VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

SELEKTIVNÍ RŮST GALLIUM-NITRIDOVÝCH TENKÝCH VRSTEV NA SUBSTRÁTY POKRYTÉ MASKOU Z PYROLYZOVANÉHO REZISTU

SELECTIVE GALLIUM NITRIDE THIN-FILM GROWTH ON SUBSTRATES COVERED BY PYROLYZED RESIST MASK

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Tomáš Novák

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. STANISLAV VOBORNÝ, Ph.D.

BRNO 2013

Abstrakt

Tato práce se zabývá depozicí tenkých vrstev GaN a selektivním růstem Ga a GaN s využitím masek z pyrolyzovaného rezistu. Na křemíkových substrátech byly elektronovou litografií a pyrolýzou rezistu připraveny uhlíkové masky. Na substráty s maskami bylo poté metodou molekulární svazkové epitaxe (MBE) nanášeno Ga a GaN. Při depozicích Ga bylo dosaženo selektivní tvorby Ga ostrůvků, což bylo využito k růstu GaN krystalků metodou pulsní depozice. Experimenty také ukázaly, že přímou depozicí GaN metodou MBE lze na substráty s uhlíkovými maskami selektivně nanášet vrstvy GaN, kdy vrstva roste pouze v oblastech mimo masku. Výsledky vysvětluje zvýšená povrchová difúze gallia na povrchu uhlíkových masek.

Summary

This thesis deals with deposition of GaN thin films and GaN selective growth utilizing pyrolyzed resist masks. Carbon masks were prepared on silicon substrates by electron-beam litography and resist pyrolysis. As a further step, Ga and GaN were deposited on the masked substrates by Moleculer Beam Epitaxy (MBE) method. A selective growth of Ga droplets was achieved. These results were used for preparation of GaN crystallites by pulse deposition. It is also shown that direct MBE deposition of GaN on the masked substrates leads to a selective growth of GaN thin films with GaN film growing only on the areas which are not covered by the carbon mask. The results are explained by enhanced surface diffusion of gallium atoms on the surface of the carbon mask.

Klíčová slova

GaN, tenké vrstvy, selektivní růst, pyrolýza rezistu, amorfní uhlík, uhlíkové masky, Ga ostrůvky, Ga povrchová difúze.

Keywords

GaN, thin films, selective growth, pyrolysis of resist, amorphous carbon, carbon masks, Ga droplets, Ga surface diffusion.

NOVÁK, T.*Selektivní růst gallium-nitridových tenkých vrstev na substráty pokryté maskou z pyrolyzovaného rezistu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ, 2013. 63 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Stanislav Voborný, Ph.D.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství
Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Tomáš Novák

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901T043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Selektivní růst gallium-nitridových tenkých vrstev na substráty pokryté maskou z pyrolyzovaného rezistu

v anglickém jazyce:

Selective gallium nitride thin-film growth on substrates covered by pyrolyzed resist mask

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Cílem diplomové práce bude ověřit možnosti selektivního růstu tenkých vrstev a nanostruktur na substráty pokryté maskou z pyrolyzovaného rezistu. Tato metoda se používá pro přípravu nanostruktur různých materiálů [1] a bude vhodné vyzkoušet její použitelnost v podmínkách naší laboratoře. Na substrát bude nejdříve vytvořena maska pomocí EBL a poté v inertním prostředí pyrolyzována. Na takto upravený substrát bude nanesena tenká GaN vrstva. Vzorky budou poté analyzovány metodami dostupnými v naší laboratoři.

Cíle diplomové práce:

1) Rešerše metod přípravy tenkých vrstev gallium nitridu a snižování množství defektů ve vrstvách.
2) Optimalizace nanášení a přípravy masek z pyrolyzovaného fotorezistu pro podmínky naší laboratoře.
3) Depozice a analýza tenkých GaN vrstev na takto upravené substráty, vyhodnocení použitelnosti metody.

Seznam odborné literatury:

1) Hsu, Shih-Hsiang; Hryniewicz, John V.; Lin, Wenhua; Chen, Y. J.; Agarwala, Sambhu; Johnson, F. G.; King, Oliver; Dagenais, M.; Stone, D. R.; Etch-mask of pyrolytic-photoresist thin-film for self-aligned fabrication of smooth and deep faceted three-dimensional microstructures, J. Vac. Sci. Technol. B 14, 3650 (1996)
2) Marton, D.; Film deposition from low-energy ion beams, J.W. Rabalais (Ed.), Low Energy Ion-Surface Interactions, John Wiley and Sons, Chichester, (1994).

Vedoucí diplomové práce: Ing. Stanislav Voborný, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc. Ředitel ústavu	prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c. Děkan fakulty

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod odborným vedením Ing. Stanislava Voborného Ph.D., a že v seznamu literatury uvádím všechny použité zdroje.

Bc. Tomáš Novák

Rád bych poděkoval Stanislavu Vobornému za odborné vedení v průběhu celého studia a za cenné zkušenosti, které mi předal. Děkuji také všem kolegům z laboratoře, kteří k této práci přispěli radou, pomocí a tvůrčí atmosférou.

Diplomová práce vznikla s podporou společnosti ON Semiconductor Czech Republic, za což bych rád poděkoval Janu Šikovi.

Děkuji mým rodičům a přítelkyni za jejich podporu, lásku a trpělivost v průběhu celého studia.

Bc. Tomáš Novák

Obsah

Úvod **3**

Teoretická část 5

1 Nitrid gallia – struktura a vlastnosti **5**
1.1 Krystalová struktura a základní vlastnosti GaN 5
1.2 Chemické, tepelné a elektrické vlastnosti 9
1.3 Slitiny GaN a jiných III-N polovodičů 11

2 Příprava tenkých vrstev GaN **12**
2.1 Substráty pro epitaxi GaN 12
2.2 Metody přípravy tenkých vrstev GaN 14
2.3 Snižování množství defektů v GaN vrstvách 19

3 Uhlík připravený pyrolýzou rezistu **26**
3.1 Příprava uhlíkových mikro/nanostruktur pyrolýzou rezistu 26
3.2 Vlastnosti pyrolyzovaného rezistu 26
3.3 Využití uhlíku z pyrolyzovaného rezistu 27

Experimentální část 30

4 Použité metody analýzy **31**
4.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) 31
4.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM) 32
4.3 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) 33

5 Příprava masek z pyrolyzovaného rezistu na křemíkové substráty **34**
5.1 Elektronová litografie 34
5.2 Pyrolýza 37

6 Depozice na substráty s maskami **44**
6.1 Depozice Ga 44
6.2 Depozice GaN 49

7 Shrnutí experimentů **56**

Závěr **59**

Literatura **59**

Úvod

Nitrid gallia (GaN) je perspektivní polovodič s přímým a širokým zakázaným pásem. V monokrystalické formě byl poprvé připraven už v roce 1969 metodou HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy). Z důvodu obtížné přípravy kvalitních GaN vrstev však dlouho nebyl rozpoznán jeho skutečný potenciál. V 80. letech byla k jeho syntéze poprvé použita metoda MOVPE (Metal-organic Vapor Phase Epitaxy) a také nízkoteplotní nukleační vrstva AlN, což rapidně zvýšilo kvalitu GaN. V devadesátých letech se pak GaN dostal do popředí zájmu díky stimulované emisi v modré i UV oblasti za pokojové teploty, tedy díky LED diodám a laserům na bázi GaN. Možnost využití GaN pro generaci světla a v silové elektronice v současnosti soustředí výzkum GaN do oblasti heteroepitaxního nanášení kvalitních GaN vrstev a snižování množství defektů v těchto vrstvách. Hledají se nové postupy, jak připravit kvalitnější GaN vrstvy, snížit náklady výroby a zjednodušit celý proces.

Některé metody využívají selektivní růst GaN, ať už jako mezikrok při nanášení vrstev nebo přímo pro růst kvalitního GaN. Často jsou přitom používány různé masky, definující růstová místa GaN. Jedním z materiálů, z něhož lze masky připravit, je pyrolyzovaný rezist. Je to málo známá forma amorfního uhlíku, získaná termálním rozkladem rezistu v inertním prostředí. Výhodou přípravy masek z tohoto materiálu je fakt, že rezist je běžně používaný a levný materiál, který lze mnoha metodami strukturovat do požadovaných masek. Pyrolýzou pak lze vytvořit odolnou masku z amorfního uhlíku. Příprava masek z pyrolyzovaného rezistu vyžaduje méně procesních kroků, než masky jiných materiálů (např. dielektrik).

Tato diplomová práce se zabývá tvorbou masek z pyrolyzovaného rezistu a ověřením možnosti jejich použití pro selektivní nanášení GaN v podmínkách laboratoří na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně (ÚFI). Doposud bylo publikováno pouze použití masek z pyrolyzovaného rezistu pro růst GaN chemickými metodami, v této práci je ale GaN nanášeno metodou MBE.

Prvním cílem předkládané práce je seznámení se s oběma materiály a vypracování rešerše metod přípravy tenkých vrstev GaN a možností snižování množství defektů v GaN vrstvách. V experimentální části je pak úkolem vyvinout proces přípravy uhlíkových masek pyrolýzou rezistu v podmínkách laboratoří ÚFI, optimalizovat celý postup a na vytvářené masky nanášet GaN. Cílem je tedy ověřit použitelnost metody pro selektivní růst GaN.

Práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část. V teoretické části jsou v první kapitole popsány struktura a vlastnosti GaN. Druhá kapitola pojednává v souladu se zadáním o metodách přípravy tenkých vrstev GaN a snižování množství defektů ve vrstvách. Třetí kapitola se věnuje vlastnostem, přípravě a využití uhlíku připraveného pyrolýzou rezistu.

Následuje experimentální část diplomové práce. Ve čtvrté kapitole jsou stručně popsány metody, využité při analýze experimentů. Kapitola pátá se zabývá přípravou uhlíkových masek na křemíku pomocí elektronové litografie a pyrolýzy. Šestá kapitola popisuje experimenty s depozicí Ga a GaN na substráty s připravenými maskami. Výsledky provedených experimentů jsou shrnuty v sedmé kapitole. Závěr pak shrnuje diplomovou práci jako celek.

Teoretická část

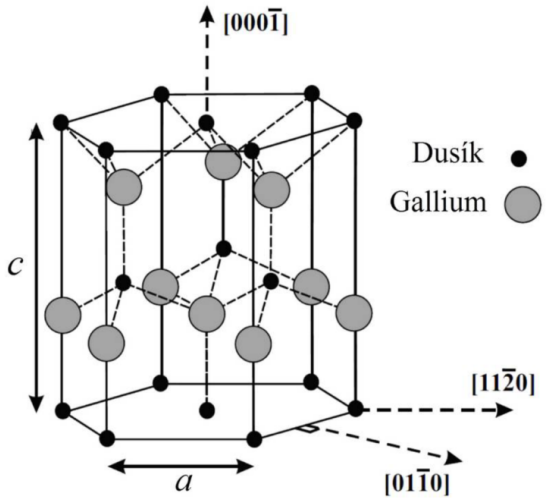
1. Nitrid gallia – struktura a vlastnosti

1.1. Krystalová struktura a základní vlastnosti GaN

Krystalová struktura GaN

Nitrid gallia (GaN) je jedním z nitridů kovů III. hlavní podskupiny (označovány jako III-N). Do této skupiny patří i další významné polovodiče, AlN a InN. Vlastnosti všech III-N polovodičů jsou v mnohém podobné a ve vztahu k jiným polovodičům typu III-V (např. GaAs) jsou dány především velikostí atomu dusíku a povahou vazby mezi dusíkem a příslušným kovem III. podskupiny. Poloměr atomu dusíku je malý ve srovnání s Ga a dalšími kovy III. podskupiny[1], což určuje, že termodynamicky stabilní krystalografickou strukturou pro GaN je šesterečná těsně uspořádaná (hcp) struktura wurtzitu [2].

GaN lze připravit také v kubické formě strukturního typu sfaleritu a kamenné soli. Sfaleritická formu GaN byla získána růstem tenkých vrstev na krystalové rovině {001} některých kubických substrátů. Nejméně běžná je strukturní modifikace kamenné soli, které lze dosáhnout pouze za vysokých tlaků a nikdy ne epitaxně [3, str. 2]. Z hlediska výzkumu i aplikací zdaleka převažuje termodynamicky stabilní forma wurtzitu (Wz), proto budou dále diskutovány vlastnosti pouze této strukturní modifikace GaN. Také v celé další práci bude uvažována wurtzitová forma GaN, nebude-li psáno jinak.

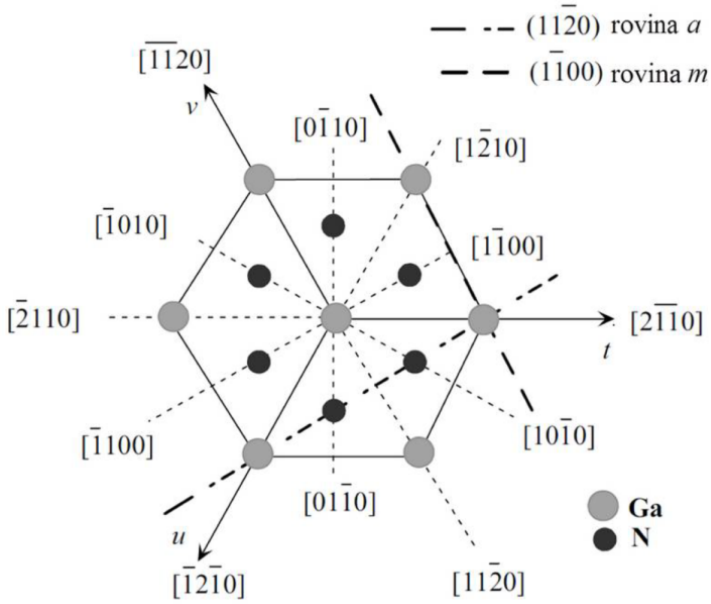


Obrázek 1.1: Schématické znázornění elementární buňky wurtzitové krystalické mřížky GaN. V obrázku jsou vyznačeny mřížkové parametry a a c a některé krystalografické směry [2].

Wurtzitová struktura je popsána dvěma mřížkovými parametry: délka hrany šestiúhelníkové základny a, a výška šestistěnného kvádru c. Krystalická mřížka GaN, znázorněná na obrázku 1.1 , sestává ze dvou hcp mřížek (každá s jedním typem atomu) vzájemně

[1]Kovalentní poloměry dusíku a gallia jsou 70 pm a 124 pm [1, str. 288].

posunutých o 3/8 výšky buňky c. Krystalograficky významné roviny a směry jsou znázorněny na obrázku 1.2. Jedná se především o roviny s Millerovými indexy (0001), označovaná jako rovina c (popř. základní či bazální rovina), $(11\bar{2}0)$ — rovina a, a $(11\bar{0}0)$ — rovina m. S nimi souvisí skupiny směrů s indexy $\langle 0001 \rangle$, $\langle 1120 \rangle$ a $\langle 1110 \rangle$. Rovina (0001) bývá nejčastěji využívána pro růst vrstev GaN, zbylé roviny jsou důležité např. z hlediska analytických metod využívajících difrakci elektronů, odpovídající směry představují také orientaci pruhů při epitaxním laterálním přerůstání (ELOG) [3, str. 6].



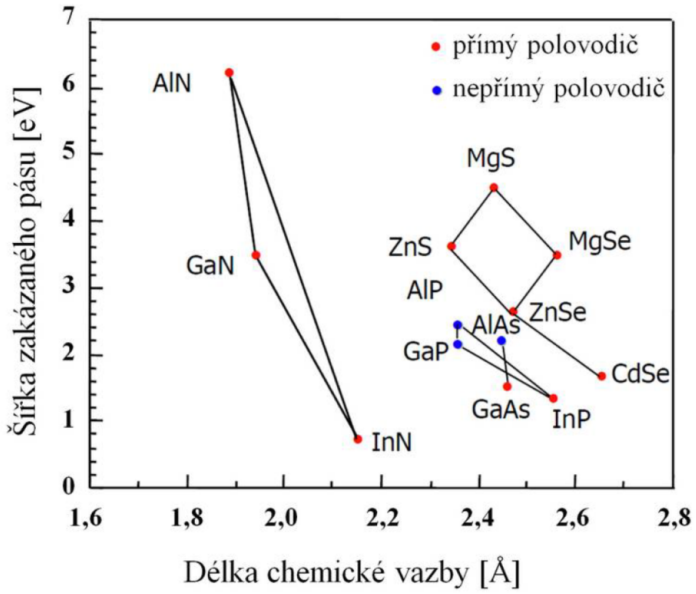
Obrázek 1.2: Vybrané krystalografické směry a roviny zobrazené do základní roviny (0001) [3, str. 8].

Mezi prvky V. podskupiny má dusík největší elektronegativitu (3,04)[2]. Značný rozdíl v elektronegativitě mezi dusíkem a kovy III. podskupiny[3] způsobuje silnou iontovou složku ve smíšené iontově-kovalentní vazbě, kterou jsou vázány III-N sloučeniny. Důsledkem je těsně vázaná krystalová struktura s kratšími vazbami mezi atomy než u jiných složených polovodičů a vysoká vazebná energie (9,12 eV/atom pro GaN) [3, str. 49]. Tyto vlastnosti, spolu s přímým širokým zakázaným pásem, dělají z GaN velmi vhodný materiál pro aplikace v optoelektronice a výkonové elektronice. Obrázek 1.3 srovnává délku chemické vazby a šířku zakázaného pásu pro III-N sloučeniny a některé další složené polovodiče typu III-V (např. GaAs) a II-VI (např. ZnS).

Základní vlastnosti GaN

Nitrid gallia je mechanicky velmi stabilní, tvrdý materiál, který ve své čisté formě dobře odolává mechanickému namáhání, pokud je však výrazněji dopován, stává se křehkým. Opticky je průhledný, dobře vede teplo. Z hlediska bioaplikací je výhodou jeho netoxicita a biokompatibilita. Některé základní vlastnosti GaN jsou uvedeny v tabulce 1.1.

[2]Například arsen, tvořící s galliem jiný významný polovodič, má elektronegativitu 2,18.
[3]Elektronegativita gallia je 1,81.



Obrázek 1.3: Šířka zakázaného pásu ve vztahu k délce chemické vazby pro III-N a další vybrané polovodiče [2].

Velikost mřížkových parametrů a a c závisí na mnoha faktorech. Hodnoty jsou ovlivněny mechanickým napětím, teplotou, volným nábojem, dopováním, způsobem růstu vrstvy a také samotnou formou GaN (zda jde o vrstvu, monokrystal nebo prášek) [3, str. 11]. Tabulka 1.1 uvádí hodnoty mřížkových parametrů GaN pro tenkou vrstvu nanesenou na safíru a pro práškovou formu, kde by materiál neměl vykazovat pnutí typické pro tenké vrstvy. Také další parametry GaN se mění dle výše uvedených vlastností. Například šířka zakázaného pásu se může v důsledku mechanického napětí v řádu jednotek GPa zvýšit o několik desetin eV.

Parametr	**Hodnota**	**Reference, poznámka**
Mřížkové parametry a, c	$a = 3,1854$ Å $c = 5,1865$ Å	[3], tenká vrstva na safíru
Mřížkové parametry a, c	$a = 3,1843$ Å $c = 5,1851$ Å	[3], prášek
Molární hmotnost	83,727 g·mol^{-1}	[3]
Hustota	6,15 g·cm^{-3}	[4]
Počet atomů v 1 cm^3	8,9·10^{-22}	[4]
Šířka pásu zakázaných energií	3,42 eV 3,505 eV	[3], 300 K [3], 1,6 K

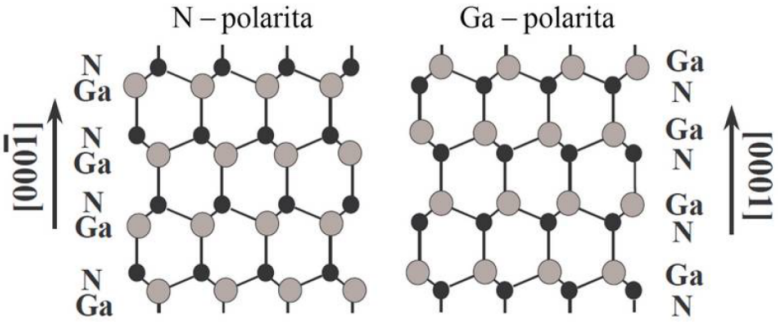
Tabulka 1.1: Vybrané fyzikální vlastnosti GaN.

Dva typy polarity

Vlastnosti GaN závisí také na typu polarity materiálu. Jak ukazuje obrázek 1.4, rozlišujeme u GaN dva typy polarity: N-polaritu a Ga-polaritu. Krystalická mřížka na obrázku 1.1 odpovídá N-polaritě. Pokud by dvě hcp mřížky byly vzájemně posunuty nikoli o 3/8, ale o $5/8c$, pak by se jednalo o Ga-polaritu. Jinými slovy, když podél osy c (od substrátu k povrchu) míří vazba od galliového kationtu k dusíkovému aniontu, materiál je Ga-polární, když je tomu naopak, je N-polární [2, 3, str. 5].

O typu polarity rozhoduje volba substrátu a způsobu a parametrů depozice [5]. N-polární materiál má obvykle nedokonalejší morfologii povrchu, větší obsah kyslíkových nečistot a více inverzních domén[4], avšak menší hustotu dislokací. Ga-polární GaN má hladší povrch a je chemicky méně reaktivní, což představuje nevýhodu při zpracování a výrobě funkčních struktur.

Nutno podotknout, že lze vytvářet i nepolární GaN vrstvy a to v případě, že rovina (0001) (rovina c) není rovinou růstu GaN. V praxi ale převažuje polární materiál.



Obrázek 1.4: Dva typy polarity wurtzitického GaN [2].

Polarizace v GaN

Všechny III-N polovodiče, včetně jejich slitin (např. AlGaN), vykazují spontánní i piezoelektrickou polarizaci. Spontánní polarizace je nenulová polarizace při rovnonážných podmínkách, kdy krystal není mechanicky namáhán, např. tahem či tlakem. V GaN je způsobena vnitřní nesymetrií vazeb wurtzitické krystalové struktury a silnou ionicitou vazby [5, 6]. Její vektor je vždy kolmý k bazální rovině, má směr $[000\bar{1}]$. Vzhledem ke dvěma různým polaritám GaN tedy může spontánní polarizace mířit směrem k povrchu (N-polarita) nebo k substrátu (Ga-polarita).

Piezoelektrická polarizace vzniká mechanickým napětím v materiálu (pnutím) a je důsledkem rozdílných mřížkových parametrů substrátu a GaN při heteroepitaxi a také různých koeficientů teplotní roztažnosti. Pro tahové pnutí je její směr stejný jako pro spontánní polarizaci, pro tlakové pnutí je směr opačný [2].

Oba typy polarizace mají značný vliv na elektrické vlastnosti GaN, důležité jsou zejména z hlediska principu činnosti některých elektronických prvků, jako je tranzistor typu HEMT (High electron mobility transistor). V něm přispívá polarizace k vytvoření dvourozměrného elektronového plynu na rozhraní GaN/AlGaN, který slouží jako kanál.

[4]Inverzní doména je oblast s opačnou polaritou.

1.2. Chemické, tepelné a elektrické vlastnosti

Chemické vlastnosti

Z chemického hlediska je GaN mimořádně stabilní materiál (9,12 eV na molekulu [3, str. 49]). Je nerozpustný ve většině kyselin i zásad za pokojové i zvýšené teploty. Toho lze s výhodou využít k výrobě zařízení pracujících v chemicky náročných podmínkách, představuje to však nevýhodu pro proces výroby součástek na bázi GaN. Některé kyseliny, např. NaOH, H_2SO_4 a H_3PO_4 lze využít k leptání pro odhalení defektů v méně kvalitním GaN. Při výrobě polovodičových součástek je ale potřeba zajistit také co nejnižší drsnost povrchu po leptání, i za cenu nižších leptacích rychlostí. Používají se např. speciální roztoky KOH či směs kyseliny citronové a H_2O_2 [3, 7].

Tepelné vlastnosti

Termální stabilita a dobrá tepelná vodivost patří k hlavním přednostem GaN. GaN se začíná rozkládat při teplotách okolo 850 °C, za atmosférického tlaku dusíkových par je při této teplotě pevná fáze GaN v rovnováze se svými složkami (tekuté Ga a plynný N_2). Rovnovážná teplota s tlakem plynného dusíku stoupá až k hodnotám nad 2400 °C pro tlak v řádu jednotek GPa [3, str. 50]. Tabulka 1.2 ukazuje hodnoty některých základních tepelných vlastností GaN a srovnává je s dalšími důležitými polovodiči. Největším "konkurentem" pro GaN je v tomto směru karbid křemíku (SiC), který má větší tepelnou vodivost, měrnou tepelnou kapacitu a má extrémně vysokou teplotu tání. GaN má ale oproti němu lepší elektrické vlastnosti, jak bude ukázáno níže. Tepelná vodivost GaN je limitována rozptylem fononů na dislokacích, snižování hustoty dislokací tedy vede ke zlepšování tepelné vodivosti GaN [3, str. 53].

Veličina	**GaN**	**GaAs**	**Si**	**SiC**
Koef. teplotní roztažnosti .[$\times 10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$] [3, str. 17]	5,59 (směr a) 3,17 (směr c)	6,03	2,616	4,46 (směr a) 4,16 (směr c)
Tepelná vodivost (300K)[W/cm·K]	2,1 [4]	0,5 [8, str. 12]	1,56 [9]	3,7—4,9 [3, str. 325]
Měrná tepelná kapacita (300K) [J/g · K]	0,49 [4]	0,327 [3, str. 331]	0,70 [3, str. 333]	0,71 [9]
Teplota tání [°C] [3, str. 331—337]	$>$ 1700 (0,2 GPa) $>$ 2300 (6 GPa)	1240	1415	2700—2800

Tabulka 1.2: Srovnání hodnot veličin popisujících tepelné vlastnosti GaN a dalších významných polovodičů: gallium arsenidu (GaAs), křemíku (Si) a karbidu křemíku (SiC).

Elektrické vlastnosti

GaN se mezi nejdůležitější polovodiče zařadil nejen díky přímému a širokému zakázanému pásu, i další jeho elektrické vlastnosti jsou z hlediska aplikací velmi vhodné. Intenzita

průrazného pole je u GaN desetkrát vyšší než u křemíku a GaAs, což umožňuje konstruovat součástky pracující s větším napětím a proudy. Pohyblivost elektronů je ovšem v GaN poměrně nízká, protože GaN má mnohem větší efektivní hmotnost elektronů, než např. GaAs ($0,20m_0$ pro GaN oproti $0,067m_0$ pro GaAs). Nicméně v pracovním režimu je pro elektronické prvky důležitý jejich výkon v přítomnosti silného pole, a za těchto podmínek je rozhodující nikoli pohyblivost nábojů, ale jejich rychlost, která je v GaN větší než v Si, GaAs i SiC [8, str. 82]. Srovnání elektrických parametrů těchto polovodičů je uvedeno v tabulce 1.3.

Pohyb nosičů náboje je v GaN omezován největší měrou rozptylem na nečistotách a dislokacích, za vysokých teplot dominuje rozptyl na fononech. Zlepšování elektrických vlasností GaN a konstruování výkonnějších prvků na jeho bázi je tedy podmíněno mimo jiné zvyšováním kvality a čistoty GaN.

I když GaN není záměrně dopován, vykazuje vodivost typu n, protože nečistoty v GaN (především kyslík) a krystalické poruchy (dusíkové vakance) fungují jako donory. Zvyšování kvality připravovaného GaN vedlo k rapidnímu snížení koncentrace volných elektronů v materiálu, dnes se hodnota při pokojové teplotě pohybuje v řádu 10^{14} cm^{-3} [8, str. 77]. I to je však vysoká hodnota, představující technologický problém např. z hlediska dopování, kterému je věnována následující podkapitola.

