

**III-NITRID VÉKONYRÉTEGEK
ÉS SiC NANOSZEMCSÉK
ELEKTRONMIKROSKÓPIÁJA**

PhD téziszűzet

MAKKAI ZSOLT
Témavezető: Dr. Pécz Béla

**MTA MŰSZAKI FIZIKAI ÉS
ANYAGTUDOMÁNYI KUTATÓINTÉZET
2005**

I. A kutatások előzménye

Az elmúlt 10-12 évben intenzíven kutatták a széles tiltott sávú félvezető anyagokat. Ez annak köszönhető, hogy a belőlük készíthető, különleges tulajdonságokkal rendelkező eszközök fejlesztésének igénye növekedett, de a fokozott eszközfejlesztés csak az alapkutatás erősödésével mehet végbe e téren.

A széles tiltott sávú félvezető anyagok közül a legfontosabbnak a SiC-ot, illetve a III-nitrid anyagcsoportot tekinthetjük, ezek közül a GaN, a GaInN és a GaAlN epitaxiális vékonyrétegek, illetve SiC nanoszemcsék vizsgálatával foglalkoztam. Ezen anyagok alkalmazási területe elsősorban a nagyteljesítményű, nagyfrekvenciás, magas hőmérsékleten is működőképes félvezető eszközök, illetve az optoelektronikai félvezető alkalmazások. Bár működő eszközök készülnek belőlük, a jelenleg előállított rétegszerkezetek további jelentős fejlesztésre szorulnak a bennük lévő nagyszámú kristályhiba miatt.

A SiC esetében a kristálynövesztéssel kapcsolatos kutatás főbb irányai: a mikrocövek (micropipe) számának jelentős csökkentése/megszüntetése, a doménhatár hibák kiküszöbölése, jó felületi homogenitás elérése. A GaN esetében a tömbi növesztés még egyáltalán nem megoldott. A kutatások fő területe hexagonális GaN kielégítő minőségű előállítása heteroepitaxiális rétegek formájában.

A kutatáshoz szükséges III-nitrid mintákat Magyarországon nem lehet előállítani, mivel hiányzik a szükséges technikai háttér, olyan speciális fémorganikus kémiai gőzleválasztó reaktor, melyet a nitridek epitaxiális növesztésére terveztek, aminek beszerzése igen költséges lenne. Ezeket a mintákat vizsgálataimhoz nagyrészt a franciaországi Thales (korábban: Thomson CSF) Laboratoire Central de Recherches, illetve más, külföldi partner szolgáltatta. A SiC minták a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Atomfizika Tanszékén készültek. A kutatások hazai alapja az MFA mikroszkópos bázisa, mely hasznos eredményeket nyújt a növesztő és eszközfejlesztő partnerek részére.

II. Célkitűzések

A doktori munkám során el kellett sajátítanom a mintapreparációt és a transzmissziós elektronmikroszkópiát. Feladatomban volt az egyes III-nitrid vékonyrétegek hibaszerkezetének feltárásán túlmenően a hibaszerkezetek kialakulási okainak elemzése, egyes III-nitrid és Si/SiC/SiO₂ rétegszerkezetek növesztési paramétereinek optimalizálása.

- Célul tűztem ki, hogy
- elektronmikroszkópos vizsgálatokon keresztül jellemezzem a hibaszerkezeteket,
 - összefüggést keressék a speciális hibák kialakulása és más jellemzők között,
 - törekedjek a nitrid rétegek hibakoncentrációjának csökkentésére,
 - meghatározzam, hogy mik a lehetőségei és a korlátai a CO-ban, Si/SiO₂ határon történő SiC növesztésnek, mekkorák az előállítható legkisebb szemcsék.

