

INFLUENȚA TRATĂRII TERMICE ÎN AZOT SAU ÎN VID ASUPRA PROPRIETĂȚILOR STRATURILOR DE GaN CRESCUTE PE Si(111) PRIN METODA HVPE

Vasile BOTNARIUC, Boris CINIC, Andrei COVAL,
Petru GAȘIN, Leonid GORCEAC, Simion RAEVSCHI

Universitatea de Stat din Moldova

A fost studiată influența tratării termice la temperaturi ridicate în azot sau în vid asupra proprietăților straturilor de GaN depuse pe siliciu prin metoda reacțiilor chimice de transport în sistemul ($H_2-NH_3-HCl-Ga-Al$), (HVPE). În spectrele de fotoluminescență (FL), la 300 K, ale straturilor netratate se evidențiază două fâșii de recombinare radiantă, cu maximele la 370 și 555 nm. La tratarea în azot intensitatea fâșiei 370 nm crește, iar la tratarea în vid – descrește. Intensitatea benzii galbene (555 nm), la tratare în ambele medii, scade neesențial. Se demonstrează că parametrii electrici ai straturilor pot fi, de asemenea, modificați prin metoda tratării termice în azot sau în vid, precum și prin durata de tratare.

Cuvinte-cheie: GaN, Si, HVPE, tratare termică, fotoluminescență.

THE INFLUENCE OF HIGH TEMPERATURE ANNEALING IN NITROGEN OR VACUUM ON PROPERTIES OF GAN LAYERS DEPOSITED ON SI(111) BY HVPE MEHOD

The influence of high temperature annealing in nitrogen and vacuum of GaN layers deposited by chemical reactions transport (HVPE) in ($H_2-NH_3-HCl-Ga-Al$) system on their properties was studied. In the photoluminescence (PL) spectra at 300 K of the untreated layers two recombination radiation bands with the plats at 370 nm and 555 nm were revealed. At the layers heat treatment the intensity of the radiation band at 370 nm increases when at the intensity of the yellow band (555 nm) decreases not significantly at the treatment in the both ambiances. It was shown that the electrical parameters could as well be controlled by using heat treatment in nitrogen and vacuum and this depends on the annealing duration.

Keywords: GaN, Si, HVPE, annealing, photoluminescence.

Introducere

În ultimele decenii a avut loc un progres esențial în tehnologia dispozitivelor cu semiconductoarele GaN, InN, AlN. La început aceste materiale, cu banda interzisă largă și tranziții directe, au fost aplicate la elaborarea surselor eficiente de lumină (LED) pentru domeniul albastru al spectrului. Acest progres se datorează, în primul rând, oamenilor de știință din Japonia (Isamu Akasaki, Hiroshi Amano și Shuji Nacamura), care primii în lume au reușit să sintetizeze straturi perfecte de GaN pe safir, cu conductibilitatea electrică de tipurile $-n$ și $-p$, să elaboreze joncțiuni p-n și diode electroluminescente pe baza lor. Pentru aceste lucrări, în 2014 li s-a conferit Premiul Nobel pentru fizică. Datorită proprietăților de excepție (termoconductibilitate ridicată, viteză înaltă de saturație a electronilor în câmp electric, stabilitate în medii agresive și la temperaturi înalte) nitrura de galiu poate fi utilizată și în alte domenii ale electronicii – pentru construirea detectoarelor de radiație ultravioletă, aparatelor electronice de putere și de funcționare la frecvențe și temperaturi ridicate [1-6].

Straturile de nitrura de galiu se sintetizează, de obicei, pe substraturi de safir sau de carbură de siliciu și la temperaturi cu mult mai joase decât temperatura de topire. În consecință, straturile sunt tensionate, conțin multe dislocații, defecte proprii de tipul V_N , care produc niveluri adânci [7], cu conductibilitatea de tipul $-n$ și concentrația electronilor de ordinul 10^{20} cm^{-3} . Pentru micșorarea concentrației defectelor, deplasarea poziției Ga-N spre stehiometrie, a recombinării radiante în regiunea tranzițiilor excitonice, straturile GaN, după sinteză, necesită o tratare termică suplimentară, la temperaturi ridicate în atmosferă de azot. Această tratare are ca rezultat îmbunătățirea morfologiei suprafețelor, creșterea intensității fotoluminescenței, micșorarea concentrației electronilor și mobilității [7-10].