Veličina	**GaN** [3]	**GaAs** [8]	**Si** [8]	**SiC** [8]
Šířka zakázaného pásu [eV]	3,42 (přímý)	1,43 (přímý)	1,12 (nepřímý)	3,26 (4H), 3,02 (6H) (nepřímý)
Intenzita průrazného pole [$\times 10^6$ V/cm]	5,0	0,4	0,3	3,0
Pohyblivost elektronů [cm^2/V·s]	1400	8000	1350	1000

Tabulka 1.3: Srovnání hodnot vybraných veličin popisujících elektrické vlastnosti GaN a dalších významných polovodičů: GaAs, Si a SiC. Uvedené hodnoty platí pro nedopovaný materiál za teploty 300K.

Dopování GaN

Řízené dopování GaN patří mezi největší technologické problémy, které bránily rozvoji a využívání GaN až do počátku devadesátých let minulého století. Jakmile byly tyto potíže překonány a bylo dosaženo materiálu s vodivostí typu p (p-GaN) i n (n-GaN) s dostatečnou koncentrací nosičů náboje, mohly být vyrobeny první luminiscenční diody na bázi GaN pracující v modrém až UV rozsahu.

Dosažení vodivosti typu n bylo jednodušší, i vzhledem k tomu, že záměrně nedopovaný GaN vykazuje vodivost typu n se značnou koncentrací elektronů. Jako nejúspěšnější se ukázalo dopování křemíkem, který v krystalické mřížce nahradí atom gallia. V současnosti lze připravit n-GaN s koncentrací elektronů v rozsahu 10^{16}—10^{20} cm^{-3} [3, str. 19]. Kromě křemíku je používaným n-dopantem také germanium, selen a kyslík, který se ve

velkých koncentracích jako nečistota vyskytuje v GaN i bez úmyslného dopování [3, str. 1006].

Problémy s přípravou p-GaN zatím uspokojivě vyřešilo použití pouze jednoho prvku, hořčíku (Mg). Jako p-dopant byl uvažován a testován již dlouho před zmíněným průlomovým obdobím, jenže dařilo se dosáhnout pouze kompenzace přirozené n-vodivosti a získat GaN s vysokou rezistivitou. Teprve vyžíháním Mg-dopované vrstvy bylo dosaženo opravdové vodivosti typu p. Důvodem je přítomnost atomů vodíku v GaN. Plynný vodík se totiž uplatňuje při depozici GaN z plynné fáze jako nosný plyn a v GaN tvoří jeho atomy komplexy s hořčíkem a potlačuje funkci hořčíku jako akceptoru. Vodík lze z GaN odstranit žíháním na teplotě 600 °C nebo ozářením nízkoenergiovým elektronovým svazkem. Takto lze dosáhnout p-GaN s koncentrací děr v rozsahu 10^{16}—10^{18} cm^{-3} [3, str. 1006].

1.3. Slitiny GaN a jiných III-N polovodičů

Dalšími polovodiči z kategorie III-N sloučenin jsou nitrid hliníku (AlN) a nitrid india (InN). Jsou to také přímé polovodiče a většinou vlastností se podobají GaN. InN a AlN mají šířku zakázaného pásu 0,7 eV a 6 eV. Tyto nitridy lze mísit s GaN a tím upravovat šířku zakázaného pásu směsného polovodiče ve zmíněném rozsahu při zachování přímého zakázaného pásu a dalších vlastností, jako je mechanická a tepelná stabilita a výborné elektrické vlastnosti. Možnost získání takového přímého polovodiče s šířkou zakázaného pásu laditelnou v rozsahu spektra od UV před modrou až ke žluté ve viditelné části spektra patří k největším výhodám přitahujícím k III-N sloučeninám obrovskou pozornost.

Zatím nejzkoumanějším a nejvyužívanějším ternárním III-N polovodičem je AlGaN. Rozdíl v mřížkových konstantách mezi GaN a AlN je pouze 2,5%, což umožňuje růst kvalitních AlGaN vrstev na GaN nebo AlN. Růst InGaN je problematičtější. Rozdíl mřížkových konstant mezi InN a GaN je 11%, zabudování india do krystalové mřížky je problematické kvůli vysokému tlaku nasycených par dusíku nad indiem, InN je navíc mnohem méně tepelně stabilní než GaN i AlN. Vlastnosti obou ternárních sloučenin samozřejmě závisí na poměru, v jakém je gallium v krystalické mřížce GaN nahrazeno hliníkem nebo indiem. Obecně vyjádřeno je $0 < x < 1$ pro $Al_xGa_{1-x}N$ a $In_xGa_{1-x}N$. Materiály lze dopovat na oba typy vodivosti podobně jako čisté GaN, avšak v omezeném rozsahu parametru x. Pro $x > 0,5$ je dopování obtížné, případně zhoršuje elektrické a transportní vlastnosti materiálu [3, str. 89].

Mísením všech tří polovodičů vzniká InAlGaN. Má tu výhodu, že vhodným zvolením poměru kovů III. podskupiny lze volit šířku zakázaného pásu a zároveň přizpůsobit mřížkové konstanty tak, aby se jen málo lišily od čistého GaN [3, str. 99]. Směsné III-N polovodiče jsou základem heterostruktur (např. GaN/AlGaN), které jsou pro své unikátní vlastnosti využívané ve výkonové elektronice. Mohou také sloužit jako mezivrstvy při růstu samotných III-N polovodičů.

2. Příprava tenkých vrstev GaN

Příprava tenkých vrstev různých materiálů je důležitým procesem v polovodičovém průmyslu. Např. výroba většiny elektronických prvků sestává z mnoha kroků nanášení a strukturování tenkých vrstev. Právě tato oblast představuje problém pro GaN. Technologie na bázi GaN jsou již běžně využívány [10], ještě širšímu využití ale zatím brání obtíže spojené s nanášením vrstev GaN a s výrobou tohoto materiálu obecně.

2.1. Substráty pro epitaxi GaN

Homoepitaxe, nebo-li nanášení epitaxních vrstev na substrát ze stejného materiálu je v případě GaN problematická. Vhodné GaN substráty nejsou zatím k dispozici, jejich kvalita není srovnatelná s jinými polovodičovými substráty, jako jsou Si či GaAs, a cena vysoká[1]. Proto se GaN nanáší téměř výhradně heteroepitaxně, tj. na cizí substráty. Volba substrátu je velmi důležitá, odvíjí se od ní další technologický proces i vlastnosti a kvalita materiálu nanesené vrstvy.

Heteroepitaxe přiáší několik problémů, které jsou u GaN zvlášť významné. Rozdílné mřížkové konstanty substrátu a vrstvy způsobují vysokou hustotu dislokací ve vrstvě. Dislokace se formují na rozhraní substrát–vrstva a šíří se do epitaxní vrstvy. To má negativní dopad na elektrické vlastnosti vrstvy, klesá tepelná vodivost a je zvýšena difúze nečistot a příměsí. Substrát a vrstva mohou mít značně odlišné koeficienty teplotní roztažnosti (tepelné nepřizpůsobení). Protože depozice vrstev probíhají za zvýšené teploty substrátu, vzniká ve vrstvě při chladnutí mechanické napětí, které může vyústit v praskání vrstvy a tím k jejímu znehodnocení. Kvůli rozdílnému chemickému složení substrátu a vrstvy může také docházet k nežádoucí kontaminaci vrstvy prvky substrátu [12]. V tabulce 2.1 jsou porovnány některé vlasnosti materiálů nejčastěji používaných pro heteroepitaxi a také GaN substrátů.

Safír (Al_2O_3)

Safír jako monokrystalická varianta oxidu hlinitého (Al_2O_3) má hexagonální krystalovou mřížku. Je nejpoužívanějším substrátem pro růst GaN navzdory tomu, že trpí všemi výše uvedenými nedostatky. Rozdíl mřížkových konstant je 13% a přímo nanesená GaN vrstva obsahuje 10^{10} cm^{-2} dislokací. Jeho tepelná roztažnost je větší než u GaN, na který po vychladnutí působí tlakové pnutí. Safír špatně vede teplo a je to elektrický izolant, což komplikuje proces výroby elektronických a optických prvků, protože je nutno formovat všechny kontakty shora a nelze využít zadní stranu substrátu. Kyslík obsažený v safíru za vysokých teplot difunduje do GaN vrstvy, způsobuje její nezáměrné n-dopování [12].

Nejčastěji je pro růst GaN využívána rovina c. GaN vrstva má pak stejnou orientaci, ale je podél osy c otočena o 30° oproti substrátové rovině c. Tím je redukováno mřížkové nepřizpůsobení, které by jinak dosahovalo 49%, na 13% [3, str. 350].

Safír jako substrát pro růst GaN se stal úspěšným pro svou cenovou dostupnost a dobrou kvalitu a jednoduše také proto, že nejvíce úsilí pro dosažení kvalitních GaN vrstev bylo věnováno právě jemu. Snaha o snížení hustoty dislokací v GaN na safíru

[1] V přepočtu na jednotkovou plochu substrátu je GaN stokrát až tisíckrát dražší než Si [11, Str. 8].

	GaN	**Al_2O_3**	**SiC**	**Si**
Typ struktury	wurtzitická	hexagonální	wurtzitická	diamantová
Mřížkové konstanty a c [Å]	3,189 5,175	4,758 12,991	3,082 15,112	5,431
Mřížkové nepřizpůsobení (v rovině růstu)	0%	13%	-3,4%	17%
Tepelné nepřizpůsobení (1000°C—25°C)	0%	-0,18%	0,01%	0,19%
Tepelná vodivost (25°C) [W/cm K]	2,3	0,3–0,5	4,9	1,5
Cena substrátu (řádově) [US$/cm^2]	100	0,1	1	0,01

Tabulka 2.1: Vybrané parametry týkající se substrátů nejčastěji používaných pro růst GaN vrstev [3, 11, 12].

vedla k vývoji mnoha různých metod, jejichž základem bývá většinou nitridace substrátu a systém mezivrstev AlN a GaN. Této problematice je věnována další kapitola.

Karbid křemíku (SiC)

Karbid křemíku je směsný polovodič, odolný materiál s vlastnostmi vyplývajícími ze silné kovalentní vazby mezi atomy uhlíku a křemíku. Je to polymorfní materiál, je známo více než 200 jeho polytypů. Liší se pouze řazením rovin hexagonálně uspořádaných atomů. Jediný polytyp má krystalickou strukturu sfaleritu (označován jako 3C-SiC), ostatní mají, stejně jako GaN, strukturu wurtzitu. Nejběžnější z nich jsou polytypy 4H-SiC a 6H-SiC. Právě ty jsou používány jako substráty pro epitaxi GaN.

SiC je v mnoha směrech pro GaN lepším substrátem, než používanější safír: elektricky vodivé SiC substráty usnadňují výrobu součástek, má výbornou tepelnou vodivost a menší rozdíl mřížkových konstant (3,4%). I tak je ale epitaxní růst GaN problematický, je nezbytné nanášet mezivrstvy a hustota dislokací v GaN vrstvě je stále značná. Zatímco safírové substráty mívají až atomárně hladký povrch, SiC substráty vykazují desetkrát větší drsnost vlivem mechanického leštění a před depozicí je nutná jejich úprava např. leptáním nebo žíháním. Podobně jako na safíru lze hustotu dislokací v GaN vrstvě na SiC snížit různými metodami k hodnotám v řádu 10^5 cm^{-2}. Největší nevýhodou SiC substrátů je jejich vysoká cena [3, str. 334].

Křemík (Si)

Křemík je nejdokonalejší a nejlevnější ze všech substrátových materiálů používaných v polovodičovém průmyslu a jeho vlastnosti jsou velmi dobře zmapované. Je dostupný ve velkých rozměrech v široké škále vodivosti typu p i n s různými krystalografickými orientacemi. Velmi atraktivní je možnost spojení klasických a zavedených technologií založených na křemíku s novými GaN technologiemi (především v oblasti optoelektroniky).

Křemík má kubickou krystalovou mřížku struktury diamantu. Pro růst wurtzitického GaN se využívá jeho rovina (111). Výhodou křemíku je také vysoká kvalita povrchu přímo z výroby. Rozdíly v mřížkových konstantách a v tepelné roztažnosti ale opět způsobují vysokou hustotu defektů v epitaxní GaN vrstvě deponované přímo na křemík, po vychladnutí navíc vrstva praská následkem mechanického napětí. Nevýhodou je také snadná tvorba amorfní Si_xN_y vrstvy na povrchu křemíku, který je při depozici GaN vystaven reaktivnímu dusíku. Nanášení mezivrstev problémy částečně řeší, touto cestou ale nebylo dosaženo takových výsledků jako např. u GaN na safíru. Rozvíjí se proto jiné metody, jako je Epitaxní laterální přerůstání, diskutované v části 2.3 [12].

Další substráty

Ve snaze najít vhodný substrát pro heteroepitaxi GaN bylo vyzkoušeno mnoho materiálů. Jejich použití, ačkoli řeší některé z problémů, vždy skýtá různé nevýhody, pro které nenalezly širší využití [3, str. 324].

AlN je využíván pro nanášení mezivrstev při GaN epitaxi, může ovšem také sám sloužit jako substrát. Jeho výhodou je stejná struktura jakou má GaN, podobné vlasnosti a mřížkové konstanty i vysoká tepelná vodivost. Výroba AlN substrátů je sice o něco méně náročná než u GaN, i přesto ale zatím nejsou komerčně dostupné a vývoj v této oblasti se soustředí spíše na GaN substráty.

GaAs se svou kubickou mřížkou je jako jeden z mála substrátů používán pro růst sfaleritické formy GaN. Patří mezi významné polovodiče a je tedy dostupný v dobré kvalitě. Je ale málo tepelně stabilní a mřížkové nepřizpůsobení dosahuje 20%. Tyto problémy se dají částečně odstranit nitridací povrchu GaAs.

Dalším mteriálem, testovaným jako substrát pro heteroepitaxi GaN, je $LiGaO_2$. Důvodem pro jeho použití jsou velmi podobné mřížkové konstanty, jejichž rozdíl je jen 0,9%, což umožňuje růst vrstev bez použití nukleační vrstvy či mezivrstvy. Při teplotách potřebných pro depozici GaN je ale tepelně nestabilní, špatně vede teplo a je to elektrický izolant.

Ze stejných důvodů, tedy pro podobné mřížkové konstanty, byl GaN nanášen také na ZnO. Dostupné ZnO substráty jsou ale malé (5 mm průměr) a jejich povrch vlivem mechanického leštění postrádá potřebnou kvalitu.

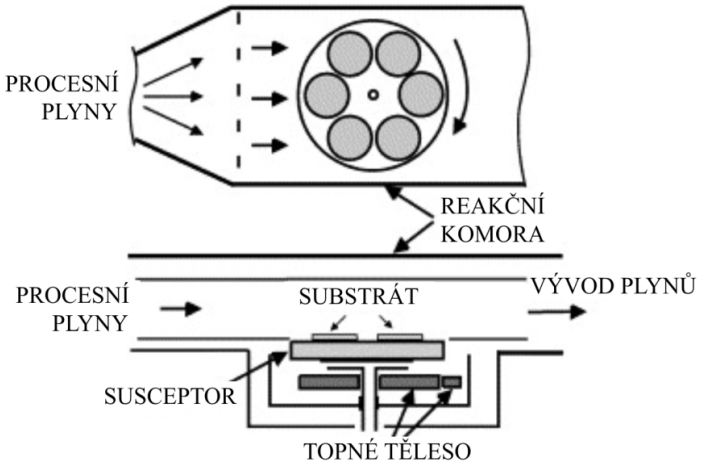
2.2. Metody přípravy tenkých vrstev GaN

Chemická depozice z plynné fáze (VPE)

Chemická depozice z plynné fáze (VPE, z anglického názvu Vapor Phase Epitaxy) je označení pro skupinu metod, které využívají chemické reakce vysoce čistých plynů na zahřátém substrátu k vytvoření požadované vrstvy. Nejúspěšnějšími a také komerčně využívanými se staly dvě její varianty, chemická depozice organokovovými plyny (MOVPE) a chemická depozice s využitím hydridů (HVPE).

Chemická depozice organokovovými plyny (MOVPE)

Chemická depozice organokovovými plyny (MOVPE[2]) je používána k nanášení kvalitních GaN vrstev, které našly uplatnění při výrobě LED diod, tranzistorů a UV detektorů. Schéma MOVPE reaktoru je na obrázku 2.1. Do reakční komory z nerezové oceli jsou přiváděny procesní plyny. Substráty, které jsou umístěny v susceptoru, jsou topným tělesem zahřívány na vysokou teplotu a na jejich povrchu tak dochází k tepelně indukované chemické reakci vedoucí k depozici materiálu.



Obrázek 2.1: Schéme reaktoru pro depozici GaN metodou MOVPE [13].

Procesní plyny tvoří prekurzory (reaktivní plyny) a nosné (transportní) plyny. Prekurzory jsou plynné látky obsahující atomy, které mají být zabudovány do nanášené vrstvy. Na substrátu se rozkládají a účastní se chemických reakcí. Při nanášení GaN metodou MOVPE je prekurzorem gallia organokovová sloučenina (odtud název metody) trimethylgallium $Ga(CH_3)_3$ (TMGa)[3], prekurzorem dusíku je plynný amoniak NH_3. Nosné plyny se neúčastní chemických reakcí, zajišťují správné proudění a tlak v reaktoru. Používá se plynný vodík H_2 nebo dusík N_2 (případně oba plyny) [3, str. 393—409].

Přívody pro jednotlivé prekurzory jsou odděleny, aby nedocházelo k nežádoucím reakcím dříve než na substrátu. Reaktory jsou navrženy tak, aby proudění bylo laminární, a susceptor se substráty navíc rotuje, tím je zajištěna co nejvyšší homogenita nanesené vrstvy. MOVPE depozice probíhá obvykle za atmosférického nebo nízkého tlaku (10^3—10^5 Pa). Rychlost depozice se, v závislosti na parametrech, pohybuje v rozmezí 10^0—$10^1 \mu$m/hod.

Koeficient ulpění je pro oba prekurzory blízký jedné, jsou tedy snadno adsorbovány na povrchu substrátu. Poté dochází vlivem vysokých teplot k rozkladu sloučenin. Amoniak se rozkládá na atomární dusík a vodík, TMGa na gallium a metylové skupiny, které se dále rozkládají na uhlík a vodík. Adsorbované atomy a molekuly mohou dále difundovat po povrchu, desorbovat z něj pryč, případně spolu opět reagovat za vzniku původních

[2]Zkratka pochází z anglického názvu Metal-organic Vapor Phase Epitaxy; další používané zkratky jsou MOCVD, OMVPE.

[3]Podobně pro růst AlN a InN se používají trimethylaluminium a trimethylindium.

sloučenin, desorbujících z povrchu. Vrstva GaN roste díky chemické reakci mezi galliem a dusíkem:

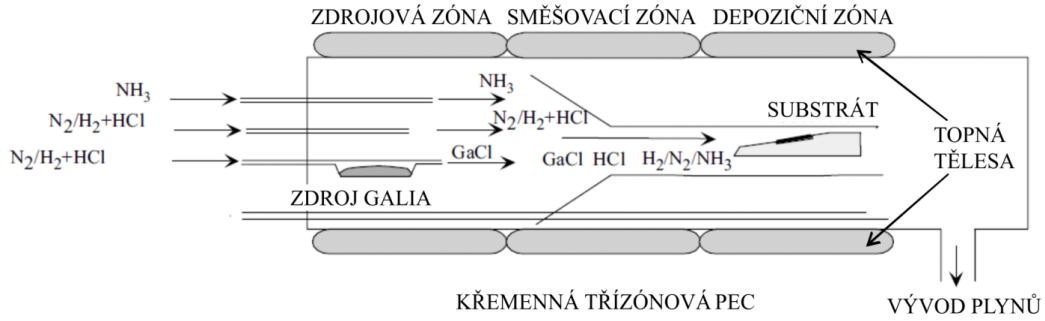
$$Ga(CH_3)_3 + NH_3 = GaN + 3CH_4. \tag{2.1}$$

Pro růst ostrůvkovitých nukleačních vrstev jsou používány teploty 550—750 °C. Kvalitní monokrystalické vrstvy lze připravit pouze růstem za teplot vyšších než 800 °C. Jako ideální je uváděna teplota substrátu okolo 1050 °C. Za těchto teplot dusík desorbuje z povrchu mnohonásobně rychleji než gallium. Poměr objemových průtoků prekurzoru dusíku ku prekurzoru gallia (N/Ga) proto musí dosahovat hodnot 10^2—10^4 a při depozici je tak potřeba velké množství amoniaku [3, str. 393—409].

Dopování GaN vrstev je při MOVPE prováděno jednoduše přívodem dalšího plynu, který je prekurzorem požadovaného dopantu. Např. pro *n*-dopování křemíkem se používá silan SiH_4. MOVPE umožňuje dobrou kontrolu depozičních parametrů i snadné vytváření multivrstev různých III-N polovodičů s ostrými rozhraními [14].

Chemická depozice s využitím hydridů (HVPE)

Chemická depozice s využitím hydridů (HVPE, z anglického názvu Hydride Vapor Phase Epitaxy) vedla jako vůbec první metoda k vytvoření kvalitního monokrystalického GaN [15]. Při této metodě je topnými tělesy zahřívána celá pec, jejíž stěny jsou z křemene. Schéma možné konstrukce takovéto pece je na obrázku 2.2.



Obrázek 2.2: Schéma třízónové pece, používané pro růst GaN metodou HVPE [16, str. 195—197].

Stejně jako u metody MOVPE jsou do pece oddělenými přívody přiváděny procesní plyny. Depozice probíhá za atmosférického tlaku, dusík a vodík slouží jako nosné plyny. Zdrojem atomů dusíku pro růst GaN je opět amoniak NH_3, který se rozkládá vlivem vysoké teploty. Jako zdroj gallia slouží zásobník, naplněn kovovým tekutým galliem. Na něj je vháněn plynný chlorovodík HCl (ve směsi s nosnými plyny). Mezi chlorovodíkem a galliem probíhá chemická reakce popsaná rovnicí

$$2Ga+2HCl=GaCl+H_2. \tag{2.2}$$

Vzniklý chlorid gallia je plynným prekurzorem gallia pro růst GaN[4]. Pec pro HVPE mívá obvykle více zón, které jsou zahřívány na různou teplotu, což je nezbytné k řízení

[4]Stejným způsobem je používána reakce mezi HCl a Al pro růst AlN.

depozičních podmínek. Pec na obrázku 2.2 je třízónová. V první zóně je umístěn zásobník gallia, zahříván na teplotu 850—900 °C. Množství vzniklého GaCl je řízeno teplotou gallia a množstvím přiváděného plynného chlorovodíku. Ve druhé zóně dochází k mísení procesních plynů, ve třetí zóně je pak umístěn substrát. Vlivem vysoké teploty se prekurzory rozkládají a gallium a dusík se vážou za vzniku GaN na substrátu:

$$\mathrm{GaCl}+\mathrm{NH_3}=\mathrm{GaN}+\mathrm{HCl}+H_2. \tag{2.3}$$

Celý proces samozřejmě, stejně jako u depozice metodou MOVPE, zahrnuje různé fáze jako adsorpce, povrchová difúze i desorpce. Velkou výhodou této metody je vysoká rychlost růstu, dosahující hodnot v řádu 10^2 μm/hod. Teplota v depoziční zóně, kde je umístěn substrát, je u této metody v rozmezí 1050—1200 °C [16, str. 195—197].

Dopování GaN může být realizováno dvěma způsoby. Stejně jako u MOVPE lze zavést další procesní plyn, který je prekurzorem požadovaného dopantu, nebo lze plynný prekurzor vytvořit přímo v peci stejným způsobem, jako je vytvářen GaCl, tedy reakcí plynu s tekutým kovem. Tento postup je používán např. při p-dopování hořčíkem. Metoda HVPE se, vzhledem k vysokým depozičním rychlostem, využívá především k výrobě GaN substrátů, kdy je na cizí substrát nanesena vrstva tloušťky stovek μm až několik mm a poté je od substrátu vrstva oddělena. Nevýhodami metody HVPE jsou extrémní teplotní podmínky (vysoká teplota), absence ostrých rozhraní mezi vrstvami a také horší kvalita GaN oproti metodám MOCVD a MBE [14].

Molekulární svazková epitaxe (MBE)

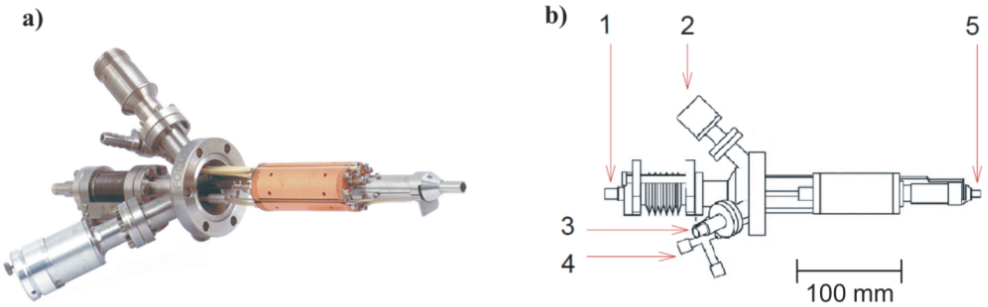
Molekulární svazková epitaxe (MBE, z anglického názvu Molecular Beam Epitaxy) patří mezi fyzikální metody nanášení tenkých vrstev. Je to široce používaná univerzální metoda, umožňující nanášení tenkých vrstev různých materiálů, jak kovů (čistých i slitin) tak polovodičů a dielektrik. Využívá svazků molekul nebo atomů, vytvářených efúzními celami, které jsou zaměřeny na substrát.

Efúzní cela pracuje na principu zahřívání deponovaného materiálu a transportu jeho par na substrát. Materiál (v případě GaN je to gallium) o vysoké čistotě je obvykle umístěn v kelímku z odolného nereaktivního materiálu (např. z BN, speciální keramiky, molybdenu nebo křemene). Materiál v kelímku je zahříván na vysokou teplotu a intenzivně se odpařuje. Páry jsou vyvedeny kolimační trubkou efúzní cely a ve formě svazku částic dopadají na substrát. Zahřívání materiálu může být realizováno např. dopadem elektronů o vysoké energii, nebo přímým ohřevem kelímku topným tělesem.

Na rozdíl od chemických metod probíhá MBE za sníženého tlaku. Aby odpařené částice tvořily svazek dopadající na substrát, musí být jejích střední volná dráha větší, než jsou rozměry komory, v níž probíhá depozice. Proto jsou efúzní cely umísťovány do ultravakuových (UHV) komor. Obvykle bývá ke komoře připojeno několik efúzních cel s různými materiály. Metoda MBE má oproti chemickým metodám velkou výhodu v širokých možnostech in-situ analýzy [17, str. 117—122].

Obrázek 2.3 ukazuje efúzní celu EFM3 firmy Omicron, které je připojena, k UHV aparatuře v laboratoři Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně. Slouží jako zdroj gallia a v této práci je používána k nanášení gallia i GaN, jak je popsáno v kapitole 6 v experimentální části práce.

Pomocí efúzních cel lze napařovat např. Ga, Al, In (pro tvorbu III-N polovodičů), Si a Mg (pro jejich dopování), ale nikoli dusík. Dusík je velmi reaktivní a tvoří molekuly



Obrázek 2.3: a) Efúzní cela EFM3 a b) její schéma: 1 přívod vysokého napětí, 2 ovládání stínící clonky, 3 monitorování toku gallia, 4 vodní chlazení, 5 výstup svazku [18].

N_2, v nichž jsou atomy vázány jednou z nejsilnějších vazeb, kterou lze v přírodě nalézt (energie vazby 9,8 ev/molekula) [3, str. 409]. Při nanášení GaN metodou MBE se tedy dusík ve své reaktivní atomární podobě přivádí na substrát jinak. Jednou z úspěšných a rozšířených variant MBE je epitaxe s asistovaným plazmatem (zkratka PA-MBE). Při ní je plynný dusík přiváděn mezi elektrody se střídavým napětím v blízkosti substrátu. Mezi elektrodami vzniká výboj a vzniká plazma, v němž je plynný dusík disociován a může po dopadu na substrát tvořit vazbu s galliem za vzniku GaN. Substrát má při tomto způsobu depozice teplotu okolo 700 °C, tedy značně nižší než u chemických metod, což je další z výhod MBE. Další hojně používanou metodou je epitaxe s použitím amoniaku (am-MBE), při níž se (podobně jako u chemických metod) amoniak termicky rozkládá na substrátu. Ten musí mít teplotu okolo 900 °C, tedy o něco vyšší než u PA-MBE [17, str. 117—122].

