epitaxy using anodized Al nanomask//Appl.Phys.Lett, 94, 022114-1-022114-3(2009).

### GROWTH MECHANISM IN SELF-ORGANIZATION III-N NANOREACTORS OF ALUMINA

*V.I.Osinsky<sup>1\*</sup>, V.I. Glotov<sup>1</sup>, G.G. Goroh<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Microdevices NAS of Ukraine. Severo-Syretska str., No 3, 04136, Kyiv,  
+3(044)4347655, e-mail: osinsky@imd.org.ua;

<sup>2</sup> Belarussian State University of computer science and electronics. Brovki str., No 6, 220013, Minsk.

An unconventional method of heterogeneous and homogeneous nano-oxides of aluminum nitride by replacing part or all of the oxygen atoms of low-energy nitrogen ions in the solid phase inside the nanopores of aluminum oxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nanosapfira) is proposed and implemented. The AlN, AlN<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolayers is obtained experimentally. The possibility of substitution of oxygen atoms by nitrogen atoms at a relatively low temperature and ion energy required to break a sufficient number of chemical bonds Al-O and the incorporation of nitrogen atoms in the film with the formation of local phases AlN<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub> and AlN in the limiting case of a lattice of aluminum nitride, gallium nitride, gallium nitride and gallium-indium, which fill the nanopores and create lateral layers of the heterostructures is shown.