În această lucrare sunt prezentate rezultatele cercetării influenței tratării termice la temperaturi 800-950°C, în azot sau în vid, asupra distribuției spectrale a fotoluminescenței și asupra rezistivității straturilor GaN cu grosimi $\sim 10 \mu\text{m}$, depuse pe siliciu prin metoda HVPE.

Experiment

Depunerea straturilor subțiri de GaN pe suporturi de Si cu straturi intermediare de AlN a fost realizată prin metoda reacțiilor chimice de transport în sistemul ($H_2-NH_3-HCl-Ga-Al$), (HVPE), într-un reactor de cuarț instalat orizontal. Presiunea în reactor era cu 50 mm H_2O mai ridicată decât presiunea atmosferică. În calitate de gaz de transport s-a utilizat hidrogenul, purificat cu un filtru de paladiu. Ca precursori au fost folosiți amoniacul, clorura de hidrogen, Ga(99,999%) și Al(99,999%). Fluxurile de HCl în conductele aluminiului, galiului și celei de corodare erau dizolvate în flux de hidrogen. Consumul total de hidrogen constituia 4,8 slpm, iar de amoniac varia în intervalul 0,5÷2,4 slpm. Consumul de HCl, în dependență de procedeele efectuate, varia între 1 și 100 smlpm. În timpul depunerii, pentru obținerea straturilor omogene, substraturile de siliciu erau rotite cu un flux de hidrogen, cu o viteză de ~ 100 rot/min. Profilul termic în reactor era asigurat cu încălzitor rezistiv cu mai multe zone, în care temperaturile se mențineau constante cu o precizie de ~1 grad. Temperatura surselor de Al și Ga era de 850°C, iar a siliciului – de 950°C. Ca substraturi s-au folosit plachete poleite de Si de marca КДБ 0,1 cu orientarea cristalografică (111) și de marca КЭФ 4,5 cu orientarea cristalografică (001). Tratarea termică a straturilor de GaN a fost efectuată într-un flux de azot sau în vid, la presiunea de 10^{-4} Torr, la temperaturile 800°C, 850°C și 900°C.

Distribuția spectrală a fotoluminescenței (FL) straturilor de GaN s-a cercetat la temperatura de 300 K, cu ajutorul monocromatorului MDR-23 cu rezoluția 2,6 nm/mm. Excitarea FL s-a efectuat cu raze laser de azot ($\lambda=337$ nm), cu puterea impulsului de ~ 7 W/cm² și durata de 10 ns. Semnalul radiației s-a înregistrat cu multiplicatorul ФЭУ-51 într-un sistem de detectare sincronică.

Rezultatele și analiza lor

Spectrele de FL ale straturilor de GaN, netratate, la 300 K constau din două fâșii cu maximele la 370 nm și la 555 nm caracteristice straturilor de nitrură de galiu [10], (Fig.1).

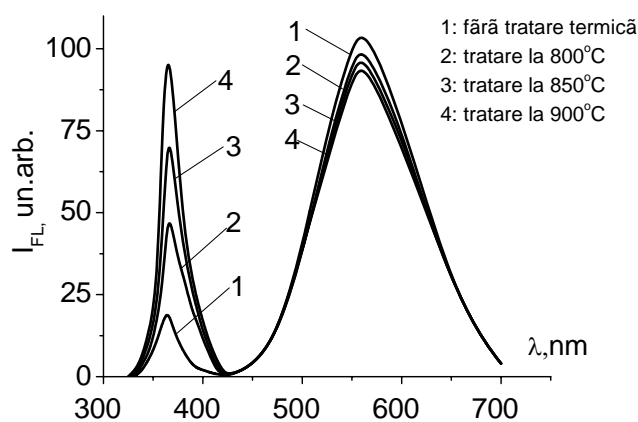


Fig.1. Spectrele de fotoluminescență, măsurate la 300 K, ale straturilor de GaN depuse pe Si(111) prin metoda HVPE, tratate termic în azot.

Spectrele de FL ale straturilor de GaN tratate în azot sau în vid au aceeași formă ca și cele netratate (Fig.1, 2), se schimbă numai intensitatea relativă a maximelor. În straturile tratate în azot timp de o oră, odată cu creșterea temperaturii de tratare crește și intensitatea fâșiei cu maximul la 370 nm (la 800°C – de 3 ori; la 850°C – de 5 ori; la 900°C – de 7 ori), iar pentru fâșiile cu maximul la 555 nm intensitatea se micșorează neesențial.