Méně obvyklou metodou je epitaxe s asistovaným svazkem nízkoenergiových iontů dusíku (LEIBA-MBE, z anglického Low Energy Ion Beam Assisted MBE). V iontovém zdroji je ionizován plynný dusík a ionty jsou systémem elektrod formovány do svazku, který je zaměřen na substrát. Energie iontů, dopadajících na substrát, nesmí být vyšší než 100 eV, jinak se začíná velmi negativně projevovat iontové odprašování. I přesto jsou tyto energie dostatečně vysoké, aby došlo po dopadu molekulárního iontu dusíku N_2^+ k jeho disociaci [30].

Z technického hlediska právě nízké energie iontů představují problém. Při požadovaných energiích (10–100 eV) a používaných proudech se odpudivé coulombovské síly projevují natolik výrazně, že by se jejich působením svazek ihned po extrakci z iontového zdroje rozšířil a zanikl by. Proto musí být ionty urychleny elektrickým potenciálem v řádu kV na vysokou transportní energii. Odpudivé síly sice působit nepřestanou, ale při vysoké rychlosti iontů se nestihnou projevit. Transportní potenciál musí být dodržován na celé ose dráhy iontů. Na konci transportní optiky (před dopadem na substrát) jsou ionty zpomaleny. Elektrické pole je konzervativní, proto energie iontů v elektronvoltech číselně odpovídá rozdílu potenciálů místa vzniku a zániku iontů, tedy přibližně napětí mezi anodou iontového zdroje a substrátem [20].

Depozice pomocí nízkoenergiových iontů bylo použita k nanášení GaN při experimentech v rámci této práce. Popis zařízení, které je k tomu používáno, je uveden v kapitole 6.2 v experimentální části.

Výhody použití MBE pro depozici GaN a jiných III-N polovodičů oproti chemickým metodám jsou především nižší teploty substrátu (menší tepelný stres a snadnější depozice InN, InGaN), možnosti rozsáhlé in-situ analýzy, velmi čisté vrstvy a ostrá rozhraní mezi nimi. Depoziční rychlosti jsou ovšem mnohem nižší, pod 1 μm/hod [14].

2.3. Snižování množství defektů v GaN vrstvách

Defekty ve vrstvách GaN představují následek problémů při přípravě tohoto polovodiče. Nezbytnost použití cizích substrátů a některé aspekty používaných metod nanášení GaN vrstev mají za následek vysokou koncentraci různých defektů, které mají negativní vliv na vlastnosti materiálu. Je zajímavé a stále ne zcela objasněné, že při některých aplikacích GaN, jako je výroba LED diod, není vysoká hustota defektů překážkou. Zatímco jiné polovodiče by zdaleka nebyly použitelné při hustotě dislokací v řádu 10^8—10^{10} cm^{-2}, LED diody vyrobené z takového GaN vykazují vysokou účinnost i dlouhou životnost [21]. Při mnohých jiných aplikacích však již množství defektů brání funkčnosti zařízení a je třeba ho snižovat. Intenzivní snaha snížit množství defektů v heteroepitaxních GaN vrstvách je náplní posledních dvaceti let výzkumu v oblasti GaN.

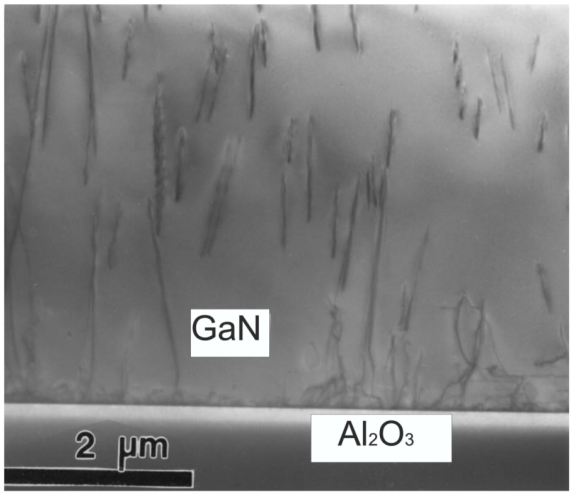
Typy a původ defektů v GaN vrstvách

Poruchy krystalové mřížky se obecně dělí na bodové, čárové a rovinné, podle počtu rozměrů, v nichž se porucha šíří. Mezi bodové poruchy patří *příměsi*, tedy atomy nahrazující v krystalické mřížce atomy dusíku nebo gallia. Některé příměsi jsou do materiálu zaváděny záměrně při dopování materiálu, jak je uvedeno v kapitole 1.2. Jiné příměsi jsou nežádoucí. Jsou to především uhlík a kyslík, které jsou především při chemických depozicích přítomny v atmosféře v procesních a zbytkových plynech. Další bodovou poruchou jsou *vakance*, znamenající prázdné místo po chybějícím atomu v mřížce. Dusíkové vakance jsou častější než galliové, a spolu s příměsovými atomy kyslíku je jim připisován hlavní podíl na tom, že i záměrně nedopovaný GaN vykazuje vodivost typu *n*. Jinou častou bodovou poruchou jsou *intersticiály*, tedy atomy obsazující meziatomární prostor v krystalické mřížce [3, str. 917—927].

Důležitou úlohu v GaN vrstvách hraje vodík. Při depozici může být přítomen ve formě sloučenin i v plynné formě (při chemických metodách ve velkém množství mezi procesními plyny, při MBE ve zbytkové atmosféře), vlivem vysokých teplot substrátu se rozkládá na atomární vodík, je zabudováván do rostoucí vrstvy a s bodovými poruchami tvoří komplexy a ovlivňuje tak vlastnosti GaN vrstvy. Nežádoucí bodové poruchy obecně mění především elektrické vlastnosti GaN, způsobují rozptyl nosičů náboje a snižují jejich pohyblivost [3, str. 917—927].

Čárové poruchy, nebo-li dislokace, jsou nejproblematičtějším typem defektů v GaN. Průřez GaN vrstvy na safíru, zobrazený transmisním elektronovým mikroskopem na obrázku 2.4, ukazuje typický vzhled vrstvy s vysokou hustotou dislokací [22]. Jsou důsledkem rozdílných mřížkových konstant. Vznikají na rozhraní substrát-vrstva i ve vrstvě a šíří se do ní. Jejich tvorbou je částečně relaxováno napětí ve vrstvě. V GaN heteroepitachních vrstvách se vyskytují tři typy dislokací. Největší zastoupení mají *hranové dislokace*, *šroubových* a *smíšených dislokací* vzniká méně, navíc ve vrstvě více anihilují a dochází také k jejich ohybu [3, str. 819]. To je také důvodem, proč u povrchu vrstvy tloušťky alespoň

několik set nanometrů je hustota dislokací až o 90% nižší, než u rozhraní substrát-vrstva [16, str. 402].



Obrázek 2.4: Průřez GaN vrstvy (nanesené přímo na safíru) zobrazený transmisním elektronovým mikroskopem. V GaN vrstvě jsou dobře patrné čárové poruchy - dislokace [22].

Bez speciálních metod, popsaných dále v této kapitole, je hustota dislokací v GaN heteroepitaxních vrstvách v řádu 10^{10} cm^{-2}. Dislokace zhoršují tepelné i elektrické vlastnosti GaN, jsou rozptylovými centry pro nosiče nábojů a způsobují jejich nezářivou rekombinaci, což zhoršuje vlastnosti optoelektronických prvků [3, str. 817].

Rovinné poruchy v GaN často vznikají na rozhraní substrátu a vrstvy nebo nahromaděním dislokací v určité ploše. Projevují se porušením řazení krystalových rovin a mohou od sebe oddělovat oblasti s rozdílnou polaritou nebo také zrna s různou orientací. Označují se jako *hranice inverzních domén*. Tento typ defektů má podobné následky jako dislokace, dá se však vhodnými depozičními podmínkami značně redukovat [3, str. 851—863].

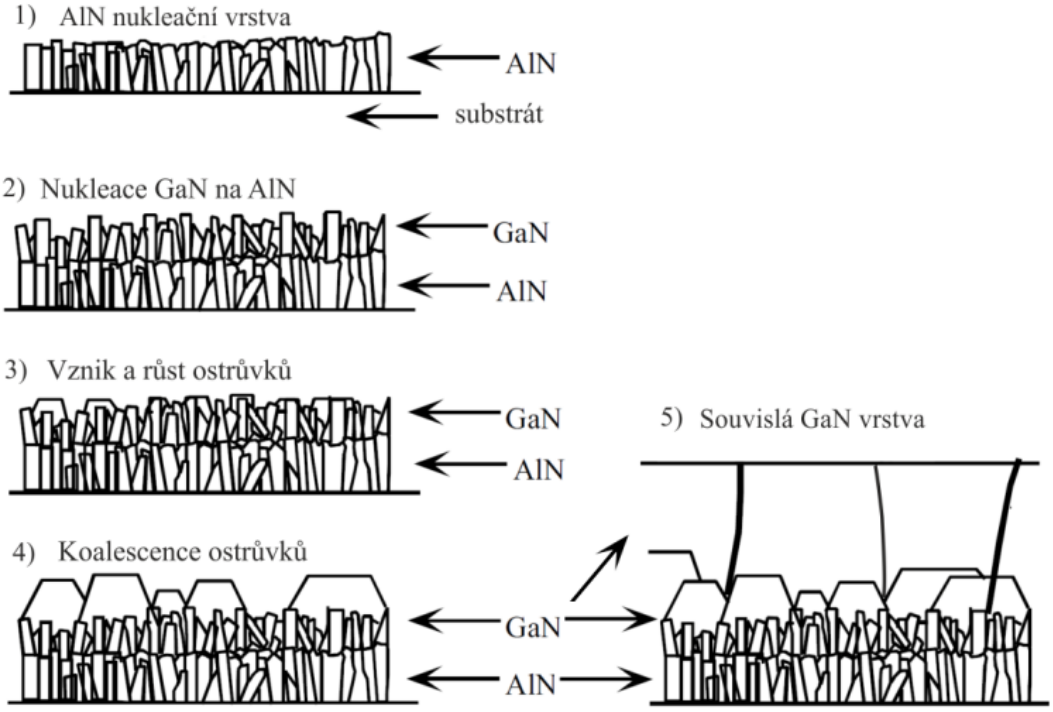
Nukleační vrtvy a multivrstvy

Základním a nejpoužívanějším způsobem snížení množství defektů v GaN epitaxních vrstvách je nanesení nukleační vrstvy na substrát před samotnou depozicí hlavní vrstvy GaN. Jedná se o vrstvu nanesenou za jiných podmínek, popř. o jiném chemickém složení, než vrstva hlavní. Nukleační vrstva může částečně zmírnit problém rozdílných mřížkových konstant GaN a substrátu tím, že se napětí rozkládá na dvě rozhraní. Většinou je nanášena za nižší teploty než hlavní vrstva, což umožňuje vznik nukleačních center s vysokou hustotou na povrchu substrátu. Na obrázku 2.5 je schématicky znázorněn význam nukleační vrstvy AlN. Díky vysoké hustotě nukleačních center pokrývá nukleační vrstva celý substrát. Při růstu hlavní GaN vrstvy se poté GaN nukleační centra navazují na AlN a již v počáteční fázi růstu se z nukleačních center vyvíjí ostrůvky a koalescencí se spojují do souvislé epitaxní vrstvy [8, str. 384].

U různých substrátů se používají různé nukleační vrstvy a parametry depozice se mohou značně lišit, nicméně některé jejich vlastnosti jsou takřka vždy stejné:

- Jako nukleační vrstva se nejčastěji používá GaN, AlN či AlGaN.

- Její tloušťka je v řádu desítek nm.
- Před nanesením hlavní vrstvy GaN je nukleační vrstva žíhána, rekrystalizuje a zvětšuje se velikost zrn. Tím je dále sníženo množství dislokací v následně deponované hlavní vrstvě.
- Pro nanášení kvalitních GaN vrstev nestačí použití jedné nukleační vrstvy. Většinou je jich naneseno několik za různých, optimalizovaných podmínek, nebo je nanesen systém mezivrstev sestávající z různých kombinací materiálů GaN, AlN, AlGaN.



Obrázek 2.5: AlN nukleační vrstva a její význam pro růst tenkých GaN vrstev. Upraveno podle [3, str. 517].

Kvůli rozdílným koeficientům teplotní roztažnosti substrátů a GaN má vrstva při chladnutí tendenci praskat, což ji z hlediska praktických aplikací znehodnocuje. Nukleační vrstva má tedy i další důležitou funkci - částečně pohlcuje napětí a zabraňuje praskání. Samotná nukleační vrstva ale většinou nezabrání praskání vrstev tlustších než 1 μm a je třeba na ni nanášet systém mezivrstev navržený tak, aby působil proti napětí generovanému v hlavní vrstvě. Oba hlavní problémy heteroepitaxe GaN (velké množství dislokací a napětí způsobující praskání vrstvy) lze tedy zmírnit použitím nukleační vrstvy a systému mezivrstev, konkrétní podoba se liší dle substrátu a aplikace [12].

Při použití safírového substrátu je jako nukleační vrstva nanášen AlN nebo GaN za nízké teploty (500—800 °C při MOCVD, 400—500 °C při MBE). Lepších vlastností nukleační vrstvy je dosaženo, pokud je substrát před depozicí krátce nitridován [12].

Depozice GaN nukleační vrstvy na SiC je problematická kvůli nízké smáčivosti tohoto materiálu. Proto se používá spíše vysokoteplotní AlN vrstva. Ta je však nevhodná při

vytváření funkčních struktur. Má-li rozhraní substrát-vrstva vést proud, pak AlN nukleační vrstva tlustší než několik nm značně zvyšuje jeho odpor a jako nukleační vrstva je tedy vhodnější AlGaN nebo systém mezivrstev AlN/GaN [3, str. 485—490].

Při depozici GaN na křemíkové substráty bylo ukázáno, že nitridace substrátu zvyšuje kvalitu hlavní vrstvy, ale vznik nevodivé Si_xN_y vrstvy opět není žádoucí. Dokonce i bez záměrné nitridace tato vrstva při depozici nukleační vrstvy vzniká. Tomuto efektu se lze vyhnout při nanášení vysokoteplotní nukleační AlN vrstvy tak, že se nejprve nanese velmi tenká Al vrstva a teprve potom je nanášen AlN. Nízkoteplotní GaN jako nukleační vrstva je při depozici na křemík používána méně, protože při vysokoteplotním žíhání (1000 °C a více) může na rozhraní Si/GaN docházet k rozkladu GaN, kovové gallium pak reaguje s křemíkem a dochází k efektu zvanému "meltback etching", kdy je odleptáván křemík a dochází k degradaci rozhraní. Většinou se tedy na křemík nanese AlN nukleační vrstva a systém mezivrstev různých složení (AlN/GaN, AlN/AlGaN případně AlGaN/GaN) navržených tak, aby zároveň pohlcovaly mechanické pnutí a zabraňovaly praskání vrstvy [3, str. 507—511].

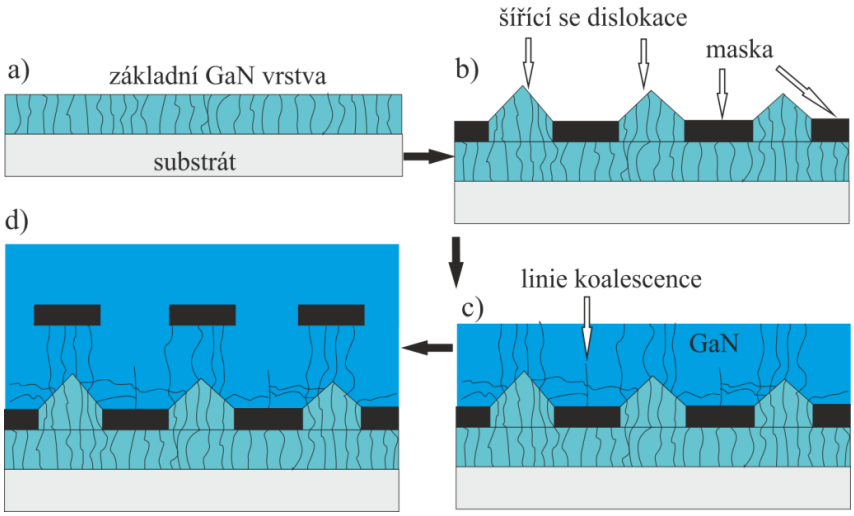
Přípravě GaN vrstev na křemíku je v poslední době věnována velká pozornost a rozvinuly se i jiné metody, jak eliminovat výše zmíněné problémy. Například depozice GaN na SOI substráty (silicon-on-insulator) řeší problémy praskání vrstvy, protože napětí je částečně pohlceno prostřední (izolující) SiO_2 vrstvou a v GaN vrstvě také vzniká méně defektů [23].

Epitaxní laterální přerůstání

Hustota dislokací je při použití nukleační vrstvy či mezivrstev až o několik řádů nižší, nicméně stále zůstává velmi vysoká. Je-li optimalizována teplota a rychlost růstu nukleační vrstvy a složení procesních plynů, je možné získat vrstvu s hustotou dislokací v řádu 10^8 cm^{-2}. Dislokace vznikají také při koalescenci ostrůvků na začátku růstu, kdy se hranice zrn setkávají pod malým úhlem [12]. Pro snížení hustoty dislokací k hodnotám v řádu 10^6 cm^{-2} a méně byly vyvinuty metody depozice GaN na různě modifikované substráty. GaN při nich roste nejprve ve vybraných, předem definovaných oblastech substrátu a poté laterálně přerůstá do zbylých oblastí. Metody jsou označovány zkratkou ELOG popř. ELO (z anglického Epitaxial lateral overgrowth = Epitaxní laterální přerůstání) [3, str. 529—558].

Schéma nejběžnější varianty růstu GaN metodou ELOG je na obrázku 2.6. Na substrát je nejprve za použití nukleační vrstvy či mezivrstev nadeponována základní GaN vrstva (obr. 2.6a). Na ní je nanesena maska z dielektrika, např. SiO_2 nebo Si_xN_y. Maska má většinou tvar pruhů vhodně krystalograficky orientovaných vůči substrátu. Při následné depozici GaN roste vrstva selektivně–pouze v otevřených oblastech na základní vrstvě mimo masku (obr. 2.6b). Jakmile selektivně rostoucí vrstva dosáhne vrcholu masky, tak při vhodném nastavení parametrů depozice (teplota apod.) začne laterálně přerůstat dokud se jednotlivé oblasti nespojí koalescencí. Vrstva nadále roste dvoudimenzionálně (obr. 2.6c). Dislokace se při růstu šíří ve směru rostoucí vrstvy a v oblastech nad maskou je tedy jejich množství o mnoho menší i přes to, že dochází k jevu ohybu dislokací. Postup může být použit vícekrát za sebou, čímž jsou defekty redukovány na větší nebo celé ploše výsledné GaN vrstvy, jak je ukázáno na obrázku 2.6D [16, str. 45—99].

Metoda ELOG má velké množství variant. Maska může být nanesena ještě před depozicí základní GaN vrstvy, případně může být strukturován samotný substrát. Některé



Obrázek 2.6: Princip snižování hustoty dislokací v GaN vrstvě metodou epitaxního laterálního přerůstání (ELOG): a) Základní vrstva nanesená na substrát. b) Nanesení dielektrické masky a selektivní růst GaN v oblastech mimo masku. c) Přerůstání přes masku a koalescence. Dislokace se šíří ze základní vrstvy ve směru růstu a v oblastech nad maskou je jejich hustota mnohem menší. Také je zobrazen jev ohybu dislokací a linie koalescence. d) Použití dvojitého ELOG: nanesení druhé masky a opětovný růst GaN pro odfiltrování dalších dislokací. Dislokace jsou zobrazeny jako černé čáry.

postupy se snaží zjednodušit proces snížením množství kroků. Tím je dosaženo například zmíněným strukturováním substrátu (v literatuře označováno jako Selective Area Epitaxy – Epitaxe na omezené ploše) [24] nebo jednoduchou přípravou uhlíkové masky pyrolýzou fotorezistu [25, 26]. Jiné metody přináší kvalitnější GaN za cenu složitějšího postupu, například Pendeoepitaxe [16, str. 77]. Vždy je ale hlavním cílem těchto metod snížení počtu dislokací omezením jejich šíření.

Selektivní růst GaN

Kromě planárních technologií se rozvíjí i technologie využívající GaN struktury submikronových rozměrů. Takovéto struktury lze připravit dvěma způsoby:

- metoda Top-Down, při níž je planární vrstva GaN pokryta maskou a leptána. Takto jsou vytvořeny GaN struktury kopírující tvar masky. Tento způsob ale neřeší problémy depozice GaN vrstev, je delší, nákladnější, a nepřináší nové možnosti jako druhá metoda

- metoda Bottom-Up, selektivní růst GaN struktur.

Selektivní růst GaN tedy není využíván pouze jako mezikrok u popsané metody ELOG. Slouží také k vytváření monokrystalických struktur nanorozměrů, většinou nanodrátů, které mají velký poměr výšky a rozměru základny. Ty mohou mít oproti tenkým vrstvám GaN výhodu ve snadnější relaxaci napětí způsobeného rozdílnými mřížkovými konstantami a tepelnou roztažností GaN a substrátu. Hustota dislokací je následně v nanodrátu mnohem nižší než ve vrstvách GaN a také zde odpadá problém praskání vrstev. Malé

rozměry nanostruktur znamenají velký povrch oproti objemu a uplatňují se tak elektrické a optické vlastnosti, které jsou u planárních struktur nevýznamné. Toho je využíváno při vytváření funkčních struktur pro generaci světla, především LED diod. 3D charakter struktur umožňuje efektivnější extrakci světla a kontrolou jejich rozměrů lze ovlivnit emisní vlnovou délku. Jako substrát se pro selektivní růst používá především safír a Si(111) [27].

Samouspořádaný selektivní růst

Samouspořádaný selektivní růst probíhá na substrátu bez předem definovaných růstových míst. Růst může probíhat za asistence katalyzátoru metodou VLS (vapor-liquid-solid), kdy je na substrát nanesen kov (nejčastěji Au nebo Ni) v podobě kuliček či ostrůvků. V nich je pak katalyzována reakce mezi dusíkem a galliem a nanodráty rostou právě v takovýchto místech. Katalyzátor ale ovlivňuje jejich strukturní a optické vlastnosti, proto je snahou dosáhnout samouspořádaného růstu bez použití katalýzy.

Pro samouspořádaný selektivní růst je klíčový vysoký poměr množství dopadajícího dusíku a gallia, (dále jen V/III poměr) a to jak u MBE metod tak u chemických metod (MOVPE a HVPE). Nadbytek dusíku snižuje difúzní délku atomů Ga, ovlivňuje hustotu nukleačních center a zabraňuje jejich koalescenci. Místo souvislé vrstvy je tak substrát pokryt úzkými vysokými krystaly–nanodráty. Růst nanodrátů je také podporován nanesením několik nm tenké AlN vrstvy na substrát. Parametry depozice AlN vrstvy i GaN ovlivňují hustotu pokrytí, homogenitu tvaru, výšky a orientace [27].

Selektivní růst na strukturovaných substrátech

Samouspořádaný růst umožňuje jen těžko kontrolovat přesný tvar, hustotu, polohu a vlastnosti nanodrátů a homogenitu těchto vlastností. Úspěšnější, ačkoli technicky náročnější, se v tomto ohledu ukázal selektivní růst GaN na strukturovaných substrátech. Princip je podobný jako u Epitaxního laterálního přerůstání. Na substrát je nanesena základní vrstva GaN, na ní je nanesena vrstva nereaktivního dielektrika, např. SiO_2, v níž jsou některou z litografických metod připraveny otvory (většinou kruhové nebo hexagonální) o průměru řádově $10^1 - 10^2$ nm. Při následné depozici roste GaN pouze v těchto místech, kde je odhalen GaN/substrát [28]. Pro zjednodušení procesu bývá maska nanášena přímo na substrát, tedy bez použití základní GaN vrstvy [29], případně bývá místo GaN vrstvy použita velmi tenká AlN vrstva podporující nukleaci a růst nanodrátů [27].

Na rozdíl od ELOG růstu je nutné zachovat horizontální růst nanodrátů a vyhnout se laterálnímu přerůstání. Stejně jako lze u ELOG dosáhnout vhodnými depozičními parametry selektivně rostoucích pyramidálních struktur následně přerůstajících laterálně, je možné změnit podmínky růstu tak, aby měly struktury tvar nanodrátů a rostly horizontálně. Opět je využíván vysoký V/III poměr a u chemických metod také vodík jako nosný plyn spolu s dusíkem [27].

Selektivního MOVPE růstu na strukturované substráty bylo dosaženo také pulsní metodou, kdy se střídal tok prekurzorů gallia a dusíku [27]. MBE varianta metody pulsní depozice byla použita pro selektivní růst GaN i při experimentech na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně. V rámci různých prací byly křemíkové substráty strukturovány fokusovaným iontovým svazkem [31], lokální anodickou oxidací [32] případně byla elektronovou litografií definována maska z teplotně odolného anorganického rezistu [33].

Metodou jednoduché či opakované postnitridace gallia bylo dosaženo selektivního růstu malých GaN krystalků.

V rámci této práce byly na křemíkových substrátech pyrolýzou organických rezistů vytvořeny vysoce odolné uhlíkové masky a struktury a na tyto substráty bylo deponováno gallium a GaN. Uhlíku připravenému pyrolýzou rezistu a jeho možnému využití je věnována následující kapitola. V experimentální části práce je pak popsán postup přípravy struktur a výsledky depozice Ga a GaN.

3. Uhlík připravený pyrolýzou rezistu

Pyrolyzovaný rezist jako speciální typ pyrolyzovaného polymeru představuje jeden z mnoha materiálů na bázi uhlíku. V posledních přibližně 15 letech byl studován z hlediska přípravy, vlastností i aplikací. Rezist je obecný název pro látky, které se využívají v různých druzích procesu litografie[1]. Jedná se většinou o organické polymerní látky a jsou tedy tvořeny z velké části atomy uhlíku. Pokud takovéto látky zahříváme na teploty v řádu stovek °C v bezkyslíkové, inertní atmosféře, dochází k termochemickému rozkladu látky, nazývanému pyrolýza nebo karbonizace. Dochází tak k přeměně rezistu na téměř čistý uhlík. Způsob přípravy, vlastnosti a využití tohoto materiálu je náplní této kapitoly.

3.1. Příprava uhlíkových mikro/nanostruktur pyrolýzou rezistu

Rezist se obvykle na substrát nanáší ve formě vrstvy pomocí spincoatingu[2]. Následuje proces litografie, kdy ve vrstvě nadefinujeme požadovanou strukturu, a vyvolání, při kterém příslušným rozpouštědlem odstraníme přebytečný rezist ze substrátu. Existují dva základní typy rezistů. V případě pozitivního rezistu bude při vyvolání odstraněna ta část vrstvy, která je osvícena. U negativního rezistu naopak po vyvolání zůstává na substrátu pouze osvícená část.

Substrát s připravenou strukturou je poté umístěn do prostředí bez přístupu kyslíku a zahříván až na teplotu pyrolýzy (dále označovaná jako T_{PYRO}), jejíž obvyklá hodnota je v intervalu 600—1000 °C [34, str. 126]. Při žíhání i následném zchlazení vzorku zpět na pokojovou teplotu musí být stále udržována bezkyslíková atmosféra, jinak důsledkem reakce s kyslíkem (hoření) dojde k úplné ztrátě pyrolyzovaných struktur.

Během pyrolýzy se tepelně štěpí chemické vazby v rezistu a uvolňují se plyny, především voda, oxid uhličitý, metan a vodík [35]. I v inertní atmosféře tedy dochází při pyrolýze ke značným ztrátám materiálu. V případě pyrolýzy souvislé vrstvy rezistu se ztrácí 70—90% původní tloušťky v závislosti na teplotě pyrolýzy. Vyšší T_{PYRO} způsobí větší ztráty materiálu [36, 37].

