

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Tomas Drunga
ERBIO OKSIDO IR III GRUPĖS NITRIDŲ MIKROFABRIKAVIMAS TAIKANT
FOTOLITOGRAFIJĄ IR ĖSDINIMĄ

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų
studijų programa

Studentas

Tomas Drunga

Leista ginti

2019-05-24

Darbo vadovas

dr. Tomas Grinys

Instituto atstovas

prof. V. Tamošiūnas

Vilnius 2019

Turinys:

Įvadas.....	3
1. Darbo tikslas ir uždaviniai.....	3
2. Temos apžvalga	5
2.1 Erblio oksidas	5
2.2 III grupės nitridų šviestukai	6
2.3 Kontaktų iškaitinimas	8
2.4 Voltamperinė charakteristika.....	9
2.5 Fotolitografija	10
2.6 Sausas ėsdinimas	11
2.7 Cheminis ėsdinimas.....	12
3. Tyrimo metodika	14
4. Rezultatai ir jų aptarimas.....	16
4.1 Erblio oksido bandinių paviršiaus morfologija.....	16
4.2 Erblio oksido plokštumų paviršiaus energijos.....	18
4.3 Ėsdinimo kinetika	20
4.4 Ėsdinimo mechanizmo tyrimas	22
4.5 Erblio oksido dangų mikrofabrikavimas	27
4.6 III grupės nitridų šviestukų mikrofabrikavimas	28
4.7 Šviestukų kontaktų formavimas	29
4.8 Šviestukų charakterizavimas	31
Pagrindiniai rezultatai ir išvados	33
Literatūra	34
Summary.....	40

Ivadas

Retojo žemės metalo erbio oksidas pasižymi ypatingomis savybėmis, kurios gali pasitarnauti įvairiose puslaidininkinių technologijų srityse. Ši medžiaga žinoma dėl aukštos dielektrinės konstantos, plataus draustinės juostos tarpo, terminio stabilumo ir cheminio atsparumo [1], [2], [3], [4], [5]. Erbio oksidas gali būti epitaksiškai auginamas ant silicio pagrindo ir silpnai su juo reaguoja [6]. Be to, erbio oksido ir silicio sandūros pasižymi dideliu barjeru laidumo juostoje [1], [7]. Visos šios savybės yra tinkamos panaudoti erbio oksidą kaip didelės dielektrinės skvarbos (angl. high-k) dielektriką silicio prietaisų gamyboje [2], [8].

Dėl savo stabilumo erbio oksidas gali būti panaudotas ir kaip buferinis sluoksnis III grupės nitridams, pavyzdžiui, epitaksiniam GaN auginimui ant silicio pagrindo. Auginamo kristalinio galio nitrido orientaciją lemia Er_2O_3 orientacija [9]. Polinis c krypties GaN gali būti auginamas ant Er_2O_3 (111), o pusiau poliniai ir nepoliniai GaN sluoksniai yra linkę augti ant Er_2O_3 (110) orientacijos sluoksnių [10]. Erbio oksidas sumažina gardelių konstantų skirtumą tarp Si ir GaN, tačiau, dėl terminio plėtimosi koeficientų skirtumo, auginant storus GaN sluoksnius susiformuoja įtrūkimai. Šių įtrūkimų galima būtų išvengti auginant ant profiliuotų erbio oksido dangų. Tokiose struktūrose įtempimai sumažėja dėl elastingos relaksacijos struktūrų kraštuose [11].

Ypatingos erbio oksido savybės ir perspektyvios pritaikymo sritys veda prie poreikio ištirti jo mikrofabrikavimo galimybes. Fabrikavimas pigiausiai atliekamas taikant cheminį ėsdinimą. Iki šiol mokslinėje literatūroje nebuvo aprašyti tokio tipo tyrimai, todėl šiame darbe ištirtos ir pateiktos erbio oksido ėsdinimo sieros rūgštyje ir mikrofabrikavimo galimybės.

Antroje darbo dalyje pateiktas III grupės nitridų mikrofabrikavimo tyrimas formuojant šviestukų planarines struktūras. Šviestukų formavimui buvo panaudoti pigūs plastikiniai fotolitografijos šablonai, leidžiantys išbandyti įvairias šviestukų geometrijas ir jas optimizuoti. Pasitelkus fotolitografiją, sausą ėsdinimą ir metalų garinimą, mėlynas InGaN šviestukas buvo sėkmingai suformuotas ir vėliau charakterizuotas.

