

OBTINEREA STRATURILOR AlN PE Si PRIN METODA HVPE ȘI CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR LOR

Simion RAEVSCHI, Valerii Davydov, Yurii ZHILYAEV*,
Leonid GORCEAC, Vasile BOTNARIUC*

LCȘ „Fizica Semiconductorilor”

**Ioffe Physico-Technical Institute, St.Peterburg, Russia*

AlN layers on Si(111) were fabricated by Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE). The obtained layers were studied by using Raman spectroscopy and by scanning electron microscope (SEM). The layers surface is structured. The Raman spectra of the layers, obtained at the temperatures of 800-1100°C, are presented. It was established that the layers are mechanically deformed in substrate plane and have a high value of the threshold voltage (are dielectrics).

Nitritul de galiu are o aplicare largă în electronică, optoelectronică și în alte domenii. În majoritatea cazurilor structurile de funcționare ale dispozitivelor corespunzătoare sunt alcătuite din straturi subțiri depuse pe substraturi eterogene din safir sau carbură de siliciu, materiale costisitoare și puțin accesibile. În calitate de substraturi sunt încercate și alte materiale, însă condițiile rigide la obținerea structurilor (temperaturi ridicate, medii chimice agresive și al.) micșorează drastic numărul de substanțe potrivite. În ultimii ani o atenție deosebită la aplicare, ca material pentru substraturi, se acordă siliciului. Acest material are temperatură înaltă de topire, este termodinamic stabil până la temperaturi ridicate, posedă planuri cristalografice cu simetrie trigonală, este relativ ieftin și accesibil, iar integrarea tehnologiilor nitriților cu tehnologiile siliciului ar avea și un impact economic substanțial. Obținerea straturilor epitaxiale ale nitritului de galiu, nemijlocit pe siliciu, se confruntă cu mai multe obstacole, printre care: formarea picăturilor de eutectică Ga:Si și deteriorarea suprafeței plachetelor ca rezultat al interacțiunii dintre Si și GaN cu formarea compusului amorf Si_xN_y ; diferența mare a siliciului și nitritului de galiu după constantele rețelelor cristaline și după coeficienții de dilatare termică. Acestea sunt principalele piedici la confecționarea dispozitivelor pe baza nitriților elementelor din grupa III pe siliciu. Parțial, ele pot fi depășite cu ajutorul straturilor intermediare, buferale, la interfața strat / substrat. Un material potrivit pentru aplicare la obținerea straturilor buferale este nitritul de aluminiu. Aspecte privind epitaxia nitritului de galiu pe siliciu prin mai multe metode MBE (molecular-beam epitaxy), MOCVD (metal organic chemical vapor deposition), HVPE au fost abordate în [1]. Prezenta lucrare vizează cercetările unor proprietăți fizice ale straturilor AlN obținute pe Si(111) prin metoda HVPE.

Straturile AlN au fost obținute prin metoda reacțiilor chimice de transport într-un reactor de cuarț aranjat orizontal. Ca gaz de transport a fost utilizat hidrogenul purificat cu un filtru de paladiu. În calitate de precursori reactanți au fost folosiți amoniacul, clorura de hidrogen și aluminiul (purtate 6N). Substraturile cu diametrul de doi țoli erau supuse tratării chimice standard pentru siliciu nemijlocit înainte de a fi introduse în reactor. Câmpul termic în reactor se stabilea cu un încălzitor electric. Temperatura sursei de aluminiu era de 850°C. Temperatura zonei de obținere a straturilor varia în intervalul 700-1200°C. În timpul depozitării substraturile erau rotite de un flux gazos cu o viteză de 50-100 rotații pe minut. Consumul total de hidrogen era de 4,8 slpm, iar de amoniac – de 2,4 slpm. Consumul de clorură de hidrogen era de 5 slpm.