3.2. Vlastnosti pyrolyzovaného rezistu

Při pyrolýze vrstvy rezistu je povrch získané uhlíkové vrstvy extrémně hladký s povrchovou drsností menší než 1 nm pro $T_{PYRO} = 1000$ °C [38, 39]. Čím vyšší je teplota pyrolýzy, tím méně nečistot, především kyslíku, vrstva obsahuje. Probíhá-li pyrolýza alespoň hodinu při teplotě v rozmezí 800—1000 °C, pak získaný uhlík obsahuje 1%—5% nečistot (tedy jiných než uhlíkových atomů) a povrch uhlíkových struktur navíc na vzdu-

[1] Rezisty užívané pro fotolitografii se nazývají fotorezisty, rezisty užívané pro elektronovou litografii jsou elektronové rezisty.

[2] Při nanášení vrstvy metodou spincoating je na substrát pipetou nanesen rezist, který se poté při vysokých otáčkách substrátu zformuje do rovnoměné vrstvy

chu oxiduje jen velice pomalu. Nečistoty tvoří především atomy kyslíku a vodíku. Delší pyrolýzou lze získat čistší uhlík, ale na úkor většího smrštění vrstvy nebo struktur [36, 38].

Z hlediska mikrostruktury je uhlík z pyrolyzovaného rezistu amorfní, obsahuje však náhodně orientované grafitické mikrooblasti. Čím vyšší je použitá teplota pyrolýzy, tím více takovýchto grafitických mikrooblastí se vyvine a struktura je uspořádanější, což má za následek menší rezistivita uhlíku. Parametrům pyrolýzy, zmíněným v předchozím odstavci, odpovídá rezistivita v řádu mΩ·cm [38, 40, 41, 42].

3.3. Využití uhlíku z pyrolyzovaného rezistu

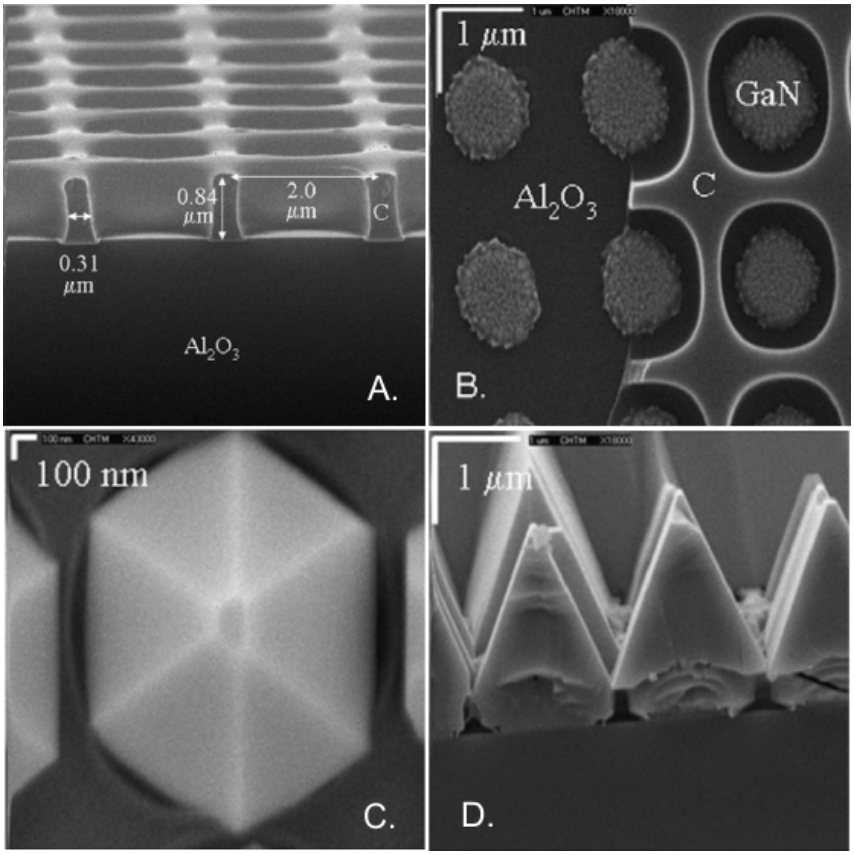
Uhlík z pyrolyzovaného rezistu zatím není komerčně vyráběn ani využíván, nicméně v oblasti výzkumu jsou jeho aplikace pestré. Velkou výhodou tohoto materiálu je možnost jednoduše připravit uhlíkové mirko- a nanostruktury. Proces litografie je dnes běžně dostupný a používaný, litograficky definované struktury z rezistu pak lze v jediném kroku přímo převést na uhlíkové, přičemž se zachovávají tvary struktur a jen málo se mění laterální rozměry. Takto byly testovány možnosti jejich využití pro přípravu mikro- a nanoelektromechanických systémů [36, 43]. Stejně jako jiné formy uhlíku může i pyrolyzovaný rezist sloužit jako elektroda. Díky velmi hladkému povrchu, nízké koncentraci kyslíku a elektrochemické aktivitě je tento materiál používán v elektrochemii jako pracovní elektroda [34, 35, 39, 44]. Nadějně se jeví jeho využití pro přípravu uhlíkových elektrod v lithium-iontových bateriích [45] či pro aplikace v biosenzorech [46].

Je-li vrstva rezistu, nanášená spincoatingem, dostatečně tenká (toho lze dosáhnout zředěním rezistu vhodným rozpouštědlem), stává se po pyrolýze opticky průhlednou[3] a může být využita k výrobě elektrod pro solární články, displeje a různé optoelektronické prvky [41, 42]. Bylo také ukázáno, že v místě styku uhlíku z pyrolyzovaného rezistu a křemíku je formován Schottkyho kontakt. Testované Schottkyho diody s tímto kontaktem vykazují dobré elektrické vlastnosti [47].

Zajímavým spojením dvou moderních materiálů je použití pyrolyzovaného rezistu k přípravě masek pro Epitaxní laterální přerůstání (ELOG) (tato metoda je popsána v kapitole 2.3). Celkový ELOG proces v tomto případě obsahuje méně kroků než při jiných postupech. Zatím byla tato metoda použita pouze pro růst GaN na safíru metodou MOCVD [25, 26]. V jedné z publikovaných prací byla vytvořena maska tvaru mřížky z negativního fotorezistu SU-8 interferometrickou litografií [25]. Pyrolyzovaná maska je na obrázku 3.1A. Před depozicí GaN vrstvy za teploty 1050 °C (obrázek 3.1C–D) byla nadeponována 100 nm tlustá nukleační vrstva za teploty 530 °C (obrázek 3.1B). Práce byla zaměřena na selektivitu nukleace a zachování uhlíkové masky při vysokoteplotní depozici. Z výsledků je zřejmé, že maska je stabilní a vysokoteplotní depozicí není degradována. Deponovaná GaN vrstva má podobu šestistranných pyramidálních krystalů v jednotlivých oknech mřížky. Tyto krystaly převyšují masku, ale nebyly spojeny do jednolité vrstvy a žádná spektroskopická data ohledně kvality GaN nejsou k dispozici. Autoři práci zmiňují také negativní jevy, jako je růst GaN také na uhlíkové masce a pravděpodobná kontaminace a nezáměrné dopování GaN.

V jiné práci byly jako maska použity pruhy pyrolyzovaného fotorezistu [26]. Po nanesení nízkoteplotní tenké nukleační GaN vrstvy byla dvoufázově nanesena epitaxní GaN

[3] Obvykle je uhlík z pyrolyzovaného rezistu neprůhledný, má hnědou až černou barvu.



Obrázek 3.1: Snímky z elektronového mikroskopu: (A) Uhlíková maska (zobrazená v průřezu) získaná pyrolýzou SU-8 mřížky na safírovém substrátu. (B) Ostrůvkovitá nukleační GaN vrstva, zobrazená shora v místě, kde byla uhlíková maska ze safírového substrátu částečně odstraněna. (C) Pohled shora na GaN krystal, rostlý z nukleačního GaN ostrůvku v jednom z oken mřížky. (D) Průřez ukazující pyramidální monokrystaly GaN. [25].

vrstva. V první fázi převažoval vertikální růst, kdy se GaN vyvíjel v podobě pruhů rostoucích na nukleační vrstvě mezi pruhy uhlíkové masky. Změnou tlaku v MOCVD reaktoru se změnil růst na převážně laterální a pruhy GaN přerůstaly přes masku, až se spojily do celistvé epitaxní vrstvy. Bylo ukázáno, že hustota dislokací v oblasti nad maskou, kde došlo ke koalescenci jednotlivých GaN pruhů, obsahuje mnohem méně dislokací v porovnání s oblastí přímo nad safírovým substrátem s nukleační vrstvou.

Popsané studie naznačily zajímavé možnosti použití pyrolyzovaného rezistu pro selektivní růst GaN a snižování počtu defektů GaN metodou ELOG. Těmto oblastem se také částečně věnuje experimentální část této diplomové práce.

Experimentální část

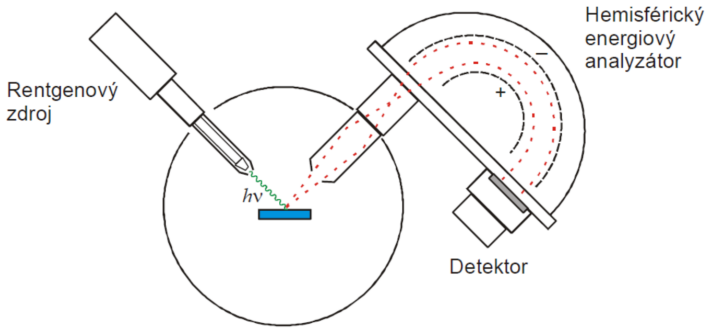
Experimenty provedené v rámci diplomové práce měly za cíl otestovat možnost přípravy uhlíkových struktur pyrolýzou rezistu na křemíkovém substrátu v podmínkách laboratoře na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně (dále jen ÚFI), optimalizovat postup jejich přípravy a následně na ně deponovat GaN. Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, substráty s takto připravenými maskami byly použity v experimentech s Epitaxním laterálním přerůstáním GaN vrstev [25, 26]. Vždy se ale jednalo o depozici GaN chemickými metodami. V této práci jsou, dle znalostí autora, poprvé prezentovány výsledky MBE depozice Ga a GaN na substrát s maskou z pyrolyzovaného rezistu. Na ÚFI již byl GaN selektivně nanášen za pomoci různě upravených substrátů (viz kap. 2.3) metodou opakované postnitridace gallia, tzv. pulsní depozicí. Aby byla ověřena možnost použití takového postupu i v případě substrátů s uhlíkovou maskou, byly nejprve provedeny depozice samotného gallia. Poté bylo deponováno GaN pulsní depozicí (opakovaná postnitridace naneseného gallia) i přímou metodou (galliový i dusíkový svazek současně).

Pyrolýzou rezistu se autor této práce zabýval také během studijního pobytu na Aston University v Birminghamu v rámci programu Erasmus. Výsledky relevantní pro tuto práci jsou zahrnuty v kapitole 5 o přípravě uhlíkových masek na Si substráty pomocí pyrolýzy rezistu. Depozice GaN metodou MBE s asistovaným svazkem nízkoenergiových iontů autor prováděl už ve své bakalářské práci [48] a tyto zkušenosti byly využity při experimentech, jejichž výsledky jsou náplní kapitoly 6. Těmto dvěma kapitolám předchází stručný popis metod a přístrojů použitých při analýze experimentů.

4. Použité metody analýzy

4.1. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS, z anglického X-Ray Photoelectron Spectroscopy) je velmi často využívaná analytická metoda pro studium povrchů a tenkých vrstev. Umožňuje získat informace o prvkovém složení povrchu a také o vazbách atomů. Princip metody je na obrázku 4.1. Rentgenový zdroj emituje fotony, které dopadají na vzorek. Atomy ve vzorku mohou fotony absorbovat. Energie fotonu je pak předána vnitřnímu elektronu, který je následně z atomu emitován. Absorpce fotonů probíhá do hloubky až několika mikrometrů, vzorek ale mohou opustit pouze elektrony v povrchových oblastech, tj. do hloubky několika nm. Vazebné energie elektronů E_B ve vnitřních slupkách jsou pro dané prvky charakteristické. Přebytečná energie absorbovaného fotonu se mění v kinetickou energii uvolněného elektronu E_k, takže známe-li energii dopadajícího rentgenového záření $h\nu$, můžeme z rozdílu $h\nu - E_k$ určit vazebnou energii elektronu a tím i druh atomu, z něhož byl emitován[1]. Energie elektronů je měřena hemisférickým analyzátorem. V naměřeném spektru je pak závislost intenzity signálu na energii. Každý prvek má více charakteristických fotoelektronových čar ve spektru, protože elektrony mohou být vyraženy z různých hladin. Elektrony, vyražené z různých atomů téhož prvku mohou vykazovat chemický posuv, tj. mít mírně odlišné vazebné energie. Podle velikosti chemického posuvu lze odlišit atomy téhož prvku vázané s rozdílnými atomy, s různým typem vazby či polohou v mřížce.



Obrázek 4.1: Schéma zařízení pro rentgenovou fotoelektronovou spektroskopii (XPS) [30].

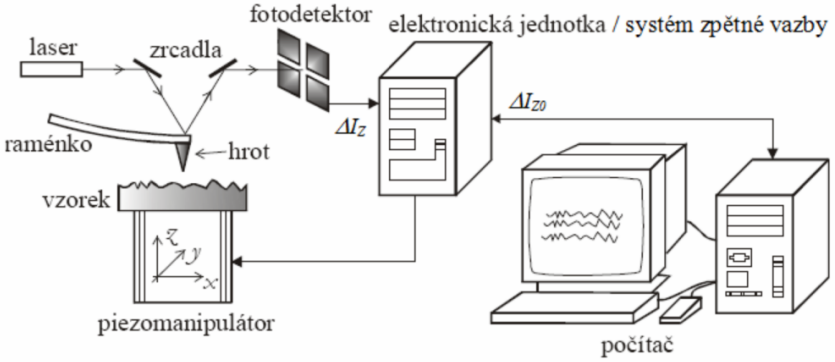
K emisi elektronů přispívá také Augerův proces, kdy je díra ve vnitřní hladině po emisi elektronu zaplněna elektronem z vyšší hladiny a při nezářivém přechodu dochází k emisi Augerova elektronu. Ve spektru se pak objevují také charakteristické Augerovy čáry. Na rozdíl od fotoelektronů kinetická energie Augerových elektronů nezávisí na energii rentgenového záření. V této práci byla ke generaci rentgenového záření používána hořčíková anoda s charakteristickou rentgenovou čárou Mg Kα o energii 1253,6 eV. Zdroj rentgenu DAR 400 je součástí zařízení firmy Omicron, vybaveného spektrometrem s hemisférickým analyzátorem EA 125. Celé zařízení je připojeno k analytické UHV komoře a umožňuje in-situ analýzu vzorků po depozici bez vystavení vzorku atmosférickém pod-

[1] Uvedený vztah platí jen přibližně, ve skutečnosti je nutné počítat také s výstupní prací spektrometru.

mínkám. XPS bylo využíváno především při analýze vzorků po depozici GaN, kdy je například možné určit míru nitridace gallia na povrchu substrátu.

4.2. Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil (AFM, z anglického Atomic Force Microscopy) patří mezi metody zobrazování morfologie povrchu s vysokým rozlišením. Jejím základem je interakce mezi raménkem s velice ostrým hrotem a povrchem vzorku. Princip měření AFM mikroskopem ukazuje obrázek 4.2. Hrot, na jehož konci je ideálně jen několik atomů, je přitlačen ke zkoumanému povrchu, a vlivem odpudivých interakčních sil mezi povrchem vzorku a hrotem dochází k ohybu raménka. Raménko s hrotem skenuje po povrchu vzorku bod po bodu a jeho prohnutí odpovídá reliéfu povrchu, přičemž přesná změna polohy raménka či vzorku je zajištěna piezokeramickými skenery. Míra prohnutí raménka je snímána pomocí laserového paprsku dopadajícího na jeho horní plochu. Laser se od raménka odráží a odražený paprsek dopadá na fotodiodu, rozdělenou do čtyř částí. Síla signálu generovaného jednotlivými částmi fotodetektoru pak závisí na přesném místu dopadu laseru. Takto lze zjistit míru prohnutí raménka, která odpovídá výšce zkoumaného povrchu v daném místě. Popsaný způsob měření se označuje jako kontaktní mód.



Obrázek 4.2: Princip měření AFM mikroskopem [49].

Jiný způsob získání topografie povrchu pomocí AFM je skenování v bezkontaktním módu. Hrot se povrchu nedotkne, ale přiblíží se k němu natolik, že mezi hrotem a atomy na povrchu začnou působit síly ohýbající raménko. Jedná se o přitažlivé van der Waalsovy síly a odpudivé síly pramenící z Pauliho vylučovacího principu. Pokud raménko skenuje v konstantní vertikální poloze, mikroskop získá topografii povrchu přepočítáním z detekovaných sil v jednotlivých bodech. Pokud mikroskop mění vertikální polohu raménka tak, aby působící síla byla konstantní, výchylka raménka přímo udává výšku povrchu v daném místě. Bezkontaktní mód se většinou kombinuje s rozkmitáním raménka na vysokou frekvenci (řádově 10^5—10^6 Hz). Frekvence je ovlivněna silovým působením mezi hrotem o povrchem. Z jejích změn a z ohybu raménka je pak určena morfologie povrchu. Právě tento způsob, semikontaktní mód s křemíkovými pozlacenými hroty NSG10/Au firmy NT-MDT, byl používán při AFM měřeních přístrojem NTEGRA Prima NT-MDT v této práci.

4.3. Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronový mikroskop (SEM, z anglického Scanning Electron Microscopy) patří mezi základní nástroje používané v materiálových a fyzikálních vědách. Stejně jako je v optickém mikroskopu k zobrazení povrchu vzorku používán světelný svazek, v elektronovém mikroskopu je používán svazek elektronů. Vlnová délka elektronů je mnohonásobně menší než vlnová délka fotonů, tím je posunut difrakční limit rozlišení a proto SEM umožňuje zobrazování se zvětšením nedosažitelným optickými mikroskopy.

V rastrovacím elektronovém mikroskopu je svazek elektronů, získaných např. termoemisí z vlákna katody, fokusován a vychylován systémem elektrických a magnetických čoček. Elektrony dopadající na vzorek stimulují řadu efektů. Jedním z nich je emise sekundárních elektronů, jejichž množství závisí na materiálu a morfologii povrchu vzorku. Sekundární elektrony jsou zachyceny detektorem a každému místu je při skenování přiřazena velikost detekovaného signálu. Takto vzniká bod po bodu obraz skenované oblasti.

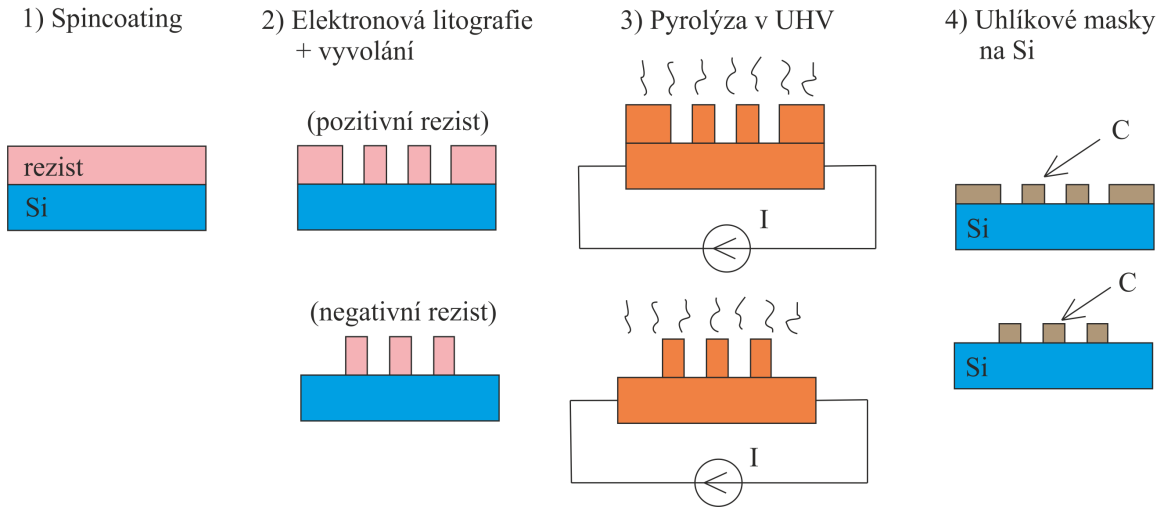
Na ÚFI jsou k dispozici dva rastrovací elektronové mikroskopy. Typ Vega 2 firmy Tescan (termoemisní katoda, urychlovací napětí 30 kV) byl používán pro analýzu většiny vzorků a také při elektronové litografii, některé vzorky byly analyzovány typem Lyra 3 firmy Tescan (Schottkyho katoda, urychlovací napětí 5 kV)[2].

Kromě uvedených metod byl ke kontrole struktur po litografii a po pyrolýze využíván optický mikroskop Olympus MX51 umožňující pozorování ve světlém i tmavém poli při maximálním zvětšení 100×.

[2]Měření na přístroji Lyra 3 prováděl Mgr. Tomáš Šamořil.

5. Příprava masek z pyrolyzovaného rezistu na křemíkové substráty

Masky pro depoziční experimenty byly připravovány pomocí elektronové litografie vrstev rezistu a následné pyrolýzy vytvořených struktur. Postup při přípravě masek je shrnut na obrázku 5.1. Nejprve je na substrát nanesen rezist, elektronovou litografií jsou v něm definovány požadované struktury a vzorek je vyvolán. Při použití negativního rezistu na substrátu zůstanou pouze místa ozářená svazkem, u pozitivního rezistu je naopak v těchto místech odhalen substrát. Poté je vzorek umístěn do ultravysokého vakua, kde je přímým průchodem proudu ohříván na vysokou teplotu. Rezist je tak pyrolyzován a přeměněn na uhlík.



Obrázek 5.1: Schéma postupu při přípravě uhlíkových masek na křemíkových substrátech pomocí pyrolýzy rezistu.

5.1. Elektronová litografie

Jako substrát byl použit wafer monokrystalického křemíku s krystalografickou orientací (111) dopovaný borem, nařezaný na obdélníkové vzorky jednotného rozměru 10×16 mm^2. Před použitím byl každý substrát několik minut čištěn v acetonu a isopropylalkoholu za použití ultrazvukové lázně, opláchnut deionizovanou vodou a vysušen proudem dusíku. Vzorky byly vždy bezprostředně před nanesením rezistu leptány v 2% kyselině fluorovodíkové (HF) pro odstranění nativního oxidu. Zabránilo se tak pozdější reakci mezi oxidem a rezistem při pyrolýze. Po vyleptání byl substrát opět opláchnut a vysušen proudem dusíku a ohřevem na 180 °C na plotýnce.

V laboratořích ÚFI jsou k dispozici 3 typy organických rezistů:

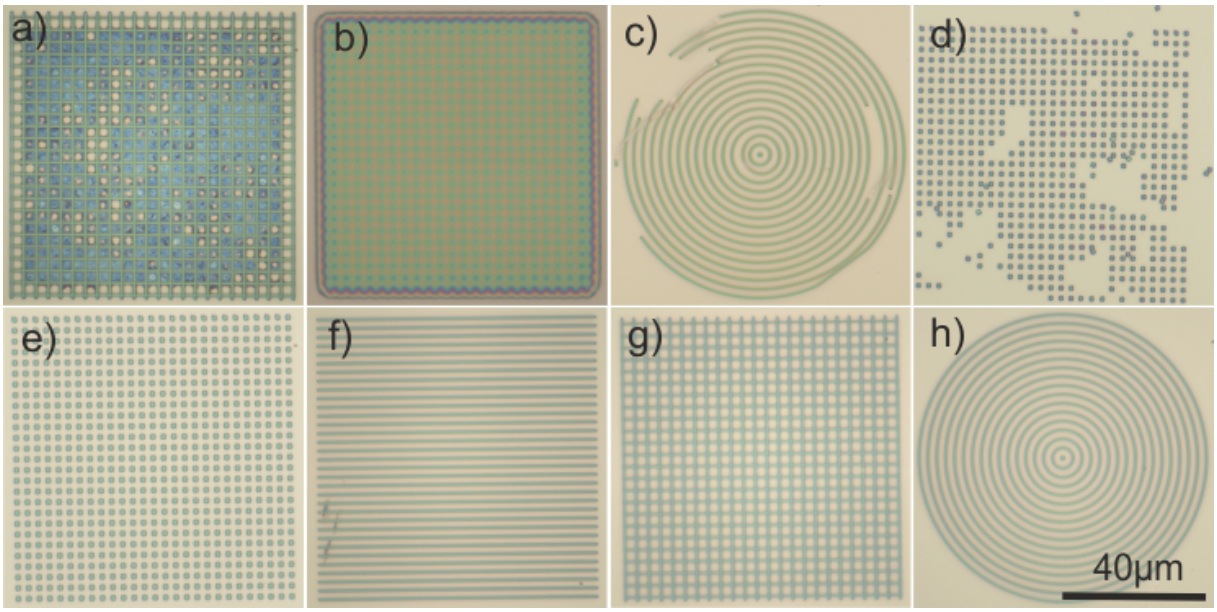
- PMMA (Polymethylmethakrylát) v různých koncentracích—pozitivní rezist pro elektronovou litografii

- mr-EBL 6000—negativní rezist pro elektronovou litografii
- SU-8—negativní fotorezist pro fotolitografii

Rezist je nanášen metodou spincoating dle pokynů uvedených v dokumentaci k jednotlivým rezistům. Pyrolýza značně zmenší tloušťku vrstvy či struktur. Aby měly uhlíkové masky po pyrolýze tloušťku alespoň v řádu desítek nm, byly při spincoatingu zvoleny nízké otáčky odpovídající tloušťce rezistů 400 nm (SU-8 a mr-EBL 6000) a 500 nm (PMMA s koncentrací 5,5%).

Nejprve byla provedena elektronová litografie na negativním elektronovém rezistu mr-EBL 6000. Ukázalo se ale, že rezist má již několik let prošlé datum spotřeby a to se na jeho vlastnostech negativně projevilo. Ačkoli byly vyzkoušeny různé postupy (řídící se návodem i modifikované) a různé dávky při litografii, po vyvolání nebylo nikdy dosaženo požadovaných struktur ani o rozměru v řádu desítek μm. Dále tedy tento rezist nebyl používán.

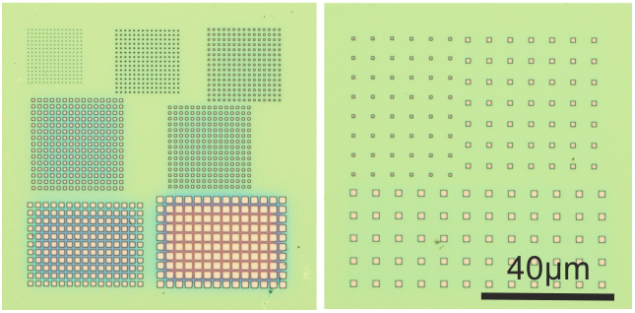
Rezist SU-8 je určený pro fotolitografii a je velmi citlivý na ozáření. Vrstva nanesená na vzorku nesmí být vystavena dennímu světlu a manipulace se vzorky musí probíhat ve žlutém světle. Rezist je také citlivý na správnou dávku při elektronové litografii, která byla experimentálně stanovena na 4 μC/cm^2. Protože nebyla k dispozici originální vývojka pro fotorezist SU-8, byla pro vyvolání struktur používána vývojka určená pro mr-EBL 6000, který je také negativním rezistem.



Obrázek 5.2: Struktury vytvořené elektronovou litografií fotorezistu SU-8. Struktury mají tmavší, zelenou či modrou barvu, světlejší pozadí je křemíkový substrát. a)—b): nedostatečné vyvolání zanechá zbytky rezistu v nežádoucích místech nebo způsobí splynutí struktur v jednolitou plochu. c)—d): deformace a odplavení struktur vlivem dlouhého vyvolání. e)—h): Zdařilé struktury: Čtvercové tečky, pruhy, mřížka a mezikruží. Měřítko uvedené u snímku h) je platné pro všechny snímky.