Creșterea intensității FL de recombinare impuritară din regiunea energiei benzii fundamentale (F) se datorează ameliorării structurii cristaline a straturilor, micșorării concentrației vacanțiilor de azot, deplasării concentrației Ga-N spre stehiometrie. Luminescența benzii galbene (cu maximul la 555 nm) este generată de tranzițiile spre nivelurile defectelor de diferită proveniență, care nu pot fi înlăturate din straturi doar prin tratate termică [10].

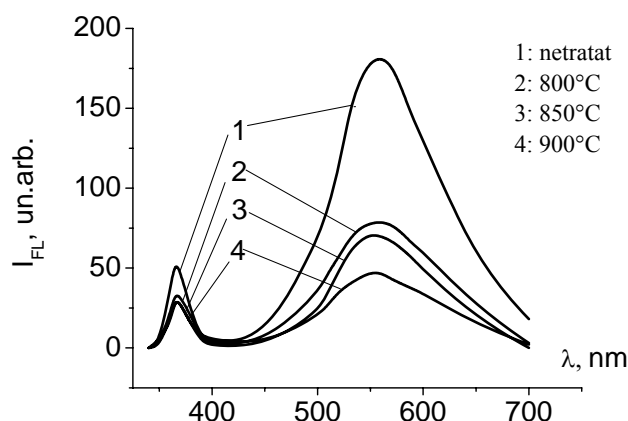


Fig.2. Spectrele de fotoluminescență, măsurate la 300 K, ale straturilor de GaN depuse pe Si(111) prin metoda HVPE, tratate termic în vid.

La tratarea termică a straturilor de GaN în vid, odată cu creșterea temperaturii de tratare, intensitatea ambelor fâșii se micșorează (Fig.2). La tratarea timp de o oră la 800°C, intensitatea fâșiei cu maximumul la 370 nm se micșorează de două ori, iar a celei cu maximumul la 555 nm – de 2,7 ori. Cu mărirea temperaturii de tratare până la 900°C intensitatea maximelor se micșorează mai puțin (Fig.2).

La tratarea termică în vid, la temperaturi ridicate, are loc descompunerea parțială a nitrurii de galiu; în consecință, azotul este evacuat, concentrația galiului în straturi se mărește, compoziția Ga-N se deplasează în direcția opusă stehiometriei. Se constată că la tratarea în vid are loc o micșorare mai semnificativă a intensității benzii galbene decât la tratarea în azot. Deci, vidarea la temperaturi ridicate contribuie și la înlăturarea anumitor defecte din straturile de GaN. Cu mărirea temperaturii de tratare în vid, de la o oră până la patru ore, intensitatea maximelor se micșorează neesențial (Fig.3). Intensitatea maximelor de FL depinde de orientarea suportului de Si. La tratarea termică în vid la 800°C, intensitatea fotoluminescenței este mai mare în straturile GaN depuse pe suporturi de Si cu orientarea cristalografică $\sim(111)$.

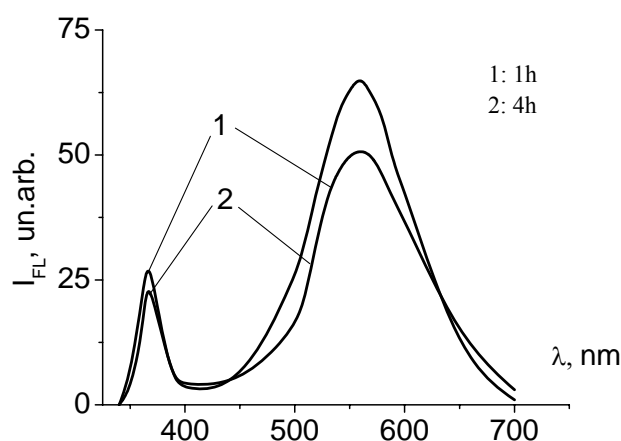


Fig.3. Spectrele de fotoluminescență, măsurate la 300 K, ale straturilor de GaN depuse pe Si(111) prin metoda HVPE, tratate termic la 900°C în vid.

Au fost cercetate proprietățile electrice ale straturilor GaN depuse pe Si și tratate termic în azot. Pentru straturile GaN cu conductibilitatea electrică inițială de $34 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, odată cu creșterea temperaturii de tratare termică de la 800 la 900°C, conductibilitatea electrică se micșorează de la $\sim 16 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ până la $\sim 4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Fig.4).