Straturile AlN depuse pe Si sunt netede, strălucitoare, ca suprafața oglinzii. Pe unele straturi mai subțiri sunt fâșii concentrice de interferență cu lățimile de ~ 10 mm de culoare roșie-vișinie ($\lambda_r \sim 760$ nm) și verde ($\lambda_v \sim 527$ nm). Grosimile lor (d) pe suprafață nu sunt constante, au formă de clin. Ele pot fi apreciate din expresia $d = \lambda k / 2n$, unde λ , $k = 1, 2, 15$ sunt, corespunzător, lungimea de undă la maximum de intensitate, ordinul fâșiei de interferență și indicele de refracție a stratului. În centrul plachetei $d_r = 760 / 2 \cdot 2,15 = 177$ nm, iar la periferie $d_v = 527 / 2 \cdot 2,15 = 122$ nm (grosimea medie $d = 150$ nm). Varierea grosimii stratului AlN pe suprafață se confirmă și de cercetările tensiunii de străpungere a structurilor. În centru ea este de 400 V, iar la periferie de 300 V (valoarea medie pe întreaga suprafață – 350 V). Câmpul electric mediu la străpungere este de ordinul $350V / 150$ nm ≈ 23 MV/cm, valoare caracteristică dielectricilor. Tensiunea de străpungere prin avalanșă a siliciului cu rezistența specifică de 4,5 om-cm, cu concentrația impurităților de $\sim 10^{15}$ cm⁻³, este de ~100 V [2]. De aceea, căderea de tensiune pe stratul AlN nu depășește 250 V, corespunzător câmpul de străpungere este mai mic de 17 MV/cm. De menționat că pentru AlN(6,2 eV) masiv la 300K câmpul electric de străpungere este 1,2-1,8 MV/cm, iar pentru SiO₂ de ~ 1 MV/cm.

Suprafețele straturilor AlN/Si(111) au fost cercetate cu ajutorul microscopului electronic cu scanare, SEM (scanning electron microscopy). Morfologia suprafeței unui strat, obținut la 900°C cu o durată de 5 minute, este prezentată în Figura 1. Suprafața este structurată, ce se poate mai bine evidenția cu imaginea inversată. Straturile obținute în condiții identice, dar la temperaturile de 800, 1000, 1100 și 1200°C, au structuri asemănătoare.

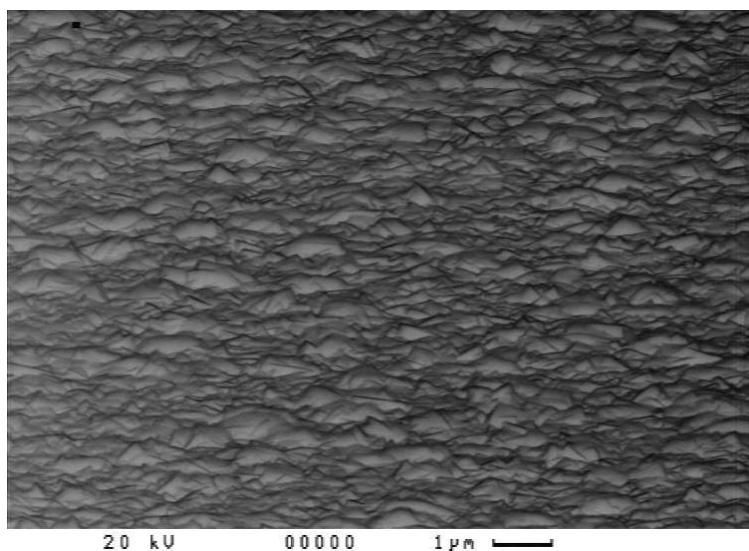


Fig.1. Imaginea suprafeței stratului AlN depus pe Si(111) obținută cu microscopul electronic cu scanare (SEM).

În Figura 2 prezentăm și imaginea SEM a secțiunii transversale a structurii AlN/Si. În imagine siliciul este în partea de jos. Stratul AlN cu grosimea de ~ 1 micron este format din blocuri structurate. Marginea de sus a stratului este reliefată în acord cu relieful suprafeței din Figura 1.

Proprietățile straturilor AlN/Si(111) au fost cercetate și cu spectroscopia Raman. Posibilitățile analitice ale acestei metode pentru caracterizarea structurilor cu 111-nitriți se bazează, îndeosebi, pe măsurările semilășimilor liniilor fononice de împrăștiere, pe determinarea pozițiilor lor în spectrul energetic. Acești parametri ne oferă informații despre calitatea structurilor, despre valorile tensiunilor retrograde din ele. Spectrul Raman al AlN cu structură hexagonală conține 6 brașe optice fononice. Fiecare brașă poate fi înregistrată în anumită configurație geometrică, care este determinată de orientarea direcției vectorilor de undă și polarizare a razei de incidență și a axei cristalografice C_6 a stratului. De obicei, pentru caracterizarea straturilor mai des se cercetează brașa fononică $E_2(\text{high})$, a cărei semilățime este foarte sensibilă la prezența defectelor structurale, iar poziția ei în spectrul energetic depinde de caracterul tensiunii de deformare (întindere sau compresie) a mostrei.