Obrázek 5.2 ukazuje již vyvolané struktury připravené elektronovou litografií rezistu SU-8. Snímky jsou pořízeny optickým mikroskopem Olympus MX51. Jak je vidět na

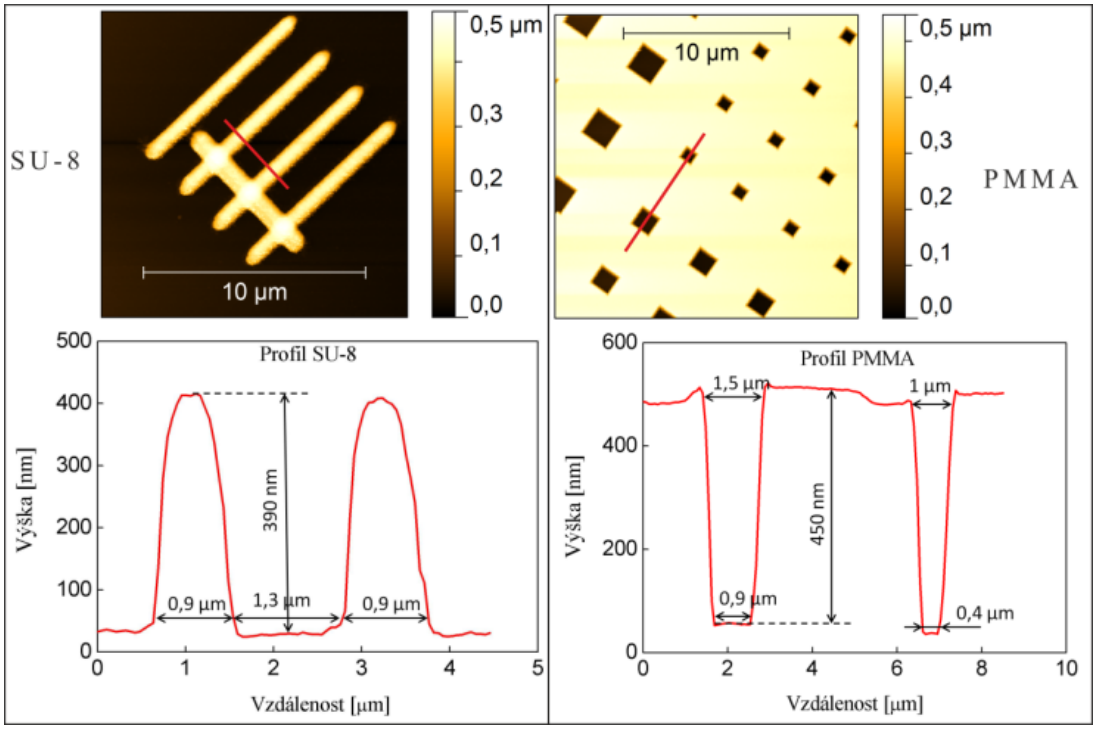
obrázku 5.2 a—b, při nedostatečném vyvolání zůstávají na substrátu okolo struktur zbytky rezistu případně se struktury slévají. Pokud je naopak doba ponoření vzorku do vývojky dlouhá a podpořená působením ultrazvuku, jsou struktury poškozeny nebo odplaveny (obr. 5.2 c—d). Zjištěná ideální doba ponoření ve vývojce je 65 s za působení ultrazvuku. Ukázky správně vyvolaných struktur jsou na obr. 5.2e—h. Menší struktury se nepodařilo vytvořit, protože pruhy byly po vyvolání vždy o něco širší, než bylo definovno litografií, a při mezerách mezi strukturami menších než 2 μm se struktury slévaly. Fotorezist SU-8 je určen pro fotolitografii, proto s ním prabděpodobně při elektronové litografii lze hůře dosáhnout struktur se submikronovými rozměry, jak je u elektronové litografie běžné. Negativní vliv mohlo mít také použití vývojky pro jiný typ rezistu, stáří rezistu SU-8 a jeho nevhodné skladování.



Obrázek 5.3: Struktury vytvořené elektronovou litografií rezistu PMMA na křemíkových substrátech. Měřítko je platné pro oba snímky.

Pozitivní rezist PMMA je na rozdíl od rezistu SU-8 v laboratořích ÚFI běžně používán. Elektronová litografie je s tímto rezistem jednoduchá, nevyžaduje tak striktní dodržování postupu a lze s ním skutečně dosáhnout nanorozměrů. V této práci byl používán PMMA ředěný anisolem v koncentraci 5,5%. Protože je to pozitivní rezist, substrát je po vyvolání po litografii celý pokryt tímto rezistem kromě míst ozářených elektronovým svazkem příslušnou dávkou. Na obrázku 5.3 jsou čtvercové jámy různých velikostí (100 nm—2 μm) a roztečí (jednotky μm). Jsou to tedy inverzní struktury k čtvercovým tečkám z SU-8 (obrázek 5.2 e).

Obrázek 5.4 ukazuje výsledky měření struktur pomocí AFM. Vlevo je testovací struktura z rezistu SU-8, přičemž při elektronové litografii byla zadána šířka pruhů 300 nm a vzdálenost 2 μm. Červená úsečka v AFM snímku označuje oblast odpovídající profilu pod obrázkem. Šířka pruhů 900 nm je trojnásobná oproti šířce definované při litografii. Tloušťka (výška) pruhů je 390 nm, což téměř odpovídá předpokládané tloušťce nanesené vrstvy rezistu (400 nm). Vpravo je pak vzorek s vrstvou PMMA s čtvercovými jámami různých velikostí. Rozměry jam zobrazených v profilu červené linie přesně odpovídají rozměrům zadaným při litografii (1,5 μm a 1 μm). Směrem k substrátu se otvory zužují. Tloušťka PMMA je 450 nm, tedy o 50 nm menší, než odpovídá údajům dodavatele pro zadanou koncentraci a otáčky.



Obrázek 5.4: Snímky struktur po elektronové litografii měřené pomocí mikroskopu AFM. Vlevo jsou pruhy z rezistu SU-8, vpravo vrstva PMMA s čtvercovými jámami. Červené linie v AFM snímcích odpovídají grafům pod obrázky.

5.2. Pyrolýza

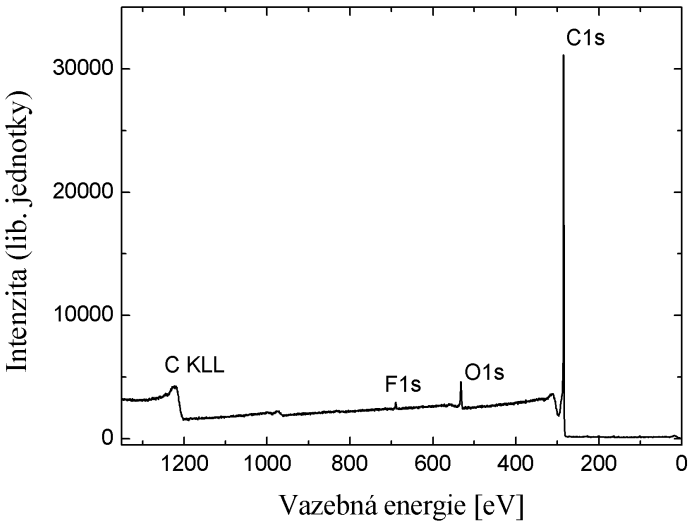
Část experimentů s pyrolýzou rezistu proběhla na Aston University v Birminghamu v laboratořích Nanoscience Research Group. Pyrolyzovaný rezist zde byl využíván k jiným experimentálním účelům, než odpovídá náplni této práce[1], nicméně některé výsledky týkající se jeho přípravy a zkoumání jeho vlastností jsou pro práci relevantní a jsou prezentovány v této kapitole společně s experimenty provedenými na Ústavu fyzikálního inženýrství.

Pyrolýza nestrukturovaných vrstev

V experimentech na Aston university byly vrstvy rezistu také nanášeny spincoatingem na křemík, ale nebyly před pyrolýzou nijak strukturovány. Používán byl pozitivní fotorezist firmy Shipley ve dvou koncentracích, označených jako S1805 a S1813 (tloušťky 460 nm a 1230 nm). Pyrolýza probíhala v trubicové peci v dusíkové atmosféře za atmosférického tlaku. Trubice z porézní keramiky, v níž byla umístěna křemenná podložka se vzorky, byla zahřívána topným tělesem a teplota byla automaticky regulována termostatem na zadanou hodnotu. Teplota byla zvyšována rychlostí 20 °C/min, hodinu ponechána na zvolené teplotě (T_{PYRO}) a poté pec samovolně zchladla na pokojovou teplotu během 2—3 hodin.

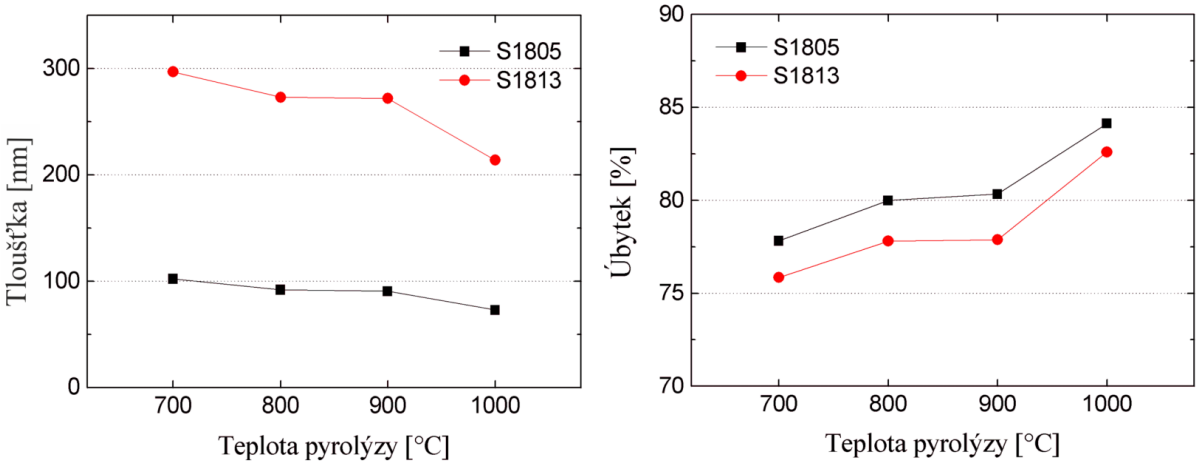
[1] Uhlík získaný vysokoteplotní pyrolýzou rezistu je elektricky vodivý podobně jako jiné formy uhlíku. Na jeho rozhraní s křemíkem se tak formuje Schottkyho kontakt. V rámci výzkumu na Aston University byly vytvořeny a změřeny funkční Schottkyho diody s takovýmto kontaktem.

Použitý typ rezistu i způsob pyrolýzy se liší od experimentů prováděných na ÚFI FSI VUT. V publikovaných pracích ale bylo ukázáno, že výsledné vlastnosti získaného uhlíkového materiálu by se pro různé rezisty a způsoby pyrolýzy měly jen mírně kvantitativně lišit [36].



Obrázek 5.5: Přehledové XPS spektrum pyrolyzovaného rezistu S1805.

Na obrázku 5.5 je změřené XPS spektrum vrstvy rezistu S1805 pyrolyzované při 1000 °C. Výrazný C 1s pík a slabý O 1s pík svědčí o přeměně rezistu na uhlík, v němž zůstává vázáno malé množství kyslíku. Nepatrný pík F 1s ukazuje na mírnou kontaminaci fluorem, pocházející z leptání křemíkového substrátu kyselinou fluorovodíkovou před nanášením rezistu.



Obrázek 5.6: Závislost tloušťky uhlíkové vrstvy po pyrolýze (vlevo) a úbytku tloušťky (vpravo) na teplotě pyrolýzy.

Vrstvy rezistů S1805 i S1813 byly pyrolyzovány při teplotách 700 °C, 800 °C, 900 °C a 1000 °C. Pomocí AFM pak byla měřena jejich tloušťka. Výsledky jsou uvedeny na obrázku 5.6. Vzhledem k tloušťce před pyrolýzou (460 nm a 1230 nm) je zřejmé, že největší

úbytek materiálu (více než 75%) při pyrolýze nastává při počátečních fázích pyrolýzy, při teplotách menších než 700 °C. Větší T_{PYRO} znamená větší úbytek. Vrstva fotorezistu S1805 vykazuje větší smrštění, přičemž oba rezisty se liší jen v počáteční tloušťce, přesněji řečeno v koncentraci polymerující sloučeniny. V tenčí vrstvě se při pyrolýze snadněji uvolňují plyny, větší množství rozpouštědla v nanášeném materiálu pak pravděpodobně znamená větší podíl jiných než uhlíkových atomů. Vliv na výsledek tedy má jak počáteční tloušťka, tak chemické a prvkové složení rezistu.

Pyrolýza litograficky připravených struktur

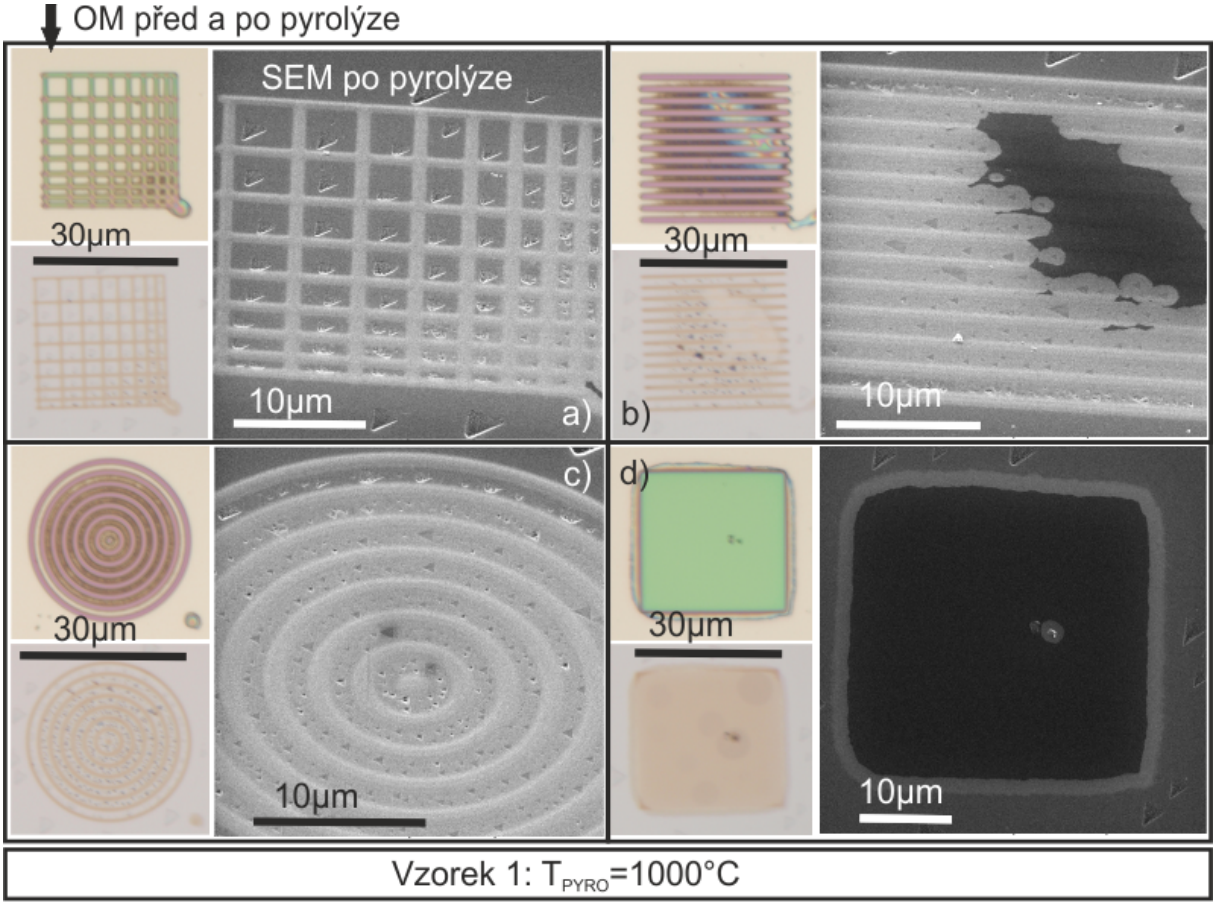
V rámci experimentů prováděných na ÚFI FSI VUT byly vzorky s vytvořenými strukturami vždy ihned po vytvoření struktur umístěny do komory s ultravysokým vakuem. Vzorky byly zahřívány přímým průchodem proudu a jejich teplota byla měřena pyrometrem. Teplota byla zvyšována rychlostí 20 °C/min. Vzorek byl hodinu pyrolyzován na zvolené teplotě a poté byl proud procházející vzorkem plynule 10 minut snižován k nule. Vzorek ale nezchladne ihned na pokojovou teplotu, protože držák vzorku se během dlouhé doby pyrolýzy také zahřeje a v UHV prostředí chladne velmi pomalu. Teplota vzorku klesne pod 100 °C přibližně po 30 min, to ale nemá na výsledek pyrolýzy vliv. Základní tlak v UHV komoře, v níž probíhala pyrolýza, se pohybuje v řádu 10^{-7} Pa. Při pyrolýze tlak o jeden řád vzrostl, což je způsobeno uvolňováním plynů při přeměně organického rezistu v uhlík (viz kapitola 3.1). Po pyrolýze byly vzorky charakterizovány pomocí metod XPS, AFM, SEM a optické mikroskopie (OM).

Rezist SU-8

Jako první byly provedeny experimenty s negativním rezistem SU-8. Na obrázku 5.7 je výsledek pyrolýzy při 1000 °C. Tento vzorek je dále označován jako **Vzorek 1**[2]. V době tohoto experimentu ještě nebyl optimalizován proces litografie, proto struktury z rezistu SU-8 na **Vzorku 1** nemají optimální kvalitu. Obrázek 5.7 srovnává struktury před pyrolýzou (u každé struktury vždy horní snímek z optického mikroskopu) a po pyrolýze (spodní snímek z OM a SEM snímek). Uhlíkové struktury mají po pyrolýze hnědou barvu a pruhy, tvořící některé struktury, se pyrolýzou mírně zúžily. Snímky z elektronového mikroskopu ukazují rozdílný kontrast mezi uhlíkovými strukturami a substrátem. Nedokonalá litografie zanechala zbytky rezistu i mezi některými strukturami (viz obrázky 5.7b a 5.7c, kde je na snímcích z OM před pyrolýzou vidět tmavý šum mezi fialovými pruhy). V takových místech je substrát po pyrolýze pokryt uhlíkovou vrstvou i mezi strukturami, jak je vidět z kontrastu na SEM snímcích. V případě, kde struktury téměř splývají, jako např. část pruhů na obrázku 5.7b, může vzniknout jednolitá uhlíková plocha s hladkým povrchem, podobná záměrně vytvořené ploše v obrázku 5.7d. Tloušťka struktur zjištěná AFM měřením se pohybuje mezi 40—60 nm, což odpovídá 10—15% původní tloušťky.

Na snímcích z elektronového mikroskopu jsou také vidět trojúhelníkové útvary vyskytující se okolo uhlíkových struktur. Velmi výrazné jsou na obrázku 5.7a, kde je tento útvar v každém okně mřížky. Jedná se o prohlubně totožného tvaru a orientace. Prohlubně pokrývají celý substrát kromě uhlíkových struktur či ploch, vyskytují se však ve zvýšené

[2]Pro snazší orientaci laskavého čtenáře jsou v textu očíslovány a tučně zvýrazněny pouze ty vzorky, na něž bude později v textu odkazováno a které byly použity při depozici Ga či GaN.

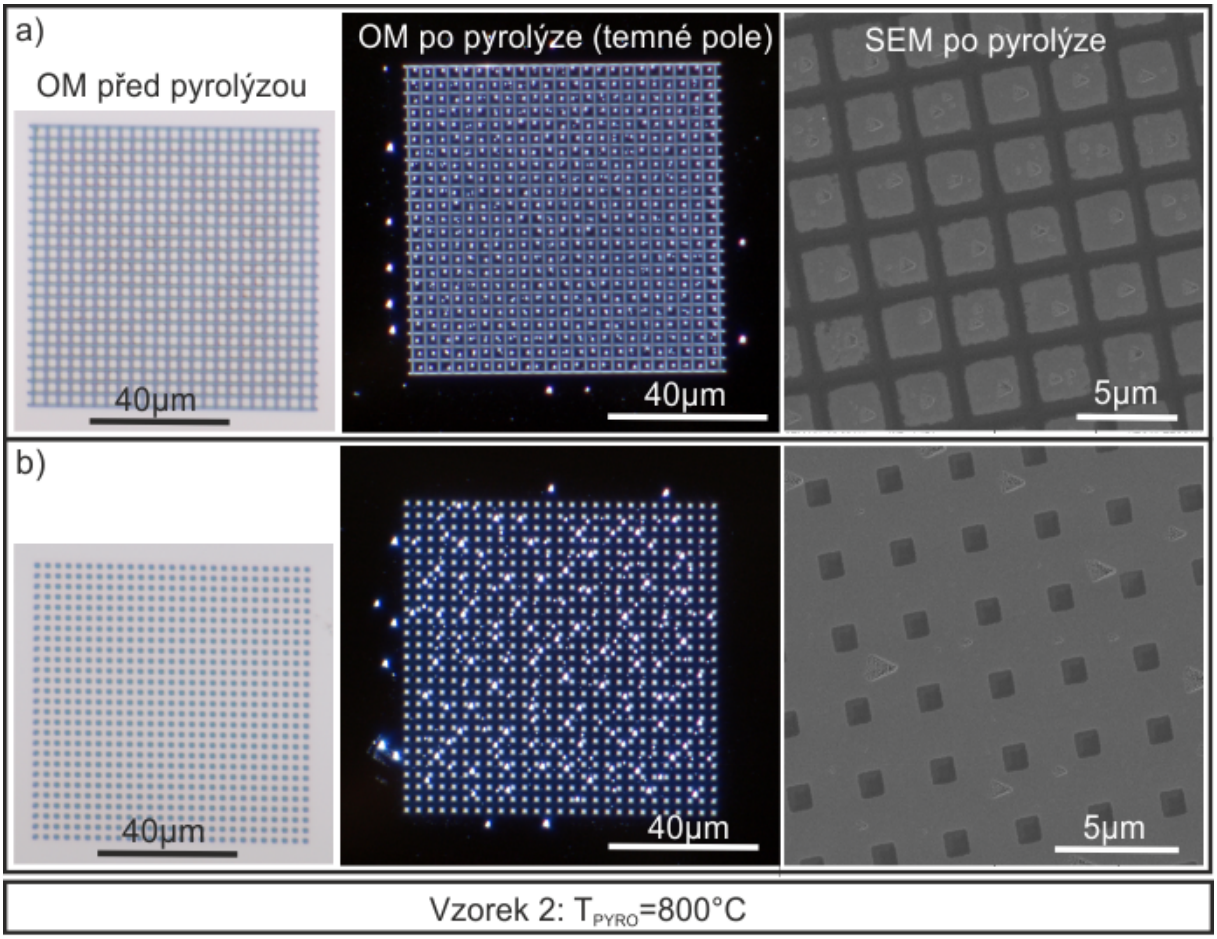


Obrázek 5.7: Výsledky pyrolýzy **Vzorku 1** při $T_{PYRO} = 1000$ °C. Zobrazeny struktury: a) mřížka, b) pruhy, c) soustředná mezikruží, d) plocha. Menší barevné snímky pořízené optickým mikroskopem odpovídají strukturám před a po pyrolýze, SEM snímky ukazují struktury po pyrolýze (SEM snímky a–c jsou pořízeny pod úhlem 45°).

míře v jejich blízkosti či mezi nimi. Ačkoli v žádných dostupných pramenech nebyl tento jev nalezen, pravděpodobně se jedná o termálně indukované krystalograficky orientované odleptávání substrátu v místech, kde je na povrchu defekt nebo uhlíková kontaminace.

U **Vzorku 1** bylo provedeno také měření XPS. Z důvodu velmi malých rozměrů uhlíkových struktur a nepřesného zaměřování na vzorky při měření nebylo možné rozhodnout, zda nepatrný uhlíkový pík, který byl naměřen, náleží kontaminaci a nečistotám na povrchu nebo strukturám. Spektrum proto není uvedeno a XPS nebylo dále měřeno.

S úmyslem zamezit termálnímu vyleptávání děr do substrátu byl **Vzorek 2** pyrolyzován při nižší teplotě 800 °C. Výsledek je uveden na obrázku 5.8 na příkladu dvou struktur z tohoto vzorku. Trojúhelníkové díry se na substrátu i v tomto případě vyskytují, ale pouze v bezprostředním okolí uhlíkových struktur, jak je vidět na snímcích struktur po pyrolýze z optického mikroskopu. Zobrazení v temném poli zde lépe zviditelňuje jak struktury, tak díry. Výskyt děr pouze mezi uhlíkovými strukturami podporuje domněnku, že tvorba děr souvisí s vysokoteplotní reakcí mezi křemíkem a zbytkovou uhlíkovou kontaminací, která je větší v blízkostí struktur a která zřejmě nevyhnutelně vzniká při litografickém postupu a následné pyrolýze.

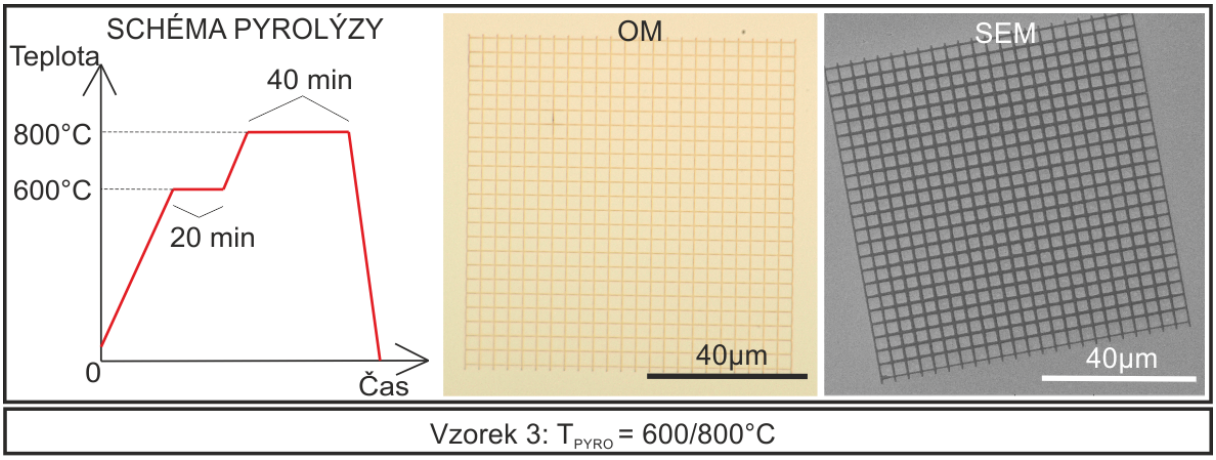


Obrázek 5.8: Výsledky pyrolýzy Vzorku 2 při T_{PYRO} = 800 °C. Zobrazeny struktury: a) mřížka, b) čtvercové tečky. Struktry před pyrolýzou jsou zobrazeny pomocí OM ve světlém poli, po pyrolýze pomocí OM v temném poli a pomocí SEM.

Díky lépe litograficky připraveným strukturám jsou i výsledné uhlíkové struktury pravidelné a mřížka (5.8a) i čtvercové tečky (5.8b) jsou bez deformací a tvar je plně zachován. Tloušťka struktur dle AFM měření se pohybuje mezi 50—70 nm, což odpovídá 13—18% původní tloušťky, tj. v průměru o 3% více než při T_{PYRO}=1000 °C. Podle očekávání tedy nižší T_{PYRO} znamená menší úbytek materiálu.