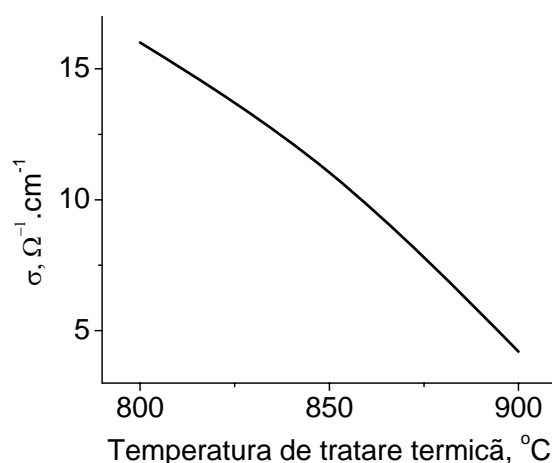


Fig.4. Conductibilitatea electrică, măsurată la 300 K, a straturilor de GaN depuse pe Si(111) prin metoda HVPE, tratate termic în azot.

Pentru straturile GaN tratate termic în vid la temperatura de 900°C, odată cu mărirea duratei de tratare termică de la o oră până la patru ore, conductibilitatea electrică se mărește de la $1,4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ până la $42 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Concluzii

A fost studiată influența tratării termice la temperaturi ridicate în azot sau în vid asupra proprietăților fizice ale straturilor de GaN depuse pe siliciu prin metoda reacțiilor chimice de transport, (HVPE). La depunere a fost utilizat un strat intermediar de AlN. S-a constatat că la tratarea în azot intensitatea de fotoluminescență a benzii de margine (F) se mărește de câteva ori, în timp ce intensitatea benzii galbene (Y) se micșorează nesemnificativ. La tratarea în vid, intensitatea ambelor benzi se micșorează. Se presupune că varierea intensității benzilor respective la tratare termică în azot sau în vid se datorează schimbării structurii cristaline, precum și compoziției Ga-N a straturilor în direcția stehiometriei (la tratarea în azot) sau în direcția opusă (la tratarea în vid). S-a demonstrat că prin metoda tratării termice în diferite medii și cu diferite durate de timp pot fi dirijați parametrii fizici ai straturilor de GaN depuse pe siliciu prin metoda HVPE.

Bibliografie:

1. STIRE, S. and MORCOC, H. GaN, AlN, and InN. In: *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, B 10(4), p.1237-1266.
2. NAKAMURA, S. Laser diodes. In: *GaN and related Materials*, II / Ed. S.J. Peatron. Gordon and Breach Science Publishers, the Netherlands, 1999, p.1-46.
3. PEARTON, S.J., REN, F., ZHANG, A.P., LEE, K.P. Fabrication and performance of GaN electronic devices. In: *Materials Science and Engineering*, R30, 2000, no.3-6, p.55-212.
4. VESCAN, A., BROWN, J.D., JONSON, J.W., THERRIEN, R., GEHIKE, T., RAJAGOPAL, P., ROBERTS, J.S., SIMGHAL, S., NAGY, W., BORGES, R., PINER, E., LINTHICUM, K. In: *Phys. Status Solidi (c)* 0, 2002, p.52-56.
5. WANG, H.M., ZHANG, J.P., CHEM, C.Q., FAREED, Q., YANG, J.W., KHAN, M.A. In: *Appl. Phys. Lett.*, 2002, no.81, p.604-609.
6. YAMAGUCHI, S., IWAMURA, Y., WATANABLE, Y., KOZAKI, M., YUKAWA, Y., NITTA, S., KAMIYAMA, S., AMANO, H., AKASAKI, I. In: *Appl. Phys. Lett.*, 2002, no.79, p.802-808.
7. ZOLPER, J.C., HAGEROTT CRAWFORD, M., HOWARD, A.J., RAMER, J. and HERSEE, S.D. In: *Appl. Phys. Lett.*, 1996, no.68, p.200-205.
8. КАЦАБЕЦ, Н.И., HARRISON, I., LARKIS, E.C., BENSON, T.M., CHENG, T.S., FOXON, C.T. В: *ФТЛ*, 1998, т.32, №10, с.1175-1180.
9. ГЕОРГОБИАНИ, А.Н., ГРУЗИНЦЕВ, А.Н., ВОРОБЬОВ, М.О., КАЙЗЕР, У. В: *ФТЛ*, 2001, т.35, В.10, с.725-730.
10. ZHANG, J.X., QU, Y., CHEN, Y.Z., UDDIN, A., Shu.Yuan. In: *Journal of Crystal Growth*, 282, 2005, p.137-142.

Notă: Lucrarea a fost îndeplinită cu suportul Proiectului instituțional 15.817.02.34A
18.01.2016RS

Prezentat la 06.07.2015