1. Darbo tikslas ir uždaviniai

Ištirti kristalinių erbio oksido ir III grupės nitridų sluoksnių profiliavimo dėsningumus taikant ėsdinimą ir fotolitografiją.

- Ištirti ir paaiškinti Er_2O_3 cheminio ėsdinimo mechanizmą.
- Suformuoti mikroninės eilės struktūras erbio oksido sluoksniuose.
- Suformuoti ir charakterizuoti šviestukus III grupės nitridų sluoksniuose.

2. Temos apžvalga

2.1 Erbio oksidas

Retojo žemės metalo erbio oksido savybės naudingos įvairiose srityse. Aukštas terminis stabilumas ir cheminis atsparumas tinka antikoroziųjų sluoksnių ant plieno formavimui. Stipri fotoluminescencija kambario temperatūroje naudojama skaidulinių optinių stiprintuvų ir integruotų optoelektroninių grandynų gamybai [12]. Didelis lūžio rodiklio tarp erbio oksido ir silicio skirtumas tinka Bragg'o veidrodžių optoelektroniniuose prietaisuose gamybai [13].

Elektronikos taikymams ši medžiaga paranki dėl plataus draustinių energijų juostos tarpo (~5.6 eV) ir aukštos dielektrinės skvarbos ($\epsilon \sim 14$), kuri apie 4 kartus viršija SiO_2 ($\epsilon \sim 3.9$) [14]. Nuolatos mažėjant silicio tranzistorių matmenims integruojuose grandynuose SiO_2 sklendės tapo nebetinkamos dėl didelių praleidžiamų nuotėkio srovių, todėl erbio oksidas susilaukė dėmesio kaip nauja medžiaga sklendėms. Užaugintas ant silicio padėklų, Er_2O_3 silpnai su juo reaguoja ir išlieka stabilus net iki 900°C . Būdamas vienas iš stabiliausių retųjų žemės metalų oksidų, jis patraukė mokslininkų dėmesį dar 1976 metais [6], [15].

Mokslinėse publikacijose aprašyti įvairūs metodai erbio oksido sluoksniams auginti. Metalo organikos nusodinimo iš garų fazės metodu (angl. trump. MOCVD) pavyksta užauginti polikristalinius sluoksnius ant Si pagrindo [14] bei kristalinius sluoksnius ant GaN [16]. Molekulinio pluošto epitaksijos metodu (angl. trump. MBE) gaunami aukštos kokybės kristaliniai [15] arba amorfiniai [1] sluoksniai ant silicio. Taip pat pasiūlyti įvairūs dulkinimo metodai [3], [17], [18], garinimo elektronų pluoštu [19] metodai ant silicio ir kitų medžiagų. Erbio oksido kristalinė gardelė kubinė, o gardelės konstanta maždaug dvigubai didesnė už Si, todėl įmanomas epitaksinis Er_2O_3 auginimas ant Si pagrindo.

Prietaisų gamybai reikalingas erbio oksido mikrofabrikavimo būdas, leidžiantis pigiai ir paprastai išsėdinti plonus kristalinius sluoksnius ir suformuoti norimas struktūras. Mokslinėje literatūroje nėra pateikti detalūs tyrimai šioje tematikoje. Yra žinoma tik tai, kad kambario temperatūroje erbio oksido nepaveikia įprasti šėdikliai, naudojami puslaidininkinių technologijoje (KOH, HF, HCl, Piranha), o pakaitinus iki 70°C temperatūros šėdinimas vyksta HCl, H_2SO_4 ir KOH tirpaluose. Taikant sausą šėdinimą, $\text{C}_4\text{F}_8:\text{SF}_6$ nešdina erbio oksido, Cl_2 plazma šėdina, tačiau nepašalina jo nuo paviršiaus, o kontroliuojamas šėdinimas pasiekiamas bombarduojant erbio oksidą

Ar⁺ jonais [20]. Tačiau mikrofabrikavimui atlikti pigesnė ir paprastesnė alternatyva būtų cheminis ėsdinimas rūgštyse ar šarmuose.

Erbio oksido pritaikymui elektronikoje dėmesys buvo skirtas tiriant atkaitinimo temperatūros įtaką sluoksnių morfologijai ir MDP (metalas-dielektrikas-puslaidininkis) struktūrų nuotėkio srovėms [1], [8], [19], skirtingų atkaitinimo metodų įtaką bei nuotėkio srovių mechanizmus erbio oksido MDP struktūrose [17]. Nagrinėti skirtingi auginimo metodai ir jų parametrų ryšys su sluoksnių kokybe [18], [19], [21]. Viena pagrindinių problemų šiuo metu yra erbio oksido dielektrinės skvarbos kritimas aukštuose dažniuose, kol kas trukdantis panaudoti šią medžiagą mikroelektronikoje [18].