Když byla v jednom z dalších experimentů zvolena teplota pyrolýzy 600 °C, povrch substrátu zůstal bez děr a neporušen. Takto nízká teplota pyrolýzy je ale nevhodná z hlediska využití uhlíkové masky pro depozice, protože při depozici, kdy je vzorek opět zahříván na teplotu vyšší než 300 °C, by stále ještě mohlo docházet k desorpci atomů či látek z masky, uhlík by neměl dostatečnou čistotu, maska by nebyla dostatečně odolná a nereaktivní. Navíc kvůli nízké vodivosti měly struktury při pozorování na elektronovém mikroskopu nulový kontrast vůči substrátu a nebyly proto vidět (obrázky struktur pyrolyzovaných při 600 °C nejsou uvedeny). Pro další experimenty byly tedy vzorky se strukturami pyrolyzovány dvoufázově, jak je zřejmé z obrázku 5.9. Prvních 20 minut byla teplota pyrolýzy 600 °C, zbylých 40 minut pak 800 °C. Tím je zajištěna dostatečná pyrolýza struktur nutná k získání odolné uhlíkové masky. V první fázi pyrolýzy stačí teplota 600 °C na to, aby se z křemíkového substrátu (z oblastí mimo uhlíkovou masku) uvolnila

zbytková uhlíková kontaminace, ale nestačí na to, aby probíhala reakce způsobující vznik děr. Ve druhé fázi při vyšší teplotě už tedy díry nevznikají, protože povrch křemíku není znečištěn uhlíkem. Na obrázku 5.9 je struktura ze **Vzorku 3**, který byl pyrolyzován podle uvedeného schématu. Tento postup byl používán také ve všech dalších experimentech (při přípravě všech dalších očíslovaných vzorků). Jak je vidět ze snímků z optického i elektronového mikroskopu, povrch substrátu je neporušen a výsledná uhlíková struktura je po pyrolýze dokonale zachována. Kromě absence děr na povrchu substrátu se jinak výsledek pyrolýzy **Vzorku 2** a **Vzorku 3** nelišil.

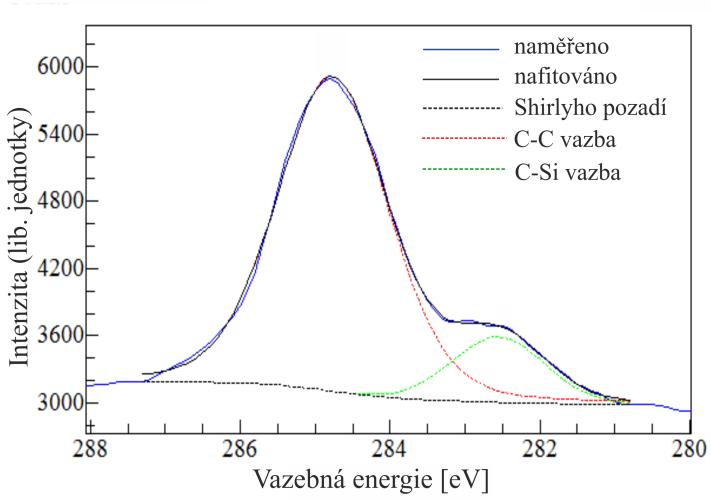


Obrázek 5.9: Schéma dvoufázové pyrolýzy a výsledky jejího použití na Vzorku 3. Zobrazeny snímky z optického a elektronového mikroskopu jedné ze struktur (mřížky) po pyrolýze.

Rezist PMMA

Vzorky se strukturovanou vrstvou PMMA byly pyrolyzovány, podobně jako SU-8, různými postupy, avšak pyrolýza nebyla v případě PMMA nikdy úspěšná. Testovány byly různé teploty pyrolýzy (800 °C a 1000 °C), jednofázová i vícefázová pyrolýza, ale v žádném z experimentů se na substrátu nezachovaly struktury. Povrch vzorků po pyrolýze vypadal na pohled i na optickém mikroskopu jako ničím nepokrytý křemíkový substrát a v místech, kde byla původní PMMA vrstva litograficky strukturována, se ničím nelišil od zbylé plochy. Jeden ze vzorků, pyrolyzovaný při 800 °C, byl in-situ analyzován pomocí XPS. Byl naměřen malý pík uhlíku C 1s, jehož detail je ukázán na obrázku 5.10. Naměřené spektrum zjevně netvoří pouze jediný pík. V programu XI SDP v4.0 bylo spektrum nafitováno dvěma píky. Větší pík s polohou 284,8 eV odpovídá vazbě C-C, tedy volnému uhlíku s amorfní strukturou. Menší pík s polohou 282,5 eV značí přítomnost Si-C vazby. Na povrchu substrátu se tedy přece jen po pyrolýze PMMA vyskytuje malé množství uhlíku. Tvorba tepelně odolných karbidů křemíku SiC je důsledkem vysokoteplotní reakce mezi atomy křemíku na povrchu substrátu a uhlíkem. Tento jev je z literatury znám. Chemický posuv vazby Si-C oproti C-C má hodnotu 2,3 eV a je ve shodě s jinými publikovanými daty [50, 51, 52].

Ačkoli tedy na povrchu malé množství uhlíku po pyrolýze bylo, nedá se hovořit o zachovalé, pyrolýzou vytvořené vrstvě. Důvodem bude pravděpodobně odlišné chemické složení a vlastnosti rezistu. Molekuly, na něž se PMMA při pyrolýze štěpí, zřejmě všechny



Obrázek 5.10: Uhlíkový pík C 1s z XPS měření vzorku po neúspěšné pyrolýze PMMA vrstvy.

ve formě plynů unikají z materiálu a téměř na povrchu nezanechávají odštěpené uhlíkové atomy či nejjednodušší uhlovodíky, který by se mohly podílet na tvorbě vrstvy.

Nebyly nalezeny žádné publikované práce o použití PMMA pro přípravu uhlíku touto metodou. Je tedy zřejmé, že ne každý rezist je pro přípravu uhlíku pyrolýzou vhodný, ačkoli autoři článků toto nikdy neuvádí. Nicméně skutečnost, že rezist PMMA se při pyrolýze rozkládá, aniž by zanechával pyrolyzovaný uhlík, je využívána při pyrolýze polymerních komplexů. Část řetězce s vhodným polymerem tvoří při pyrolýze uhlíkový materiál, zatímco PMMA část po pyrolýze zanechá póry [53]. PMMA tedy nelze k přípravě uhlíkových struktur pomocí pyrolýzy použít.

Pyrolýza negativního elektronového rezistu mr-EBL 6000 by pravděpodobně byla úspěšná, ale vzhledem k jeho expiraci se nezdařila litografie a nebyl proto ani pyrolyzován. Ze tří rezistů, které byly k dispozici, se tedy jako jediný vhodný pro přípravu masek ukázal negativní fotorezist SU-8.

6. Depozice na substráty s maskami

Při depozicích Ga/GaN vrstev je jedním z důležitých parametrů teplota substrátu. Měření teploty substrátu při depozici je v podmínkách laboratoře na ÚFI značně problematické. Údaje z pyrometru, který je k tomu používán, jsou spolehlivé až při teplotách okolo 500 °C, kdežto při depozicích v této práci jsou teploty substrátu v rozmezí 300—400 °C. Navíc nelze teplotu měřit přímo během depozice, kdy je držák vzorku v UHV komoře orientován směrem k depozičním systémům a není možné pyrometr zaměřit na vzorek[1]. Teplota substrátu je parametr, který výrazně ovlivňuje výsledky depozice Ga a GaN. Proto je nutné zajistit takový způsob měření a nastavení teploty substrátu, který zajistí opakovatelnost experimentů.

Některé vzorky zůstaly po pyrolýze v UHV prostředí a nebyly tak vystaveny atmosférickým podmínkám a možné kontaminaci, většina vzorků ale byla z UHV prostředí po pyrolýze vytažena kvůli analýze. Takovéto vzorky byly po opětovném založení do UHV komory před depozicí žíhány 30 minut na teplotě 500 °C. Tato teplota, kterou by měl pyrometr již určit spolehlivě, byla krátce nastavena také u vzorků nevytažených z UHV. Předpokládáme, že pokojové teplotě odpovídá nulový proud vzorkem. Proud vzorkem při 500 °C byl tedy vždy zaznamenán a použit k výpočtu proudu pro požadovanou teplotu. Všechny vzorky měly stejnou velikost a byla používána jedna paletka na uchycení vzorku. Přesnost nastavování teploty ale ztěžovalo mnoho faktorů, například proměnný odpor vzorku během depozice či rozdílná teplota v různých částech vzorku. I přes všechna opatření je objektivní odhad nepřesnosti nastavení teploty při depozicích ±30 °C.

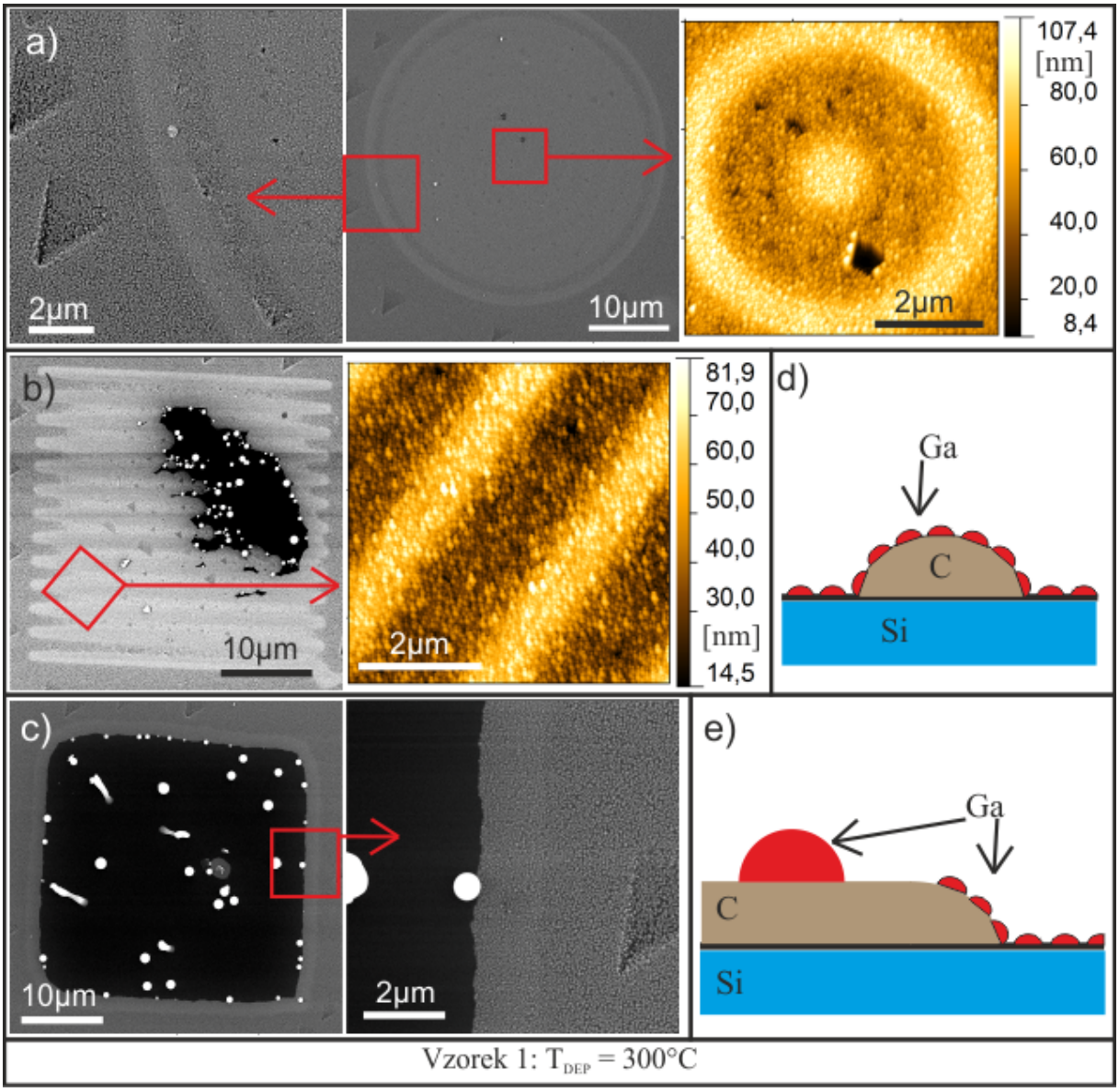
Experimenty provedené v rámci této práce jsou samy o sobě časově poměrně náročné, tuto skutečnost navíc umocnily některé technické problémy. Přestože optimalizace procesu přípravy substrátů s uhlíkovými maskami trvala několik měsíců, samotná příprava vzorku (litogafie a pyrolýza), jakmile byla zvládnuta a optimalizována, zabrala maximálně 10 hodin včetně analýzy vzorku. Oproti tomu depozice Ga a GaN na připravené substráty byly časově nevyzpytatelné. Především manipulátor v depoziční komoře způsoboval problémy při nastavování polohy vzorku, při jeho zahřívání a při měření iontového svazku Faradayovou sondou. Mnoho experimentů bylo přerušeno či ovlivněno uvedenými problémy a vzorky tak byly znehodnoceny. Depoziční komora byla také často z technických důvodů zavzdušněna, což experimenty zdržovalo. V této kapitole jsou prezentovány výsledky tří depozic gallia a tří depozic GaN, ačkoli bylo připraveno několikanásobně více vzorků s maskami. Popsané výsledky ale vystihují všechny důležité poznatky získané při experimentech.

6.1. Depozice Ga

Aby byla ověřena možnost selektivního růstu GaN metodou postnitridace gallia, bylo vhodné nejdříve zjistit chování tenké vrstva Ga na povrchu strukturovaného vzorku. Efúzní cela používaná pro depozici gallia je popsaná v kapitole 2.2. Jako substrát byly použity **Vzorky 1—3** se strukturami, jejichž příprava je popsána v předchozí kapitole. Gallium bylo na každý vzorek deponováno jednu hodinu rychlostí 20 monovrstev za hodi-

[1]Při pyrolýze tyto problémy nenastávají. Při nižších teplotách během nárůstu teploty je plynule zvyšován proud procházející vzorkem, který navíc může být libovolně orientován.

nu (ML/hod). Pro každou z těchto tří depozic byla zvolena jiná teplota substrátu (T_{DEP}): 300 °C (**Vzorek 1**), 350 °C (**Vzorek 2**) a 400 °C (**Vzorek 3**).

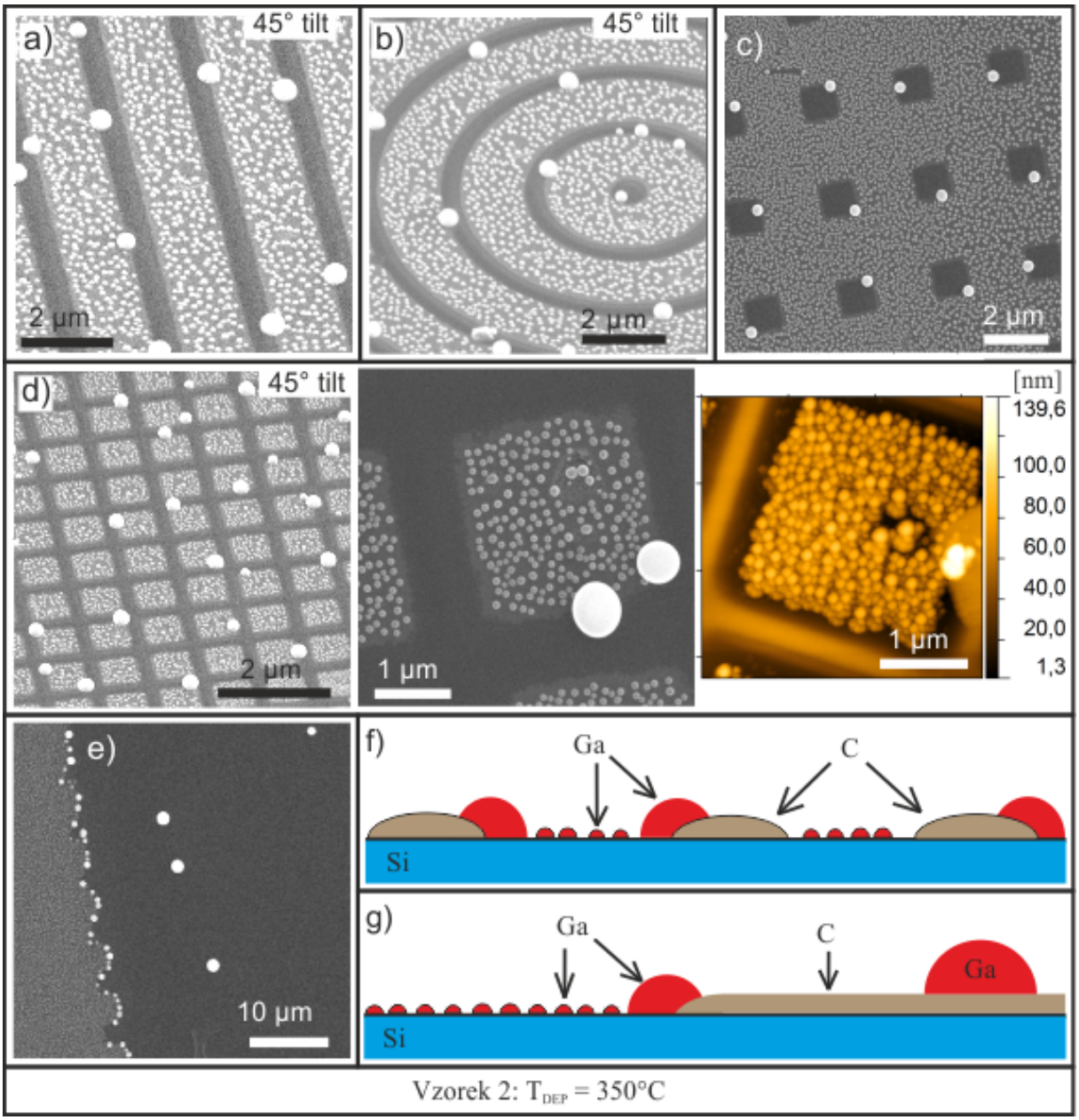


Obrázek 6.1: Výsledky depozice gallia při teplotě substrátu 300 °C na **Vzorek 1**. Jsou zde uvedeny SEM a AFM snímky různých uhlíkových struktur (a—b), uhlíkové plochy (c) a schéma znázorňující morfologii Ga ostrůvků na povrchu struktur (d—e).

Výsledek depozice na **Vzorek 1** ukazuje obrázek 6.1[2]. Křemíkový substrát je po depozici hustě pokrytý malými galliovými ostrůvky o průměru desítek nm. Stejným způsobem jsou pokryty také uhlíkové struktury, jak lze vidět na obrázcích uhlíkových mezikruží (6.1a) a pruhů (6.1b). Schematicky to shrnuje obrázek 6.1d. Jiný je ovšem výsledek v případě uhlíkové plochy, která je na obrázku 6.1c a také 6.1b, kde vznikla omylem spojením pruhů nedokonalou přípravou struktur. Na uhlíkových plochách se řídce tvoří velké galliové ostrůvky o velikosti 0,5—1,5 μm. Okraje plochy, kde uhlík přechází v křemíkový

[2]Vzhled struktur na **Vzorku 1** před depozicí je na obrázku 5.7.

substrát, jsou hustě pokryty malými ostrůvky, jak je také naznačeno v obrázku 6.1e. Je zřejmé, že malé Ga ostrůvky se tvoří jednak na křemíkovém substrátu a jednak na zakřiveném uhlíkovím povrchu struktur a okrajů ploch. Výsledek depozice tedy ovlivňuje jak druh materiálu, tak i morfologie jeho povrchu. Důležitou roli zde hraje povrchová difúze atomů gallia. Na povrchu rovných ploch uhlíku je při teplotě 300 °C jejich difúzní délka větší než 10μm, kdežto na uhlíkových strukturách a na povrchu křemíkového substrátu jsou to maximálně desítky nm, jak je patrné z výsledků SEM měření.



Obrázek 6.2: Výsledky depozice gallia při teplotě substrátu 350 °C na **Vzorek 2**. Jsou zde uvedeny SEM a AFM snímky různých uhlíkových struktur (a—d), uhlíkové plochy (e) a schéma znázorňující morfologii Ga ostrůvků na povrchu struktur (f—g).

Na **Vzorek 2** bylo gallium deponováno za teploty 350 °C[3]. Rozdílný výsledek oproti **Vzorku 1** je patrný ze snímků na obrázku 6.2. Křemíkový substrát je opět pokryt malými galliovými ostrůvky, ty jsou ale větší (do 100 nm v průměru) a substrát jimi není pokryt tak hustě, protože vyšší teplota substrátu zvýšila difúzi Ga atomů po povrchu. Uhlíkové struktury na SEM a AFM snímcích 6.2a—d ale nejsou galliem pokryty vůbec. Zatímco na **Vzorku 1** difundovalo gallium na velké vzdálenosti pouze na rovných uhlíkových plochách, u **Vzorku 2** je tomu tak i v případě struktur. Gallium migruje po strukturách a především podél linií styku uhlíkových struktur a substrátu, a tvoří velké shluky polokulovitého tvaru o průměru stovek nm. V případě uhlíkových pruhů a mezikruží (6.2a—b) je průměrná vzdálenost velkých Ga shluků 5,5 μm. Zajímavý je výsledek depozice na uhlíkových čtvercových tečkách (6.2c). Gallium se z každé uhlíkové plošky shlukuje do jednoho většího ostrůvku, zformovaného, stejně jako u jiných struktur, na rozhraní uhlíku a substrátu. V poli několika set takovýchto čtvercových teček je každá obsazena právě jedním ostrůvkem. Tento výsledek znamená dosažení výrazné selektivity růstu.

Snímky 6.2d ukazují uhlíkovou mřížku po depozici[4]. Skutečnost, že se velké Ga ostrůvky netvoří v každém okně mřížky znamená, že atomy či malé klastry gallia migrují nejen podél rozhraní uhlík/křemík, ale také uhlíkové pruhy velice snadno překonávají a dostávají se na jejich druhou stranu. V místě stabilních nukleačních center se pak gallium shlukuje a zaujímá energeticky nejvýhodnější tvar.

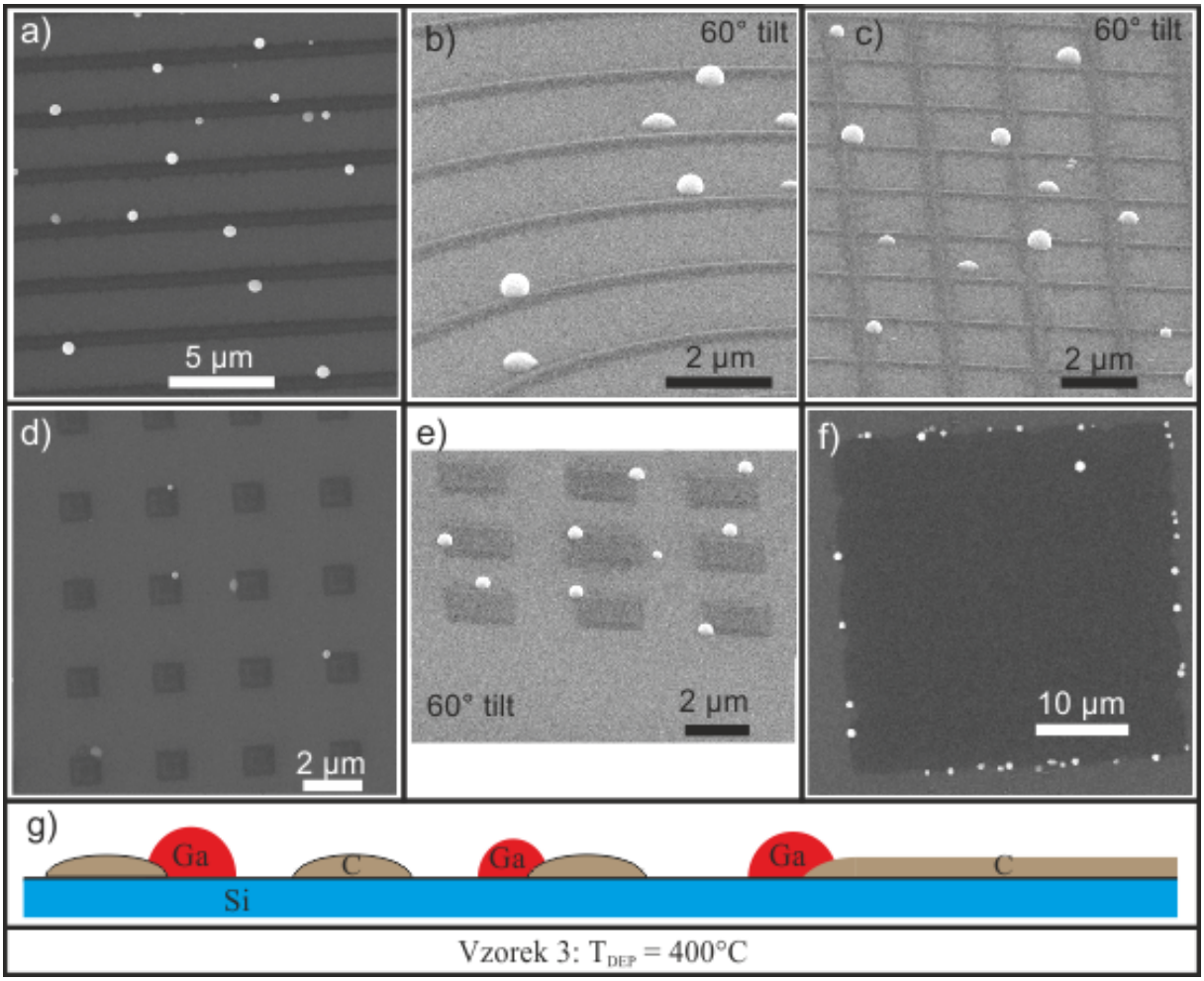
V případě velké rovinné uhlíkové plochy (6.2e) se formují větší Ga ostrůvky především na jejím okraji, na samotné ploše se tvoří jen minimální množství Ga ostrůvků o průměru přesahujícím 1 μm. Zvýšení teploty substrátu o 50 °C tedy několikanásobně prodloužilo difúzní délku gallia na uhlíkové ploše. Poznatky z depozice gallia na **Vzorek 2** shrnují schémata 6.2f (uhlíkové struktury) a 6.2g (plocha uhlíku).

Depozice Ga na **Vzorek 3** probíhala za teploty substrátu 400 °C. Na SEM snímcích na obrázku 6.3 je patrné, že substrát není pokryt malými Ga ostrůvky jako po depozici za nižších teplot. Při teplotě 400 °C již atomy gallia rychle desorbují z povrchu křemíkového substrátu a nemohou tak vytvářet stabilní nukleační centra, z nichž se za nižších teplot vyvíjí malé galliové ostrůvky. Z obrázků struktur 6.3a—e je ale zřejmé, že podél uhlíkových struktur se tvoří velké Ga shluky, podobně jako u **Vzorku 2** za teploty 350 °C. Gallium má na strukturách a podél nich výrazně delší difúzní délku než na křemíkovém substrátu a Ga atomy se tak mohou shlukovat v nukleačních centrech do stabilních ostrůvků dříve než dojde k jejich desorpci.

Uvedených Ga ostrůvků o velikosti stovek nm je na **Vzorku 3** méně než na **Vzorku 2**. Jejich průměrná vzdálenost podél pruhů je 9 μm. Nárůst vzdálenosti je dán větší difúzní délkou gallia podél struktur vlivem vyšší teploty a také vyšší mírou desorpce gallia. Obrázek 6.3d ukazuje stejné uhlíkové struktury jako obrázek 6.2c u **Vzorku 2**, tedy čtvercové tečky o ploše 1 μm^2. Zatímco v případě **Vzorku 2** byla každá ploška obsazena právě jedním Ga ostrůvkem, u **Vzorku 3** se ostrůvek zformoval jen u malé části plošek. Malá uhlíková plocha při teplotě 400 °C většinou neposkytuje dostatek gallia z důvodu rychlé desorpce a tím nedochází k tvorbě stabilních klastrů na jejích okrajích. Na **Vzorku 3** byly vytvořeny také větší čtvercové plošky uhlíku (obrázek 6.3e). U většiny z nich je zformován jeden Ga ostrůvek, u některých více, případně žádná. Plocha těchto uhlíkových čtverců je 4 μm^2. Na větší uhlíkovou plochu dopadá více Ga atomů, které se rychlou povrchovou difúzí dostanou na okraj, podél něhož migrují a tvoří stabilní klastry.