III. Vizsgálati módszerek

Munkáimat két nagyműszer alapozta meg. Jártasságot szereztem a Philips cég CM20 típusú, 200 keV-os és a JEOL cég 3010-es, 300 keV-os elektronmikroszkópok kezelésében. A JEOL mikroszkóp vonalfeloldása eléri a 1,4 Ångströmöt. A mintapreparálás ezen eszközök használatának egyik Achilles-sarka. Igen nehéz ugyanis „szép”, műtermékmentes és a valóságot tükröző mintát preparálni, az nagy gyakorlatot és türelmet követel meg. A félvezető mintákat ionsugaras eljárással vékonyítjuk a végső vastagságra, ahol már jól átláthatóak az elektronnyaláb számára, de még elég információt hordoznak a preparálás előtti mintából.

A kutatómunkámból számos eredmény kötődik a JEOL JSMT25 és a LEO 1540XB pásztázó elektronmikroszkópokhoz, melyekből az utóbbi téremissziós ágyúval rendelkezik, és képes megfelelő körülmények között akár 1,1 nm-es laterális feloldásra is.

IV. Új tudományos eredmények

1. GaN/GaAIN rétegszerkezetek vizsgálata [R1,R2]

Zafírra epitaxiálisan, fémorganikus kémiai gőzleválasztással növesztett GaN réteg-rendszerek, GaAIN vékonyrétegek és GaN/GaAIN szuperrácsok hibaszerkezetét vizsgáltam.

a., Kimutattam, hogy adott paramétertartományban növesztett GaAIN vékonyrétegek felületén gödrök találhatóak $0,1 \mu\text{m}$ mérettartományban. Ezek a gödrök igen szabályos, lefele álló, hatszög alapú piramisok. Először mutattam ki, hogy minden ilyen inverz piramis alatt egy inverziós domén található. Ezek az inverziós domének a hordozótól indulnak. A felületi gödrök egyértelmű kapcsolódása az inverziós doménekhez adja a kiküszöbölésükre szolgáló megoldást is, hiszen a diszlokációk és az ID-k aránya a növesztési paraméterekkel befolyásolható.

b., Igazoltam, GaN/GaAIN szuperrács (SL) struktúrájú rendszerekben is megtalálható a fent említett gödrösödés. Az egyes SL rétegek elhajlása azt mutatja, hogy ezek a gödrök már a nukleációs folyamatnál, illetve a növekedés kezdeti szakaszában kialakulnak.

c., Bizonyítottam, hogy az inverziós domének és az inverz piramisok közötti kapcsolat különbözik a GaInN-ben tapasztalhatóétól, ott ugyanis ezek a gödrök egy-egy diszlokációhoz kötődnek. Alumínium szegregációját mutattam ki a gödrök alján, míg GaInN-ben In szegregálódik a gödrök oldalfalára.

2. Al koncentráció hatása a hibaszerkezetre GaAIN-ben [R5]

Az alumínium-koncentráció változása és a kristályhiba-szerkezet kapcsolatát vizsgáltam fémorganikus kémiai gőzleválasztással előállított $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ternér vékonyrétegekben.

a., Kimutattam, hogy a felületi gödrösödés (gödörsűrűség) az Al koncentráció változtatásával nem lineárisan változik, $X_{Al}=9-10$ at%-os Al-koncentrációnál maximummal rendelkeznek, azután erősen csökkenni kezd. A felületi gödrök a $X_{Al}\approx 15$ at%-nál teljesen eltűnnek.

b., Igazoltam, hogy $X_{Al}=10$ at% Al koncentráció felett repedések jelennek meg a felületen, melyek sűrűsége folyamatosan növekszik az Al koncentrációval.

c., Bizonyítottam, hogy a növesztési paraméterek optimalizációjával az inverziós domének kiküszöbölhetők, melynek következtében mind a felületi gödrök, mind pedig a repedések elkerülhetők.