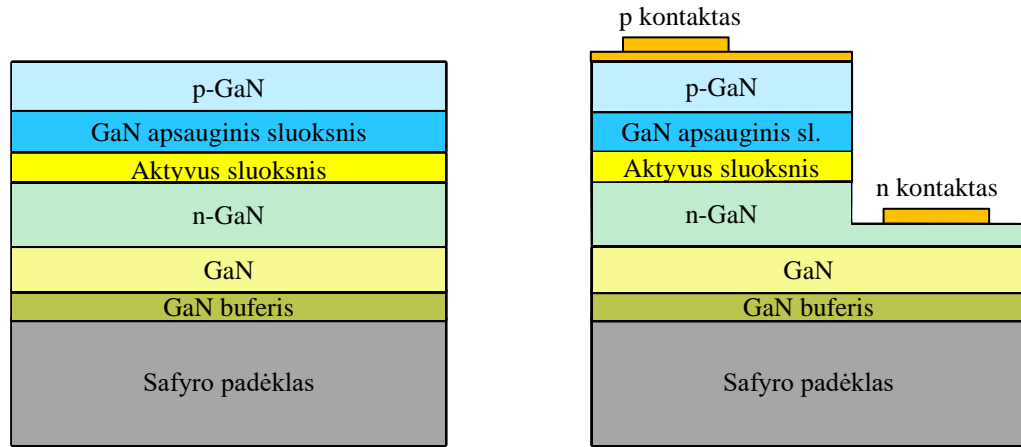
2.2 III grupės nitridų šviestukai

III grupės nitridų šeimai priklauso galio, indžio ir aliuminio nitridai, kuriems būdinga heksagoninė kristalinė struktūra ir tiesioginis draustinis tarpas, siekiantis nuo 0.7 eV (InN) iki 6.2 eV (AlN) kambario temperatūroje. Platus draustinio tarpo intervalas talpina visą matomą sritį ir dalį ultravioletinės bei infraraudonosios srities, todėl šios medžiagos populiarios optoelektronikoje [22]. Puslaidininkis galio nitridas, kurio draustinis tarpas 3.4 eV, pasižymi dideliu cheminiu atsparumu ir terminiu stabilumu [23], dideliu elektronų judriu ir aukštu pramušimo lauku. Šios savybės lėmė galio nitrido populiarumą ir aukšto dažnio galios elektronikoje [24].

Nitridiniai šviestukai taikomi įvairiose srityse: baltuose, žaliuose, mėlynuose ir ultravioletiniuose šviesos šaltiniuose [22], [25], skystųjų kristalų ekranuose, šviesoforuose, spalvotuose ekranuose [22], [23], žibintuvėliuose, automobilių apšvietime, televizoriuose, lėktuvų išorėje ir viduje, mobiliuose telefonuose, didelių matmenų ekranuose, fotolitografijoje, medicinos diagnostikoje ir kitur [11], [23], [24]. Tokie šviestukai yra kompaktiški, efektyvūs ir ilgai tarnaujantys.

Šiuo metu populiariausia šviestukų galio nitrido pagrindu gaminimo technologija yra planarinė. Šioje technologijoje elementai formuojami auginant ir fabrikuojant medžiagos sluoksnius ant padėklų. Pagrindinis tokios technologijos privalumas – galimybė vienu metu fabrikuoti daugybę įvairių matmenų elementų.

Gamybai dažniausiai naudojami pigūs (0001) arba, kitaip vadinami, c kristalografinės krypties safyro padėklai. Ant jų MOCVD metodu auginami kristaliniai epitaksiniai sluoksniai. Įprastas gamybos procesas gana detalai aprašytas [23]. Šviestukų gamybai skirtų MOCVD užaugintų bandinių struktūra pavaizduota 1 pav. kairėje.