[3]Vzhled struktur na **Vzorku 2** před depozicí je na obrázku 5.8.

[4]Oba SEM i AFM snímky jsou pořízeny v různých místech mřížky.



Obrázek 6.3: Výsledky depozice gallia při teplotě substrátu 400 °C na **Vzorek 3**. Jsou ukázány SEM snímky různých uhlíkových struktur (a—e), uhlíkové plochy (f) a schéma shrnující výsledek depozice (g).

Obrázek 6.3f ukazuje výsledek depozice v oblasti velké uhlíkové plochy. Při teplotě 400 °C je difúzní délka gallia na uhlíku tak velká, že se na ploše nevyskytuje prakticky žádné gallium, ale hromadí se na okrajích plochy do velkých ostrůvků. Na obrázku 6.3g je opět schéma morfologie povrchu.

Depozice gallia na substráty s uhlíkovými maskami přinesly několik zajímavých poznatků. Jako rozhodující pro způsob nukleace a růst galliových ostrůvků se ukázala povrchová difúze atomů Ga a za nižší depoziční teploty také morfologie povrchu uhlíkové masky. Zatímco na zakřiveném povrchu uhlíku (na strukturách) se gallium při T_{DEP}=300 °C chovalo stejně jako na substrátu, na rovné uhlíkové ploše se již projevovala velká difúzní délka atomů gallia. Zvýšení teploty substrátu o 50 °C pak výrazně prodloužilo difúzní délku také na strukturách a přineslo výraznou selektivitu růstu gallia. Při depoziční teplotě 400 °C již gallium ze substrátu desorbuje rychleji, než může utvořit stabilní ostrůvky. Na uhlíku je ale povrchová difúze tak rychlá, že navzdory silné desorpci gallia se atomy dostávají na rozhraní struktura/substrát, podél něhož také velice rychle migrují a tvoří stabilní ostrůvky. Uhlíková struktura či ploška ale musí být dostatečně velká, aby poskytovala dostatek gallia, které na jejím okraji přispívá k růstu ostrůvku. Důvodem rychlé povr-

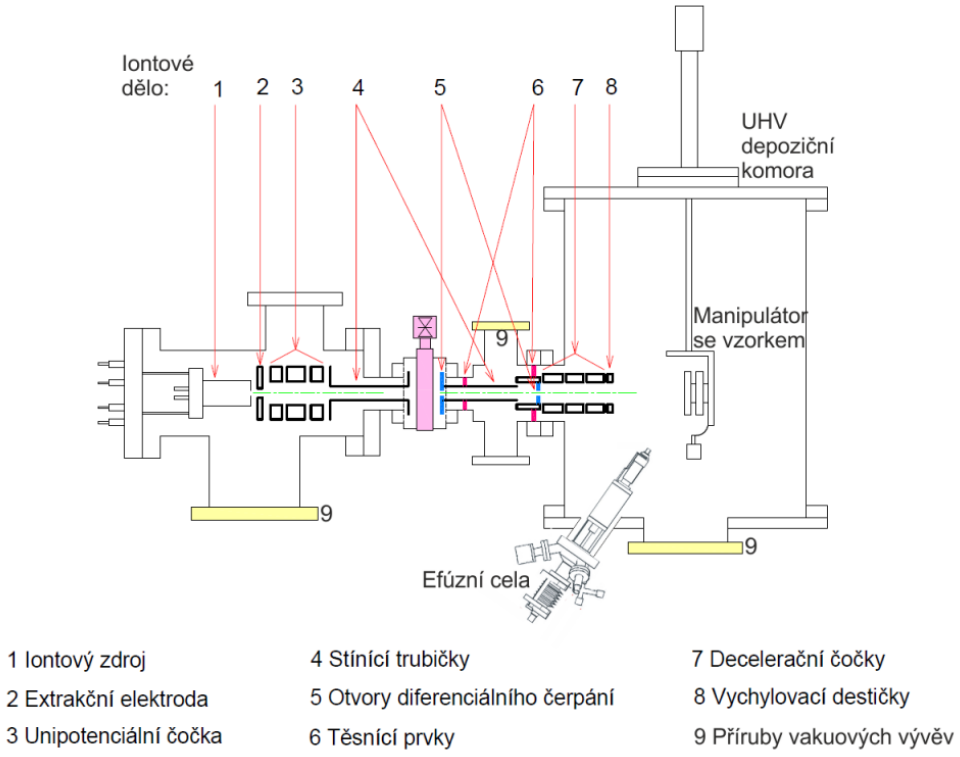
chové difúze gallia na povrchu tohoto typu uhlíku je zřejmě jeho amorfní struktura. Na atomární úrovni je difúze tvořena přeskoky mezi jednotlivými vazebnými místy na povrchu substrátu. K takovému přeskoku musí být překonána určitá energiová bariéra. Zatímco na křemíkovém substrátu je tato bariéra zřejmě vyšší a navíc díky defektům a nečistotám je na povrchu mnoho nukleačních míst, na povrchu uhlíku z amorfní nepravidelnou strukturou takováto místa nejsou a také aktivační energie difúze (energiová bariéra) je nižší.

6.2. Depozice GaN

GaN byl nanášen metodou epitaxe s asistovaným svazkem nízkoenergiových iontů dusíku (viz kapitola 2.2). Obrázek 6.4 ukazuje zařízení pro depozici GaN v laboratoři ÚFI. K UHV depoziční komoře, v níž je instalována Ga efúzní cela, je připojeno také iontové dělo, tj. systém sestávající z iontového zdroje a soustavy transportních elektrod. Do výbojové komory iontového zdroje je přiváděn plynný dusík. Žhavené vlákno katody emituje elektrony a rozdíl potenciálů mezi katodou a anodou (výbojové napětí) elektrony urychluje na energii vhodnou k ionizaci molekul dusíku. Při nastavení správných provozních parametrů (tlak plynu ve výbojové komoře zdroje, žhavicí proud katodou, výbojové napětí) vzniká ve výbojové komoře plazma. Extrakční elektroda vytváří elektrostatické pole, které urychluje ionty ven z výbojové komory a formuje je do svazku. Svazek je dále fokusován unipotenciální čočkou. Tyto části iontového děla jsou od zbytku systému odděleny ventilem. V části ústící do UHV komory jsou decelerační elektrody a vychylovací elektrody (vychylování svazku nebylo při depozicích používáno). Stínící trubičky před a za ventilem brání pronikání nulového potenciálu na osu iontového děla. V komoře iontového zdroje je tlak v řádu 10^{-2} Pa. Aby byl v UHV komoře zajištěn tlak v řádu 10^{-6} Pa i při depozici, systém je čerpán diferenciálně, což zajišťují vhodné apertury, těsnící prvky a vakuové vývěvy.

Úpravami a optimalizací parametrů iontového děla se zabývala bakalářská práce autora [48]. Podrobnější popis iontového děla je uveden například v [30]. Před experimenty byly optimalizovány potenciály na elektrodách unipotenciální čočky a decelerace tak, aby dusíkový iontový svazek dopadající na substrát měl dostatečnou a homogenní hustotu proudu iontů. Její hodnota je v rozmezí 8—10 μA/cm^2 při položířce svazku 6 mm. Je tedy zřejmé, že pro zajištění dopadu svazku iontů na uhlíkové masky na substrátu je nutné velmi přesně nastavit polohu manipulátoru se vzorkem a také místo dopadu sladit pro oba svazky (dusíkový a galliový). Energie dopadajících dusíkových iontů je 30 eV. Tato hodnota byla v minulosti určena v rámci různých prací na ÚFI jako optimální.

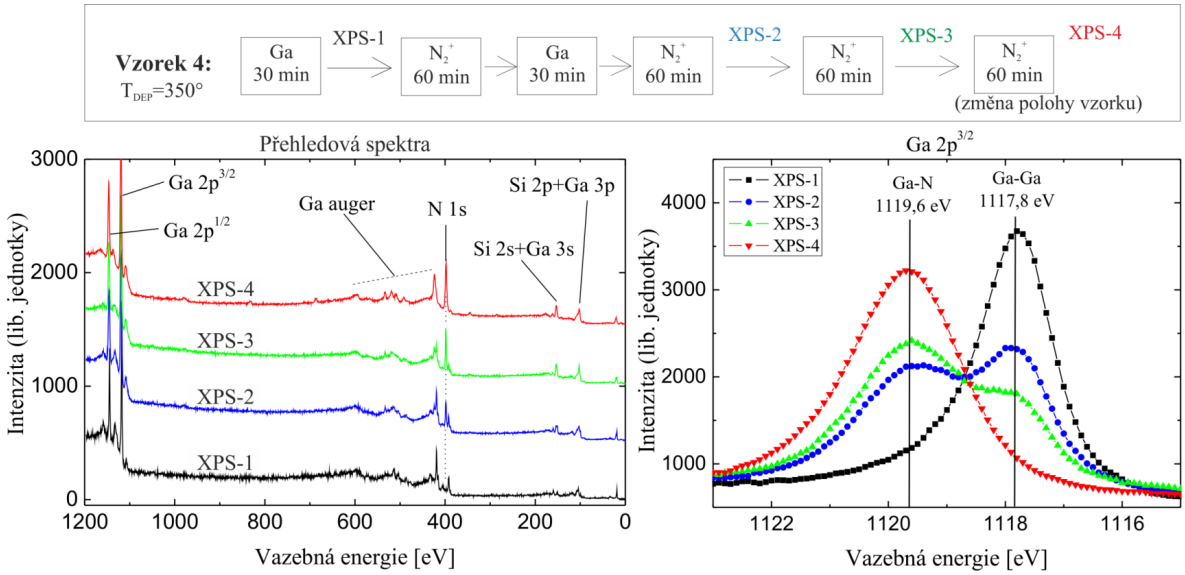
GaN bylo nejprve deponováno na **Vzorek 4** pulsní metodou, tj. opakovanou postnitridací. Byla zvolena stejná depoziční teplota substrátu jako při depozici Ga na **Vzorek 2**, tedy 350 °C. Nejprve byla dvakrát opakována 30-minutová depozice gallia (20 ML/hod) s následnou 60-minutovou nitridací. XPS měření ale ukázalo, že velké množství gallia zůstalo neznitridováno. Po dalších 60 minutách nitridace byl dle XPS podíl Ga–Ga vazeb stále vysoký. Pravděpodobně byla špatně nastavena poloha manipulátoru se vzorkem a na místo s uhlíkovými maskami, které bylo měřené XPS, dopadal při nitridaci pouze okraj dusíkového iontového svazku. Tato chyba byla způsobena nepředvídatelným chováním manipulátoru v depoziční komoře a chybnými údaji poskytovanými Faradayovou sondou při detekci iontového svazku, pomocí níž se před depozicí zjišťuje správná poloha vzorku. Po



Obrázek 6.4: Schéma UHV depozičí komory, k níž je připojena Ga efúzní cela a iontové dělo, jehož jednotlivé části jsou v obrázku označeny.

změně polohy manipulátoru se vzorkem byla provedena opět 60-minutová nitridace a poté již XPS měření ukázalo 100% podíl Ga–N vazby. Jednotlivé kroky při depozici GaN na **Vzorek 4** jsou shrnuty v obrázku 6.5 spolu s výsledky kontrolních in-situ měření XPS. Přehledové spektrum ukazuje zvětšování dusíkového píku N 1s postupnou nitridací gallia a tvorbou GaN. Ve spektru jsou dobře patrné především píky odpovídající galliu. Detail vývoje galliového píku Ga $2p^{3/2}$ ukazuje graf vpravo na obrázku 6.5. Fitováním spekter v programu SDP v4.0 bylo zjištěno, že vazbě Ga-Ga odpovídá v provedených měřeních vazebná energie 1117,8 eV, vazbě Ga-N energie 1119,6 eV. Pík Ga $2p^{3/2}$ dokumentuje nitridaci kovového gallia, která nejprve probíhala pomalu, po opravě polohy manipulátoru se vzorkem však bylo gallium kompletně nitridováno.

Na obrázku 6.6 jsou snímky z elektronového mikroskopu, ukazující uhlíkové struktury na **Vzorku 4** po depozici. Křemíkový substrát je pokryt malými krystalky, zatímco v okolí struktur při depozici narostly GaN krystalky o velikosti stovek nm. Tento výsledek je konzistentní s výsledkem depozice Ga na **Vzorek 2** za stejné teploty (viz obrázek 6.2). Projevila se zde selektivita nanášení gallia, které se na okrajích uhlíkových struktur shlukuje a při nitridaci tvoří větší krystalky GaN. Krystalky mají nepravidelný tvar. Důvodem je zřejmě nedostatečná první nitridace, po níž následovala druhá depozice gallia. Na snímku 6.6c lze pozorovat vliv velikosti uhlíkových struktur. U kratších uhlíkových pruhů se zformuje pouze jeden velký krystal GaN, u delších je jich většinou více, protože větší plocha struktury poskytuje více gallia pro tvorbu klastrů na jejím okraji. SEM snímky také ukazují, že ostrůvkovitá vrstva malých GaN krystalků pokrývající substrát nedosahuje okraje uhlíkových struktur, protože gallium z těchto oblastí také migruje



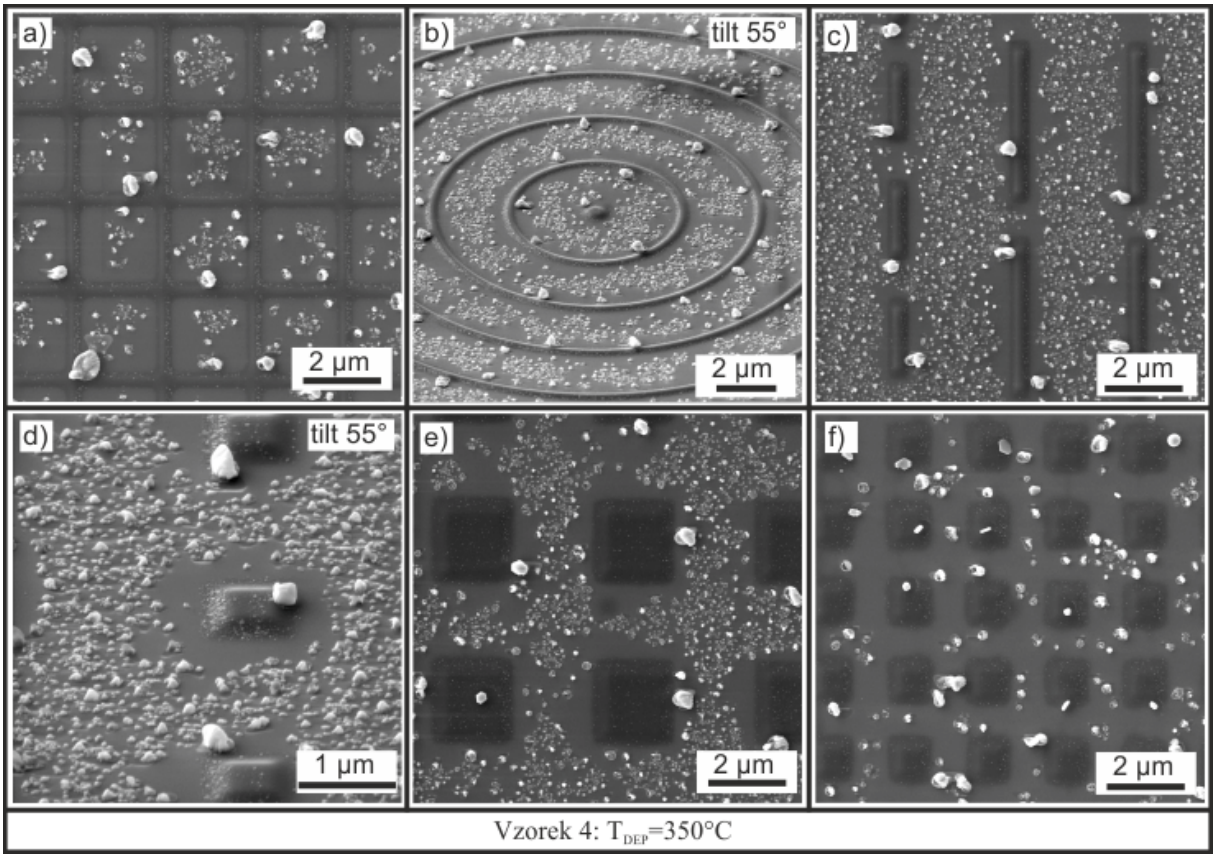
Obrázek 6.5: Postup při depozici GaN na **Vzorek 4** metodou opakované postnitridace gallia a výsledky kontrolních XPS měření. Jsou uvedena přehledová spektra a detail vývoje píku Ga $2p^{3/2}$.

směrem k okrajům struktur, migruje podél nich a podílí se na tvorbě velkých klastrů. Z tohoto pohledu je zajímavé srovnání výsledků pro čtvercové plošky uhlíku s různými velikostmi a vzdálenostmi. Snímky 6.6d–e ukazují čtverce o ploše 1 a 4 μm^2 s mezerami 2 μm. Mezi uhlíkovými ploškami je patrná nanokrystalická vrstva GaN, kdežto na obrázku 6.6f, kde jsou mezi uhlíkovými čtverci o ploše 1 μm^2 mezery pouze 1 μm žádná takováto vrstva není. Mezi těmito ploškami a na jejích okrajích rostou větší či menší jednotlivé krystalky GaN. Důvodem je menší vzdálenost mezi uhlíkovými ploškami. Kromě gallia deponovaného na povrch uhlíkových struktur totiž k tvorbě velkých Ga shluků přispívá také gallium z bezprostředního okolí struktur. To je dobře patrné např. na snímku 6.6d, kde je okolí uhlíkových plošek "vyčištěno" od gallia a není tedy pokryté GaN ostrůvkovitou vrstvou. Pokud jsou tedy uhlíkové struktury dostatečně blízko u sebe, pak mezi nimi nejsou místa, kde by se tvořila GaN vrstva.

SEM snímky **Vzorku 4** také odhalily, že i samotné uhlíkové struktury jsou více či méně pokryté velice malými GaN krystalky. Z výsledků depozice Ga na **Vzorek 2** plyne, že na strukturách žádné Ga neulpívá. Je ale možné, že jsou rovněž pokryty velmi tenkou vrstvou Ga (zlomky jedné monovrstvy). To je podpořeno skutečností, že tyto malé krystalky se převážně vyskytují na jedné straně struktur. Osa efúzní cely totiž s rovinou vzorků při depozici svírá úhel 55°, gallium tak dopadá na povrch pod úhlem a odvrácená strana je uhlíkovými strukturami stíněna. Ojediněle na uhlíkových strukturách rostou i větší GaN krystalky.

Za depozičních podmínek použitých u **Vzorku 4** lze tedy velikostí, tvarem a vzdáleností struktur kontrolovat způsob růstu GaN na substrátu i tvorbu a velikost GaN krystalků v okolí struktur. Je zde dosaženo určité selektivity růstu, ale GaN částečně pokrývá také uhlíkové masky.

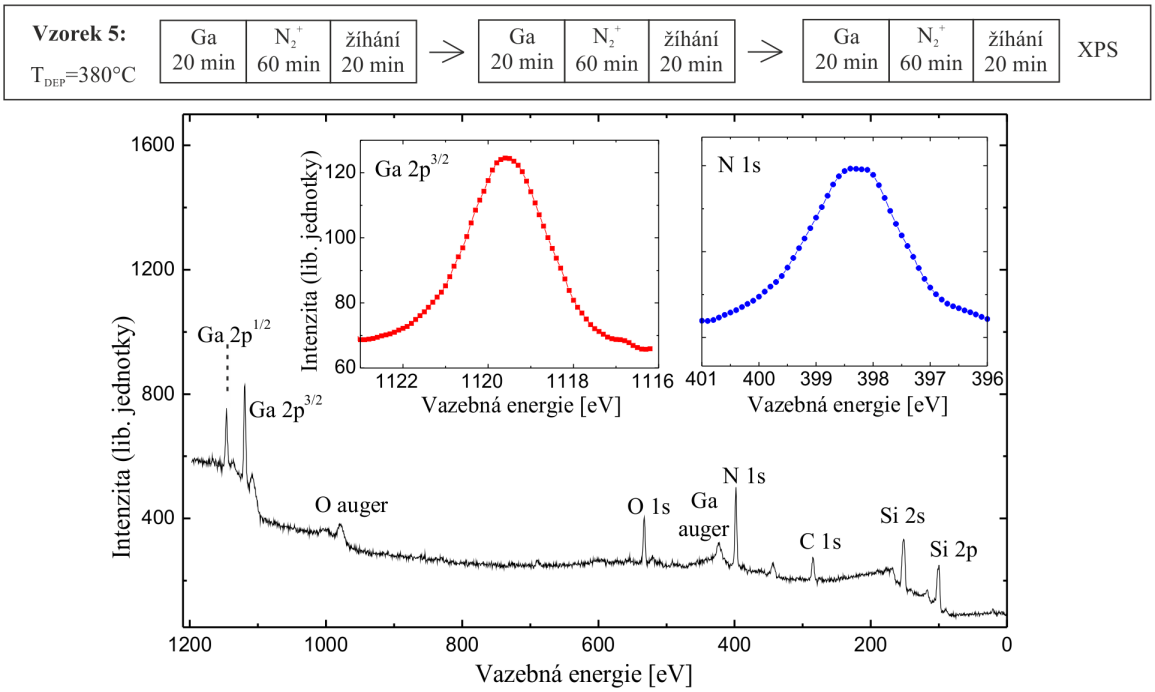
Pulsní metoda byla použita také při depozici GaN na **Vzorek 5**. Teplota substrátu při depozici byla zvýšena na $T_{DEP} = 380°C$. Vyšší teplota byla zvolena ve snaze zamezit



Obrázek 6.6: SEM snímky uhlíkových struktur na Vzorku 4 po pulsní depozici GaN za teploty 350 °C. a) mřížka, b) mezikruží, c) pruhy různé délky, d)–f) čtvercové plošky různých velikostí a vzdáleností.

tvorbě GaN na uhlíkových strukturách. Zvýší se tak povrchová difúze gallia, které by pak nemuselo tolik ulpívat na strukturách a při nitridaci tvořit GaN krystalky. Zároveň by mělo gallium desorbovat z křemíkového i uhlíkového povrchu, ne však natolik, aby to zamezovalo růstu větších Ga shluků pro následnou nitridaci, jako tomu bylo u **Vzorku 3** při depozici gallia za teploty 400 °C.

Nanesení gallia a jeho následná nitridace byla tentokrát zopakována třikrát. Protože během experimentu nebylo v provozu zařízení pro měření XPS, nemohla být průběžně kontrolována míra nitridace gallia na **Vzorku 5**. Gallium bylo v každém ze tří kroků deponováno pouze 20 minut (tok byl opět 20 ML/hod), protože méně objemné Ga ostrůvky lze snadněji nitridovat. Následovala 60-minutová nitridace dusíkovým iontovým svazkem a poté byl vzorek vždy 20 minut jen žíhán na stejné teplotě, aby případné neznitridované gallium desorbovalo z povrchu. Celý postup je shrnut ve schématu na obrázku 6.7, který rovněž ukazuje XPS měření **Vzorku 5** po depozici, provedené dodatečně, přičemž vzorek byl mezitím vystaven atmosféře. Přehledové spektrum ukazuje výrazné píky gallia a dusíku, které jsou v detailu zobrazeny ve vložených grafech. Vazebná energie píku Ga $2p^{3/2}$ (1119,6 eV) a také dusíkový pík N 1s prokazují vrstvu GaN bez kovového gallia. Ve spektru jsou dále patrné křemíkové píky Si 2s a Si 2p odpovídající substrátu, uhlíkový pík C 1s, který může mít původ v uhlíkových strukturách či povrchové kontaminaci, a kys-

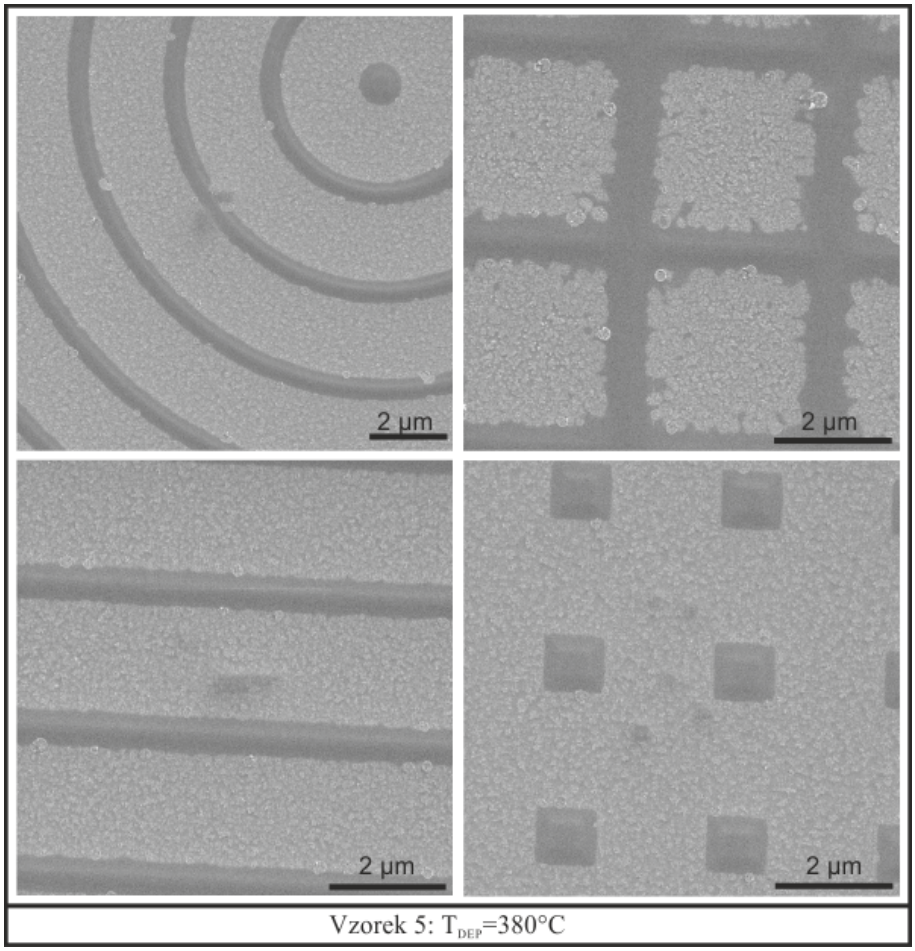


Obrázek 6.7: Postup při depozici GaN na **Vzorek 5** metodou opakované postnitridace gallia a výsledky XPS měření. V přehledovém spektru jsou vloženy detaily píků Ga $2p^{3/2}$ a N 1s.

líkový pík O 1s, ukazující na přítomnost nativního oxidu na povrchu substrátu nebo na kyslíkové nečistoty na povrchu GaN a uhlíkových struktur.