3. Diszlokációsűrűség csökkentése SiN_x vékonyréteg alkalmazásával [R3,E2]

a., Megmutattam, hogy GaN réteg fémorganikus gőzleválasztás technikájú növesztésénél egy vékony, amorf SiN_x maszkrendszer felvitelével és a növesztési paraméterek optimális változtatásával a GaN-ben lévő diszlokációk jelentős részének iránya befolyásolható. Ha a GaN növekedési irányának a felülettel párhuzamos komponense is van a maszkréteg fölött, akkor a diszlokációk jelentős része elfordul, így a maszkréteg szintjétől távolodva jelentősen csökken a diszlokációk sűrűsége.

b., Igazoltam, hogy a hordozóra véletlenszerű eloszlással leválasztott amorf SiN_x szemcsék maszkként funkcionálnak, melynek eredményeképpen a diszlokációk egy része elfordul.

c., Kimutattam, hogy a diszlokációk sűrűségének csökkenése mindkét esetben elérheti a 2 nagyságrendet. Az általam vizsgált esetekben a fenti technikák nélkül kapott $2-4 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ diszlokációsűrűség $4-7 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ -re csökkent.

4. Eltemetett SiC szemcsék vizsgálata [R4, R6, E1]

SiO₂-vel fedett, (111) és (100) orientációjú Si szeleteket különböző hőmérsékleteken és időtartamokig CO atmoszférában hőkezelve a Si/SiO₂ határfelületnél SiC szemcsék alakulnak ki, melyeket TEM és SEM módszerekkel vizsgáltam.

a., Igazoltam, hogy a Si-hoz képest epitaxiálisan nőtt SiC szemcsék sűrűsége: $1-10 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, a szemcsék jellemzően rétegződési hibákat tartalmaznak. Megmutattam, hogy jobb minőségű és szabályosabb alakú SiC szemcsék nőnek (100) orientációjú Si szeletre 1190°C-on, mint (111) orientációnál, 1100°C-on. A SiC leggyorsabban az <111> irányba nő mind (100), mind pedig (111) orientációjú Si-on.

b., Bizonyítottam, hogy oxigén atmoszférában történő utólagos hőkezeléssel, a Si oxidációja révén a Si felület a SiC szemcséktől eltávolodik. A szemcsék alatt Si kúpok maradnak, mert a SiC szemcsék maszkként árnyékolják a Si felületét. Megállapítottam, hogy a kúpok csúcsának SiC szemcsétől mért távolsága a hőkezelési idővel változtatható.

c., Igazoltam, hogy a SiC szemcse növesztésének és Si felület oxidálásának többszöri ismétlésével több szinten elhelyezkedő, amorf SiO₂-ba ágyazott SiC szemcsék rétegei alakíthatók ki.

V. Eredmények hasznosítása

A GaAlN-el kapcsolatos kutatási eredményeket a THOMSON LCR (THALES R&T) hasznosította fejlesztéseivel. A GaN hibacsökkentési eljárással kapcsolatos eredményeket több vállalat (Osram, Novasic, Lumilog, stb.) alkalmazta rétegnövesztési folyamatainak optimalizációjában, eszközeinek élettartamának növelésében.

Az értekezésben ismertetett munka több projekt sikerét segítette elő, melyek közül a legjelentősebbek:

- FP5 – EURONIM: European Sources of Nitride Materials, (G5RD-CT-2001-00470)

- Széles tiltott sávú félvezető rétegek növekedési mechanizmusa, szerkezetük és kontaktusaik – OTKA T03044
- Keresztmetszeti minta preparáció kidolgozása fókuszált gázion sugaras porlasztással – OTKA T035267
- Ionsugaras módszerek a fizikai nanotechnológiában (IONNANO) – OTKA T043704

V. A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

Utolsó frissítés időpontja: 2005.06.06.
 Impaktfaktorok (IF) összege: 14,07 (2003-as adatok alapján)
 Független hivatkozások száma: 27
 Referált publikációk száma: 6

Referált publikációk:

R6. Makkai Zs., Pécz B, Bársony I, Vida Gy, Pongrácz A, Josepovits KV, Deák P

Isolated SiC nanocrystals in SiO₂
 Applied Physics Letters, nyomdában

R5. Makkai Zs., Pécz B, di Forte-Poisson MA

TEM investigation of defect structure in GaAlN/GaN heterostructures
 Vacuum 71 (1-2): 159-163 (2003) – IF: 0,612