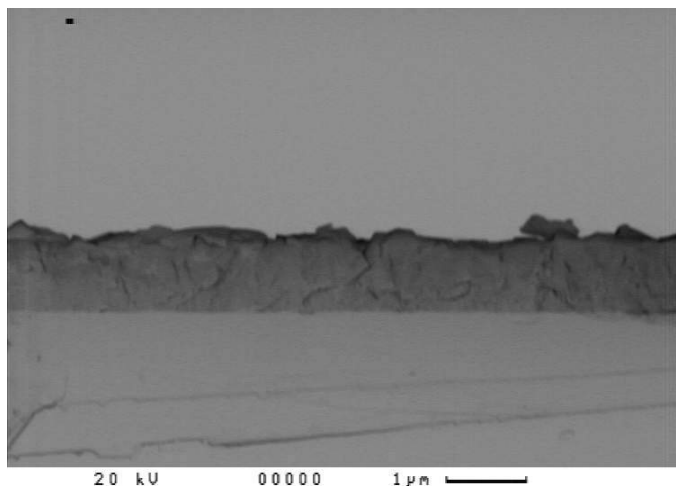


Fig.2. Imaginea SEM a secțiunii transversale a structurii AlN/Si(111).

În Figura 3 sunt prezentate spectrele Raman determinate în regiunea branșei fononice $E_2(\text{high})$ pentru straturile AlN depuse pe Si(111) în intervalul de temperaturi 800-1100°C cu o durată de 20 minute. Spectrul etalon (Q339) aparține unui strat de AlN obținut prin metoda MOCVD pe safir.

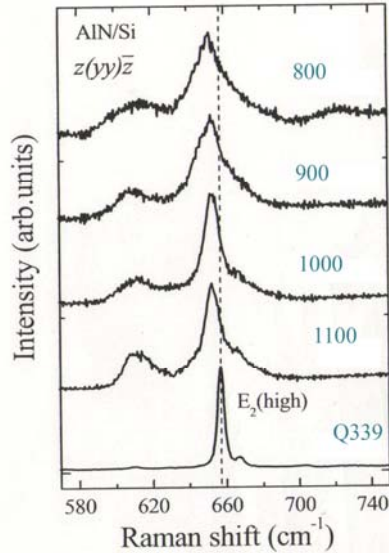


Fig.3. Spectrele Raman obținute la 300K pentru straturile AlN/Si(111) depuse la 800, 900, 1000, 1100°C. Spectrul Q339 aparține unui strat nedeformat de AlN ($d = 5 \text{ mkm}$) obținut prin metoda MOCVD, prezentat ca etalon. Raza de incidență este îndreptată paralel cu axa cristalografică c a stratului. Configurația de cercetare este arătată în figură.

Semilățimile liniilor fononice $E_2(\text{high})$, FWHM (full width at half-maximum, $\Delta\omega$), poziția lor pe scara energetică pentru straturile cercetate sunt prezentate în tabelul ce urmează.

Tabel

#	ω, cm^{-1}	$\Delta\omega, \text{FWHM}, \text{cm}^{-1}$	δ_{xx}, GPa
800	652,6	25,5	1,3
900	652,5	22,3	1,33
1000	652,8	10,3	1,24
1100	652,5	11	1,33
Q339	657	3,5	0

În Figura 4 prezentăm dependențele unor parametri ai straturilor AlN depuse pe siliciu în condiții tehnologice identice, dar la o durată de timp mai scurtă, de 10 minute.

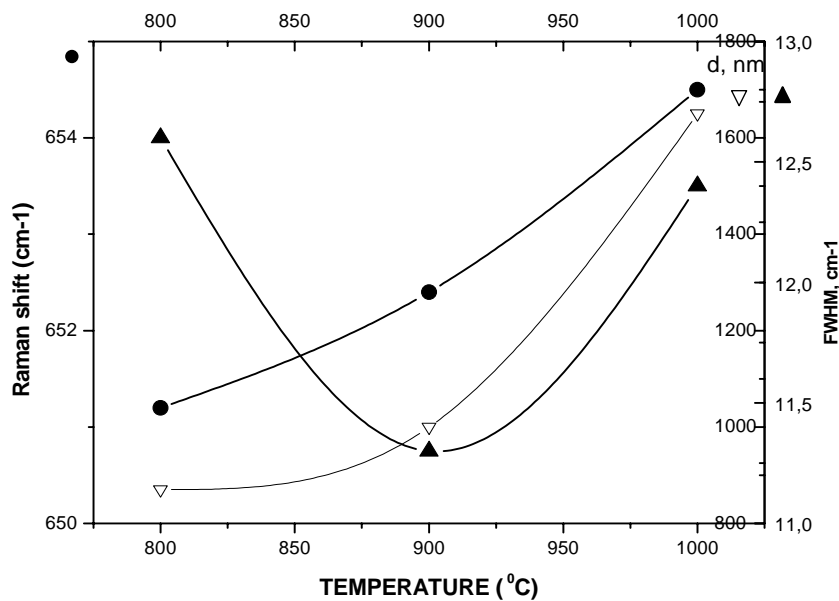


Fig.4. Dependența devierii Raman, semilățimii liniilor fononice (FWHM) și grosimii (d) de temperatura de depunere a straturilor AlN pe Si(III) timp de 10 minute.