Obrázek 6.8 ukazuje SEM snímky struktur na **Vzorku 5** po depozici GaN. Substrát je pokryt vrstvou GaN, která je, vzhledem k přítomnosti píků křemíku v XPS spektru, zřejmě velice tenká a ostrůvkovitá, má tedy nanokrystalický charakter. Na okrajích struktur jsou slabě viditelné kulaté útvary, které naznačují, že při depozici Ga (před nitridací) se na okrajích struktur opět tvoří shluky, které jsou však menší než ve všech předchozích případech. Ačkoli bylo cílem pulsní depozice GaN na **Vzorek 5** omezení růstu GaN na substrátu a uhlíkových maskách za současného získání velkých GaN krystalků selektivně rostoucích na okrajích uhlíkových struktur, výsledek je poněkud odlišný. Substrát je pokryt vrstvou GaN a velké krystalky se netvoří, nicméně na uhlíkových maskách nejsou patrné žádné známky růstu GaN. V tomto ohledu se tedy povedlo dosáhnout selektivního růstu GaN, kdy GaN vrstva roste pouze v oblastech nepokrytých uhlíkovou maskou. Důvod rozdílu mezi výsledky obou pulsních depozic se nepodařilo uspokojivě vysvětlit. Je možné, že teplota substrátu byla ve skutečnosti jiná než 380 °C. Vezmeme-li v úvahu odhadnutou chybu nastavené teploty, mohla dosahovat až 410 °C, tj. více než při depozici gallia na **Vzorek 3**. Pak by gallium desorbovalo z povrchu a netvořilo žádné větší ostrůvky, a na povrchu substrátu by zůstávala jen velice tenká vrstva Ga, z níž by se nitridací tvořila tenká vrstva GaN.

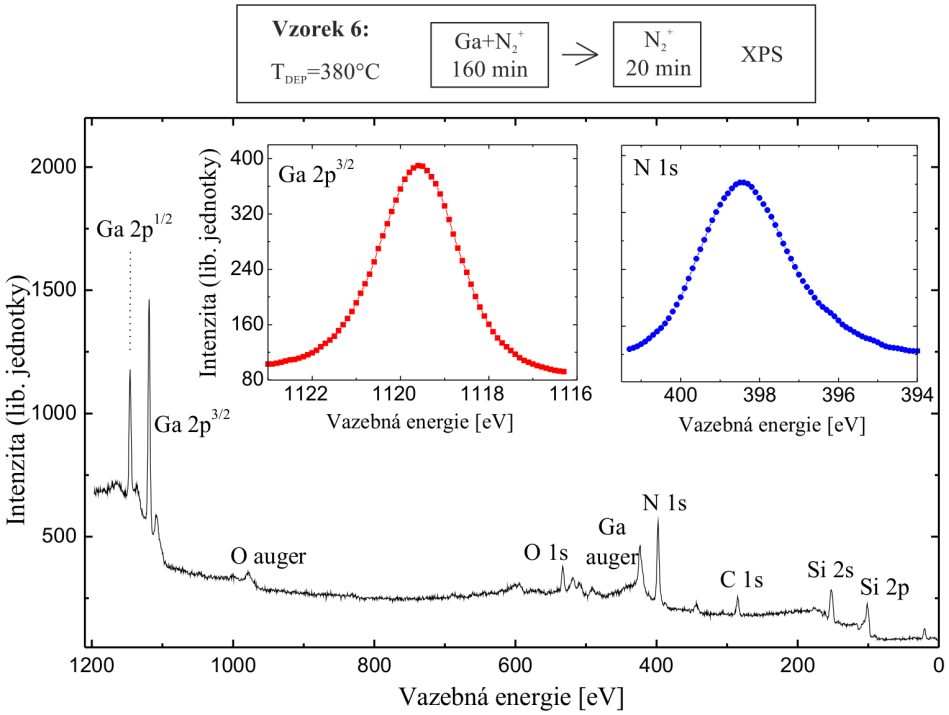
Depozice GaN na další vzorek, **Vzorek 6**, již byla provedena přímým nanášením GaN za současného působení obou svazků. U **Vzorku 5** byl úspěšně potlačen růst GaN na uhlíkových maskách, proto byla opět zvolena teplota substrátu 380 °C. Tok gallia byl stejně jako ve všech jiných experimentech 20 ML/hod. Depozice trvala 160 minut.



Obrázek 6.8: SEM snímky uhlíkových struktur na **Vzorku 5** po pulsní depozici GaN za teploty 380 °C.

Bohužel v průběhu depozice došlo k výpadku svazku iontů dusíku a přibližně 20 minut na substrát dopadalo jen gallium. Proto byl **Vzorek 6** po skončení 160-minutové depozice ještě dalších 20 minut vystaven působení dusíkového iontového svazku, aby bylo případné nadbytečné gallium znitridováno.

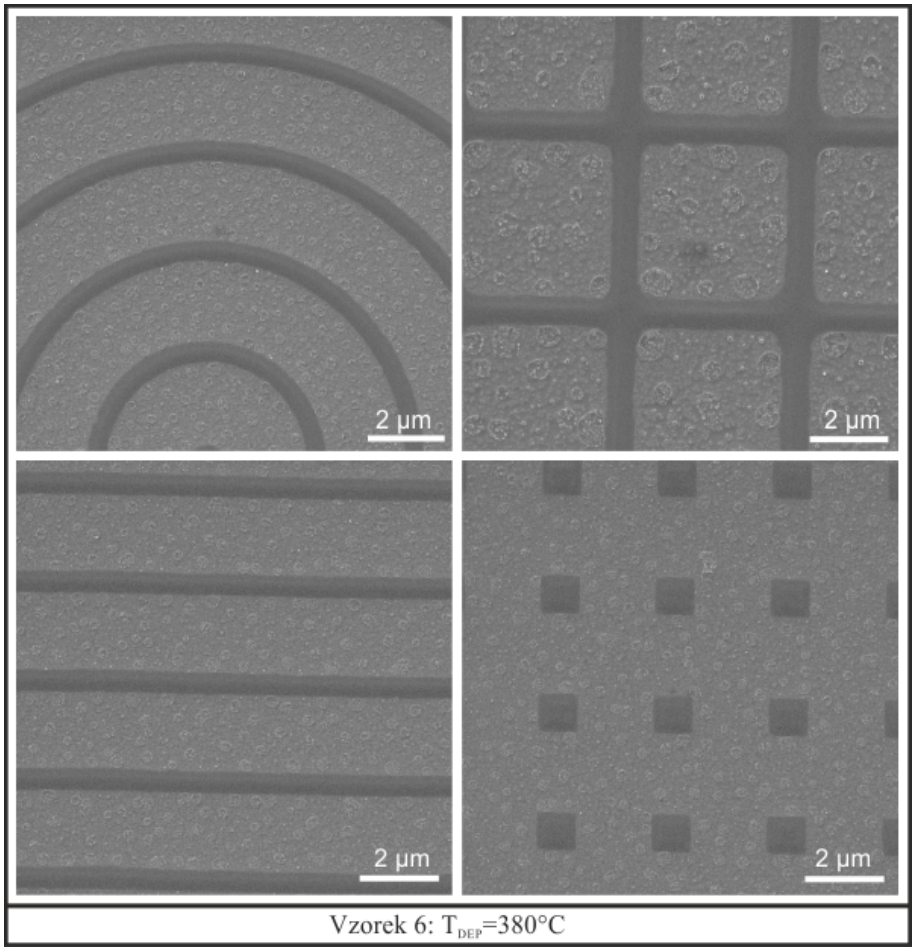
Obrázek 6.9 opět ukazuje postup a výsledky XPS měření **Vzorku 6**. Píky křemíku v přehledovém spektru jsou menší než u Vzorku 5, což svědčí o větším pokrytí substrátu GaN vrstvou. Kyslíkový pík je ve spektru přesto, že vzorek byl po pyrolýze celou dobu v UHV, což ukazuje na možnou tvorbu nativního oxidu na substrátu již v průběhu litografického procesu nebo na povrchovou kontaminaci kyslíkem pocházejícím ze zbytkových plynů v UHV aparatuře. Uhlíkový pík může mít opět původ jak v uhlíkových maskách tak v povrchové kontamnaci. Píky gallia Ga $2p^{3/2}$ a dusíku N 1s, zobrazené ve vložených grafech, odpovídají GaN. Jednoduchý galliový pík o vazebné energii 1119,6 eV znamená, že veškeré gallium na povrchu vzorku je vázáno v GaN. Dusíkový pík N 1s je protažen do nižších vazebných energií. Fitováním v programu SDP v4.0 byly získány dva píky. Hlavní pík s vazebnou energií 398,5 eV náleží vazbě Ga-N. Malý pík s vazebnou energií 396,3 eV se nepodařilo uspokojivě vysvětlit, protože neodpovídá ani vazbě Si-N ani C-N, které mají větší vazebnou energii než Ga-N. Mohlo by se ale jednat o povrchovou vazbu atomů dusíku a kyslíku v některém z oxinitridů.



Obrázek 6.9: Postup při depozici GaN na **Vzorek 6** a výsledky XPS měření. V přehledovém spektru jsou vloženy detaily píků Ga $2p^{3/2}$ a N 1s.

SEM snímky struktur na **Vzorku 6** po depozici na obrázku 6.10 ukazují nanokrystalickou tenkou vrstvu GaN na substrátu, a uhlíkové struktury, na nichž není viditelná žádná vrstva ani jednotlivé krystalky. I při přímé depozici GaN tedy gallium dostatečně rychle difunduje z uhlíkových struktur na křemíkový substrát, kde se však již neshlukuje do větších klastrů, ale reaguje s dopadajícím dusíkem za vzniku GaN. Vzhled vrstvy je ovlivněn zmíněným výpadkem dusíkového svazku v průběhu depozice. Během tohoto výpadku bylo na substrát nanášeno pouze gallium a na vrstvě jsou patrné pozůstatky kruhových ostrůvků, do nichž se gallium shlukovalo. Tentokrát se ale galliové ostrůvky tvořily nejen při okrajích uhlíkových struktur, ale na celém substrátu. Tyto ostrůvky byly v dalším průběhu depozice z části nitridovány a přebytečné gallium desorbovalo z povrchu. Lze tedy předpokládat, že pokud by k výpadku nedošlo, nevyskytovaly by se ani v okolí struktur žádné zvláštní útvary. Až na tuto skutečnost je výsledek depozice na **Vzorek 6** velmi podobný pulsní depozici za stejné teploty na **Vzorek 5**.

Výsledky měření **Vzorku 6** ukázaly, že také přímá depozice GaN na substráty s uhlíkovými maskami vede k selektivnímu růstu. GaN souvislá nanokrystalická vrstva roste pouze v místech mimo masku. To je důležitý poznatek, protože se jedná o první demonstraci přímého selektivního růstu GaN vrstvy metodou MBE s využitím masek z pyrolyzovaného rezistu.



Obrázek 6.10: SEM snímky uhlíkových struktur na **Vzorku 6** po přímé depozici GaN za teploty 380 °C.

7. Shrnutí experimentů

Cílem experimentální části této práce bylo vyvinout v laboratoři ÚFI postup pro tvorbu uhlíkových masek pyrolýzou rezistu na křemíkových substrátech, na takto upravené substráty nanášet GaN a ověřit možnost použití této metody pro selektivní růst GaN. Pro nanášení GaN je používána méně obvyklá varianta metody MBE, kdy gallium nanášené klasickou efúzní celou reaguje s nízkoenergiovými ionty dusíku, jejichž svazek je vytvářen a zaměřován na substrát iontovým dělem.

Uhlíkové masky byly připraveny strukturováním rezistu elektronovou litografií a následnou pyrolýzou, kdy byly vzorky zahřívány průchodem proudu na vysokou teplotu v UHV prostředí. Bylo zjištěno, že pozitivní elektronový rezist PMMA, který je v laboratořích ÚFI běžně používán, není k přípravě masek vhodný, protože se i v inertním prostředí při pyrolýze zcela rozkládá a netvoří uhlíkovou vrstvu. Uhlíkové masky byly tedy připravovány pyrolýzou struktur z negativního fotorezistu SU-8, u něhož byla ale optimalizace litografie i pyrolýzy náročnější, protože v našich laboratořích dosud prakticky nebyl používán. Metodou dvoufázové pyrolýzy bylo eliminováno termální vyleptávání děr do křemíkového substrátu, související s uhlíkovou kontaminací povrchu substrátu mimo masky.

Na substráty s uhlíkovými maskami bylo nejprve deponováno za různých teplot samotné gallium. Výsledky ukázaly, že gallium má na uhlíku výrazně větší difúzní délku než na substrátu. Při teplotě substrátu 300 °C jsou uhlíkové struktury i substrát souvisle pokryty velice malými Ga ostrůvky, zatímco na rovinné uhlíkové ploše se řídce tvoří velké ostrůvky. Zvýšení teploty substrátu při depozici na 350 °C vede k rychlé povrchové difúzi gallia také na uhlíkových strukturách a podél nich, a k tvorbě velkých ostrůvků na rozhraní struktura/substrát. Při depoziční teplotě 400 °C gallium silně desorbuje ze substrátu a Ga ostrůvky se tvoří pouze na okrajích uhlíkových struktur. Výsledek experimentu je ovlivněn také velikostí vytvářených struktur. Při depozicích gallia na substráty s maskami tedy bylo dosaženo selektivního nanášení gallia, kde teplotou substrátu při depozici a typem uhlíkové masky lze řídit výsledek depozice. Tyto poznatky jsou důležité pro nanášení GaN metodou pulsní depozice (opakované postnitridace gallia), jsou ale zajímavé i samy o sobě.

GaN bylo nanášeno metodou pulsní depozice za teploty 350 °C. Substrát je pokryt ostrůvkovitou GaN vrstvou, kdežto na okrajích uhlíkových struktur se tvoří velké GaN krystalky. Gallium se ze struktur a jejich okolí shlukuje do větších ostrůvků než na substrátu a při nitridaci utváří GaN krystalek. Tento výsledek je konzistentní s výsledkem depozice Ga za stejné teploty. Malé GaN krystalky se nicméně tvoří také na uhlíkové masce. Tato pulsní depozice tedy vedla k selektivnímu růstu velkých GaN krystalků v místech definovaných uhlíkovými strukturami.

Při pulsní depozici za teploty 380 °C se již netvoří velké krystalky, ale substrát je pokryt souvislou nanokrystalickou vrstvou. Na uhlíkových maskách při této teplotě GaN neroste. Bylo tedy opět dosaženo selektivity růstu GaN, ale tentokrát má selektivita jiný charakter. Stejného růstu GaN vrstvy v oblastech mimo uhlíkovou masku bylo dosaženo také přímou depozicí GaN za teploty 380 °C, což je technologicky výhodnější způsob nanášení GaN vrstvy než pulsní depozice. Takováto selektivita růstu se využívá např. při epitaxním laterálním přerůstání GaN.

Experimenty ukázaly, že v podmínkách naší laboratoře je možné pyrolýzou rezistu vytvářet uhlíkové masky a používat je k selektivnímu nanášení GaN, případně jiných vrstev, metodou MBE.

Závěr

Předkládaná diplomová práce se zabývá spojením dvou moderních materiálů, nitridu gallia a uhlíku připraveného pyrolýzou rezistu. GaN je intenzivně zkoumaný polovodič v současnosti již s velkým komerčním využitím a s potenciálem dalšího rozvoje v oblasti polovodičové techniky. Výzkum je zaměřen především na nanášení kvalitních tenkých vrstev GaN a snižování množství defektů v těchto vrstvách. Důležitou roli přitom často hraje selektivní nanášení GaN. V této práci je popsána tvorba jednoduchých masek z odolného amorfního uhlíku a jejich možné využití pro selektivní růst GaN metodou MBE s asistovaným svazkem nízkoenergiových iontů.

Teoretická část se věnuje především GaN. V prvních dvou kapitolách jsou popsány vlastnosti tenkých vrstev tohoto materiálu, nejdůležitější metody jejich přípravy a způsoby snižování množství defektů v GaN vrstvách. Ve třetí kapitole jsou popsány vlastnosti, příprava a využití pyrolyzovaného rezistu, jedné z amorfních modifikací uhlíku.

Při experimentech v rámci této diplomové práce byl nejprve optimalizován postup pro tvorbu uhlíkových masek pyrolýzou rezistu na křemíkovém substrátu. Jako vhodný se pro přípravu masek ukázal negativní fotorezist SU-8. Vrstvy SU-8 na křemíku byly strukturovány elektronovou litografií a pyrolýzou v UHV prostředí byly struktury přeměněny na amorfní uhlík. Problémy s degradací povrchu substrátu při pyrolýze se povedlo eliminovat dvoufázovou pyrolýzou.

Na vzorky s maskami bylo deponováno gallium i GaN. Výsledky ukazují, že gallium má na povrchu amorfního uhlíku velkou difúzní délku a má tendenci tvořit velké ostrůvky v místech styku struktur a substrátu, zatímco uhlíkové struktury a jejich okolí zůstávají nepokryté galliem. Vhodným tvarem struktur a teplotou substrátu při depozici lze tedy dosáhnout selektivního růstu velkých Ga ostrůvků. Toho bylo využito při pulsní depozici GaN, kdy bylo gallium opakovaně nanášeno a poté nitridováno svazkem dusíkových iontů o nízkých energiích. Byly tak vytvořeny velké GaN krystalky na okrajích uhlíkových struktur, zatímco substrát je pokryt ostrůvkovitou vrstvou GaN. Negativním jevem zde byl růst GaN také na uhlíkových strukturách. Bylo ukázáno, že zvýšení depoziční teploty vede při pulsní i přímé depozici GaN k růstu souvislé GaN vrstvy na substrátu, zatímco uhlíkové masky zůstávají nepokryté. To znamená, že se povedlo naplnit hlavní cíl práce, dosažení selektivního růstu GaN pomocí připravených masek z pyrolyzovaného rezistu.

Celý postup lze dále optimalizovat. Použitý negativní rezist neumožňoval tvorbu masek zcela libovolných rozměrů a tvarů a bylo by také zajímavé vytvářet masky z pozitivního rezistu, vhodného k pyrolýze, který by umožňoval tvorbu uhlíkových masek opačného charakteru, než u používaného negativního rezistu. Pak by se především v oblasti pulsní depozice otevřely nové možnosti z hlediska růstu velkých samostatných GaN krystalků—nanodrátů. U přímého selektivního nanášení GaN vrstev na substrátech s maskou by bylo vhodné nechat vrstvu přerůstat přes masku a ověřit možnost použití pro metodu ELOG.

Téma pro svou diplomovou jsem si do značné míry zvolil sám na základě experimentální činnosti v předchozím studiu. Spojení dvou zajímavých materiálů, s nimiž jsem se při předchozím studiu setkal, mě zaujalo a práce, kterou jsem si zvolil, mě bavila. Věřím, že případní zájemci na ÚFI či jinde mohou na tuto práci nejen navázat a dosáhnout rovněž zajímavých výsledků.

Literatura

[1] Pankove, J., Moustakas, T.: *Gallium Nitride (GaN) II.* Academic Press, San Diego (1999), ISBN 0-12-752166-6.

[2] Kirilyuk, V.: *Optical characterization of Gallium nitride.* Dissertation, University of Nijmegen, Nijmegen (2002), ISBN 90-9015603-8.

[3] Hadis, M.: *Handbook of Nitrides Semiconductors and Devices, Vol. 1: Material Properties, Physics and Growth.* Wiley-VCH, Weinheim (2008), ISBN 978-3-527-40837-5.

[4] Rumyantsev, S., Levinshtein, M., Shur, M.: *Basic GaN, AlN, and InN parameters.* In: Shur, M., Davis, R. (eds.): *GaN-Based Materials and Devices: Growth, Fabrication, Characterization and Performance.* World Scientific, Singapore (2004), ISBN 981-238-844-3.

[5] Sumiya, M., Fuke, S.: *Review of polarity determination and control in GaN.* MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **9**, 1 (2004).

[6] Vitanov, S.: *Simulation of high electron mobility transistors* [online]. Dissertation, TU Wien, Wien (2010), [cit. 27.6.2013], dostupné z: http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/vitanov/diss.html.

[7] Ma, L., et al.: *Comparison of Different GaN Etching Techniques.* CS MANTECH Conference, Vancouver (2006).

[8] Takahashi, K., Yoshikawa, A., Sandhu, A. (eds.): *Wide Bandgap Semiconductors.* Springer, Heidelberg (2007), ISBN 978-3-540-47234-6.

[9] Kukushkin, S., et al.: *Substrates for Epitaxy of Gallium Nitride: New Materials and Techniques.* Rev. Adv. Mater. Sci. **17** (2008) 1-32, ISSN 1605-8127.

[10] Zolper, J.: *How Something You've Never Heard Of Is Changing Your World* [online]. Článek na serveru techcrunch.com (2012), [cit. 27.6.2013], dostupné z: http://techcrunch.com/2012/08/12/how-something-youve-never-heard-of-is-changing-your-world/.

[11] Ehrentraut, D., Meissner, E., Bockowski, M. (eds.): *Technology of Gallium Nitride Crystal Growth.* Springer, Heidelberg (2010), ISBN 978-3-642-04828-9.

[12] Liu, L., Edgar, J.: *Substrates for gallium nitride epitaxy.* Materials Science and Engineering R **37** (2002) 61-127, ISSN 0927-796X.

[13] Tokunaga, H., et al.: *Performance of multiwafer reactor GaN MOCVD system.* J. Cryst. Growth **221** (2000) 616-621, ISSN 0022-0248.

[14] Nasser, N., et al.: *GaN Heteroepitaxial Growth Techniques.* J. Microwaves and Optoelectronics, **2** (2001) 22-31, ISSN 1516-7399.

[15] Maruska, H., Tietjen, J.: *The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN.* Appl. Phys. Lett. **15** (1969) 327-329, ISSN 0003-6951.

[16] Ruterana, P., Albrecht, M., Neugebauer, J. (eds.): *Nitride Semiconductors: Handbook on Materials and Devices*. Wiley-VCH, Weinheim (2003), ISBN 3-527-40387-6.

[17] Feng, Z. (ed.): *III-Nitride Semiconductor Materials*. Imperial College Press, London (2006), ISBN 1-86094-636-4.

[18] *Electron beam evaporator EFM3* [online]. Technická specifikace produktu firmy Omicron [cit. 4.5.2011], dostupné z http://www.omicron.de/en/products/efm-3-/instrument-concept

[19] Voborný, S.: *Optimalizace parametrů iontových zařízení a jejich aplikace pro depozici tenkých vrstev*. Dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2005).

[20] Marton, D.: *Film Deposition from Low energy Ion Beams*. In: Rabalais, J. (ed.): *Low Energy Ion surface interactions*. Wiley, Chichester (1994), ISBN 978-0471938910.

[21] Cao, X., et al.: *Influence of defects on electrical and optical characteristics of GaN/InGaN-based light-emitting diodes*. In: Ferguson, I., Narendran, N., DenBaars, S. (eds.): *Solid State Lightning II*. Proceedings of SPIE, **4776** (2002) 105-113, ISBN 9780819445438.

[22] Lee, H., et al.: *Polytypes in GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition on (0001) sapphire substrate*. J. Cryst. Growth **191** (1998) 621-626, ISSN 0022-0248.

[23] Jiang, Q., et al.: *1.4-kV AlGaN/GaN HEMTs on a GaN-on-SOI Platform*. IEEE Electr. Device L. **34** (2013) 357-359, ISSN 0741-3106.

[24] Sawaki, N., et al.: *Growth and properties of semi-polar GaN on a patterned silicon substrate*. J. Cryst. Growth **311** (2009) 2867-2874, ISSN 0022-0248.

[25] Burckel, D., et al.: *Litographically defined carbon growth templates for ELOG of GaN*. J. Crystal Growth **310** (2008) 3113-3116, ISSN 0022-0248.

[26] Kim, S., et al.: *Epitaxial lateral overgrowth of GaN on sapphire substrates using in-situ carbonized photoresist mask*. J. Crystal Growth **326** (2011) 200-204, ISSN 0022-0248.

[27] *GaN based nanorods for solid state lightning*. J. Appl. Phys. **111** (2012) 071101, ISSN 0021-8979.

[28] Choi, K., Arita, M., Arakawa, Y.: *Selective-area growth of thin GaN nanowires by MOCVD*. J. Crystal Growth **357** (2012) 58-61, ISSN 0022-0248.

[29] Li, S., et al.: *Dependence of N-polar GaN rod morphology on growth parameters during selective area growth by MOVPE*. J. Crystal Growth **364** (2013) 149-154, ISSN 0022-0248.

[30] Voborný, S.: *Optimalizace parametrů iontových zařízení a jejich aplikace pro depozici tenkých vrstev*. Dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2005).

[31] Mareš, P.: *Selektivní růst GaN na modifikovaný substrát metodou FIB*. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2012).

[32] Hulva, J.: *Selektivní růst GaN na SiN.* Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2012).

[33] Knotek, M.: *Depozice gallium-nitridových tenkých vrstev na křemíkové substráty strukturované elektronovou litografií.* Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2013).

[34] Zoski, C. (ed.): *Handbook of Electrochemistry.* Elsevier, Amsterdam (2007), ISBN 978-0-444-51958-0.

[35] Kim, J., et al.: *Elechtrochemical Studies of Carbon Films from Pyrolyzed Photoresist.* J. Electrochem. Soc. **145** (1998) 2314-2319, ISSN 0013-4651.

[36] Ranganathan, S., et al.: *Photoresist-Derived Carbon for Microelectromechanical Systems and Electrochemical Analysis.* J. Electrochem. Soc. **147** (2000) 277-282, ISSN 0013-4651.

[37] Lee, J., et al.: *An electrochemical impedance biosensor with aptamer-modified pyrolyzed carbon electrode for label-free protein detection.* Sensors and Actuators B **129** (2008) 327-379, ISSN 0925-4005.

[38] Kostecki, R., et al.: *Surface studies of carbon films from pyrolyzed photoresist.* Thin Solid Films **396** (2001) 36-43, ISSN 0040-6090.

[39] Ranganathan, S., McCreery, R.: *Electrochemical Performance of Carbon Films with Near-Atomic Flatness.* Anal. Chem. **73** (2001) 893-900, ISSN 0003-2700.

[40] Singh, A., et al.: *Pyrolysis of Negative Photoresists to Fabricate Carbon Structures for Microelectromechanical Systems and Electrochemical Applications.* J. Electrochem. Soc. **149** (2002) E78-E83, ISSN 0013-4651.

[41] Schreiber, M., et al.: *Transparent ultrathin conducting carbon films.* App. Surf. Sci. **256** (2010) 6186-6190, ISSN 0169-4332.

[42] Donner, S., et al.: *Fabrication of Optically Transparent Carbon Electrodes by the Pyrolysis of Photoresist Films: Approach to Single-Molecule Spectroelectrochemistry.* Anal. Chem. **78** (2006) 2816-2822, ISSN 0003-2700.

[43] Wang, C., Madou, M.: *From MEMS to NEMS with carbon.* Biosensors and Bioelectronics **20** (2005) 2181-2187, ISSN 0956-5663.

[44] McCreery, R.: *Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry.* Chem. Rev. **108** (2008) 2646-2687, ISSN 0009-2665.

[45] Teixidor, G., et al.: *Fabrication and characterization of three-dimensional carbon electrodes fot lithium-ion batteries.* J. Power Sources **183** (2008) 730-740, ISSN 0378-7753.

[46] Xu, H., et al.: *Carbon post-microarrays for glucose sensors.* Biosensors and Bioelectronics **23** (2008) 1637-1644, ISSN 0956-5663.

[47] Yim, C., et all.: *Carbon-Silicon Schottky Barrier Diodes*. Small **8** (2012) 1360-1364, ISSN 1613-6829.

[48] Novák, T.: *Rekonstrukce iontového děla a jeho aplikace pro tvorbu tenkých vrstev a nanostruktur*. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2011).

[49] Bartošík, M.: *Aplikace AFM/STM v oblasti nanotechnologií*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2003).

[50] Iwanowski, R., et al.: *XPS and XRD study of crystalline 3C-SiC grown by sublimation method*. J. Alloys and Compounds **286** (1999) 143-147, ISSN 0925-8388.

[51] Binner, J., Zhang, Y.: *Characterization of silicon carbide and silicon powders by XPS and zeta potential measurement*. J. Materials Science Let. **20** (2001) 123-126, ISSN 0261-8028.

[52] Nam, S., et al.: *XPS Analysis by Exclusion of a-Carbon Layer on Silicon Carbide Nanowires by a Gold Catalyst-Supported Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Method*. J. Nanoscience and Nanotechnology **10** (2010) 2741-2745, ISSN 1533-4880.

[53] Nguyen, C., Kim, D.: *Direct preparation of mesoporous carbon by pyrolysis of poly(acrylonitrile-b-methylmethacrylae) diblock copolymer*. J. Material Chemistry **21** (2011) 14226-14230, ISSN 0959-9428.