R4. Makkai Zs., Pécz B, Vida Gy, Deák P

TEM characterization of epitaxial 3C-SiC grains on Si(100) and Si(111)
 Inst. Phys. Conf. Ser. 180, 265-268 (2003) – IF: 0,194

R3. Frayssinet E, Beaumont B, Faurie JP, Gibart P, **Makkai Zs.**, Pécz B, P. Lefebvre, P. Valvin

Micro epitaxial lateral overgrowth of GaN/sapphire by metal organic vapour phase epitaxy
 MRS Int. J. of Nitride Semicon. Res. 7,8 (2002) – IF: 4,565

R2. Pécz B, **Makkai Zs.**, di Forte-Poisson MA, Huet F

V-shaped defects connected to inversion domains in AlGaIn layers
 Applied Physics Letters 78 (11): 1529-1531 (2001) – IF: 4,049

R1. Makkai Zs., Pécz B, di Forte-Poisson MA, Huet F

Characterization of GaAlN/GaN superlattice heterostructures
 Material Science Forum 353-3: 803-806 (2000) – IF: 0,602

Egyéb:

E2. Pécz B, **Makkai Zs.**, Frayssinet E, Beaumont B, Gibart P

Transmission electron microscopy of GaN layers grown by ELO and micro-ELO techniques

Physica Status Solidi (c) 2, No. 4, 1310-1313 (2005) – IF: még nincs

- E1. Makkai Zs.** Vida Gy, Josepovits KV, Pongrác A, Bársony I, Pécz B, Deák P
Electron Microscopy of SiC nanocrystals
European Microscopy Congress, poszter előadás, Belgium, Antwerpen,
2004. augusztus 21-27.
CONF PROC. Vol II, 2004, 191-192

Konferencia-előadás:

- K7.** Pécz B, **Makkai Zs.**, Frayssinet E, Beaumont B, Gibart P
Transmission electron microscopy of GaN layers grown by ELO and micro-ELO techniques
7th Expert Evaluation & Control of Compound Semiconductor Materials & Technologies, poszter előadás, Franciaország, Montpellier, 2004. június 1-4.
- K6.** Riemann T, Christen J, **Makkai Zs.**, Pécz B, Frayssinet E, Beaumont B, Faurie JP, Gibart P
Lateral overgrowth of in situ SiN masks for low dislocation density GaN on sapphire
MRS Fall Meeting, poszter előadás, USA, Boston, 2003. december 1-5.
- K5.** **Makkai Zs.**, Pécz B, Vida Gy and Deák P
TEM characterization of epitaxial 3C-SiC grains on Si (100) and Si (111)
XIII. Microscopy of Semiconducting Materials, poszter előadás, Anglia, Cambridge, 2003. március 29 - április 3.
- K4.** **Makkai Zs.**, Pécz B, di Forte-Poisson MA
TEM investigation of defect structure in GaAlN/GaN heterostructures
9th Joint Vacuum Conference, poszter előadás, Ausztria, Leibnitz, 2002. június 16-20.
- K3.** **Makkai Zs.**, Pécz B, di Forte-Poisson MA
TEM investigation of defect structure in GaAlN/GaN heterostructures
Diffusion and Reactions at Solid-Solid Interfaces, poszter/szóbeli előadás, Németország, Halle, 2001. szeptember 25 - október 3.
- K2.** **Makkai Zs.**, Pécz B, di Forte-Poisson MA and Huet F
Characterisation of GaAlN/GaN superlattice heterostructures
European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, poszter előadás, Németország, Banz Kolostor, 2000. szeptember 3-7.
- K1.** **Makkai Zs**
GaN rétegszerkezetek
Magyar Mikroszkópos Konferencia, szóbeli előadás, Balatonalmádi, 2000. május 25-27.