Din datele prezentate în Tabel și din Figura 4 se poate constata că poziția maximului liniei în scara energetică depinde și de durata obținerii straturilor. La straturile obținute în intervalul de 20 minute poziția maximului nu se deplasează în dependență de temperatură. La durata de 10 minute, cu ridicarea temperaturii de depozitare maximul se deplasează la valori mai apropiate de cea a stratului nedeformat. Pentru ambele durate de timp semilățimea liniilor fononice variază cu temperatura, trecând printr-un minim în intervalul 900-1000°C. Se poate presupune, că acest fenomen se datorează restructurării suprafeței siliciului.

Se știe că valoarea semilățimii liniilor fononice e invers proporțională cu timpul de existență a lor, care, la rândul său, direct depinde de concentrația defectelor structurii. Pentru mostrele de calitate înaltă valoarea FWHM a fononilor cu simetria E_2 se află în intervalul 3-3,5 cm^{-1} . Din Tabel și Figura 4 observăm că această valoare pentru cele mai bune straturi AlN/Si este de 10 cm^{-1} . Prin aceasta se demonstrează prezența defectelor de structură în straturile obținute. Din Figura 3 se constată că poziția vârfului liniei E_2 pentru straturile buferale obținute este deplasată în regiunea cu frecvențe mai mici față de poziția stratului de reper, nedeformat fapt ce demonstrează prezența tensiunilor de întindere a straturilor AlN în planul substratului. Valorile diferite ale acestor deplasări denotă că deformațiile retrograde în straturi depind de temperatura și durata de obținere. Prezența deformațiilor de întindere în straturile buferale de AlN depuse pe Si(111) are loc din cauza diferenței dintre parametrii rețelelor cristaline ai Si(111) și AlN ($a = 3,12 \text{ \AA}$ pentru AlN și $3,82 \text{ \AA}$ pentru planul (111) al Si). Coeficientul de dilatare termică a AlN este mai mare decât al Si ($\alpha = 4,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pentru AlN și $\alpha = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pentru Si), ceea ce de asemenea contribuie la formarea deformațiilor retrograde de întindere în planul stratului AlN.

Au fost apreciate valorile deformației retrograde în planul stratului δ_{xx} în cadrul modelului biaxial de deformație, considerându-se că deviația frecvenței Raman pentru bransa fononică $E_2(\text{high})$ este proporțională cu valoarea deformației, $\Delta\omega_\gamma = K_\gamma \delta_{xx}$, [3]. Valoarea coeficientului de deformare liniară K_γ pentru AlN a fost luată din [4]. Valorile apreciate ale δ_{xx} pentru straturile buferale de AlN pe Si(111) sunt prezentate în Tabel.

Prezența în spectrele Raman ale straturilor buferale de AlN a unei fășii la frecvența de $\sim 610 \text{ cm}^{-1}$ se poate datora nerespectării regulilor de selecție la interacțiunea foton-fonon provocată de caracterul policristalin al straturilor.

Referințe:

1. Raevschi S., Zhilyaev Yu., Gorceac L., Gaugaș P., Botnariuc V. Epitaxia nitritului de galiu pe siliciu prin metoda HVPE. Analele Științifice ale Universității de Stat din Moldova. Seria „Științe fizico-matematice”. - Chișinău: CEP USM, 2006, p.19-24.
2. Зи С. Физика полупроводников. - Москва: Мир, 1984.
3. Davydov V.Yu., Averkiev N.S., Goncharuk I.N., Nelson D.K., Nikitina I.P., Polkovnikov A.S., Smirnov A.N., Jacobson M.A. and Semchinova O.K. Raman and photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on 6H-SiS // J. Appl. Phys. - 1997. - No82(10). - P.5097-5102.
4. Kuball M., Hayes J.M., Prins A.D., van Uden N.W.A., Dunstan D.J., Shi Y. and Edgar J.H. Raman scattering studies on single - crystalline bulk AlN under high pressures // Appl. Phys. Lett. - 2001. - No78. - P.724-726.

Notă: Lucrarea a fost realizată în cadrul Proiectului instituțional 06.408.039F finanțat de către CSȘDT al AȘM în colaborare cu Institutul fizico-tehnic Ioffe, Sankt Petersburg, Rusia.

Prezentat la 04.02.2008