1 pav. MOCVD metodu užaugintas bandinys šviestuko gamybai kairėje ir sufabrikuotas šviestukas dešinėje. Adaptuota iš [23]

Pirmiausia ant safyro padėklo žemoje 525°C temperatūroje auginamas plonas 30 nm polikristalinis buferinis GaN sluoksnis, reikalingas įtempių sumažinimui dėl kristalinių gardelių konstantų neatitikimo. Tada auginamas storas 1 μm kristalinis sluoksnis aukštoje 1020°C temperatūroje. Naudojant tūrinius GaN padėklus šių paruošiamųjų žingsnių būtų galima išvengti, tačiau kol kas didelė savikaina trukdo juos masiškai taikyti pramonėje. Ant kristalinio GaN sluoksnio jau auginama šviestuko struktūra. Pirmiausia nusodinamas n-tipo siliciu legiruotas 1 μm GaN sluoksnis 1020°C temperatūroje, skirtas elektronų injekcijai į aktyvų sluoksnį. Tada auginamas aktyvusis sluoksnis iš periodiškai pasikartojančių 3 nm storio InGaN kvantinių duobių 715°C temperatūroje ir 10 nm storio GaN barjerų 840°C temperatūroje. Šiame sluoksnyje vyksta elektroluminescencija, kai injektuotos skylės ir elektronai rekombinuoja kvantinėse duobėse išspinduliuodami fotonus. Vėliau 840°C temperatūroje ant aktyvaus sluoksnio užauginamas papildomas 30 nm GaN apsauginis sluoksnis, skirtas sustabdyti In garavimą iš kvantinių duobių. Galiausiai užauginamas 250 nm storio p-tipo magniu legiruotas GaN sluoksnis 727°C temperatūroje, skirtas skylių injekcijai.

Iš užaugintų bandinių fabrikuojami šviestukai. Pirmame etape struktūros kraštas išsodinamas iki n-tipo galio nitrido naudojant sausą ęsdinimą plazma. Dėl nepakankamo p-tipo GaN laidumo šiam kontaktui reikalingas srovės paskirstymo sluoksnis. Jis formuojamas garinant ploną Ni/Au (5 nm/5 nm) šviesai pusiau pralaidų sluoksnį ant p-tipo GaN. Tada ant šio sluoksnio garinamas 200 nm storio Au kontaktas, o ant n-tipo GaN – Ti/Al/Ni/Au (10 nm/200 nm/30 nm/100 nm) kontaktas. Galutinio sufabrikuoto šviestuko struktūrinė schema pavaizduota 1 pav. dešinėje.

Mokslinėje literatūroje pateikta daugybė minėto gamybos proceso variacijų ir tyrimų šioje srityje. Srovės paskirstymui ir šviestuko efektyvumui pagerinti galima suformuoti srovę blokuojantį sluoksnį po p-tipo kontaktu iš silicio dioksido [26]. Šviesos ištrūka pagerinama viršutinį GaN sluoksnį

anizotropiškai paėsdinus KOH šarme, taip suformuojant šiurkštų paviršių [27], [28], [29]. Dislokacijų tankis GaN sluoksniuose sumažinamas auginant ant profiliuoto safyro padėklo [30]. GaN ir Si elektronikos integracijai pasiūlytas šviestukų auginimas ant Si padėklų [31]. Ištirta neigiama sauso ėsdinimo jonais įtaka šviestukų charakteristikoms ir pasiūlytas metodas, kaip cheminiu ėsdinimu pašalinti defektuotą sluoksnį [32], [33], arba pilnai pakeisti sausą ėsdinimą cheminiu [34]. Pateikta nanostulpų šviestukų koncepcija [33] ir gamybos metodas [35]. Pasiūlytas auginimas ant nepolinių plokštumų, kad būtų išvengta neigiamos poliarizacijų įtakos GaN sluoksniuose [36]. Pasiūlytos apversto lusto, pagerinančio šviesos ištrūką, ir auginimo ant GaN padėklų, pagerinančio sluoksnių kokybę, technologijos [37]. Aprašytas kombinuotas p-tipo GaN ir jo kontakto atkaitinimas, leidžiantis pagerinti sluoksnio laidumą [38]. Pateiktas lanksčių mikrošviestukų matricių gamybos metodas [39] ir daug kitų technologinių sprendimų.

2.3 Kontaktų iškaitinimas

Paskutinė standartinės galio nitrido šviestukų planarinės struktūros gamybos procedūra – kontaktų iškaitinimas. Jis skirtas kontaktinės varžos sumažinimui ir ominių kontaktų sudarymui tarp užgarintų metalų ir galio nitrido sluoksnių. Iškaitinant temperatūra ir dujų atmosfera turi būti parinkti taip, kad būtų gautas geras kontaktas ir išsaugota sluoksnių struktūra. Pavyzdžiui, temperatūros, didesnės nei 600°C, gali pagerinti p-tipo ir n-tipo kontaktus, tačiau yra per didelės kvantinėms duobėms dėl In difuzijos iš sluoksnių.

P-tipo galio nitrido kontaktui, sudarytam iš Ni/Au sluoksnių, mažos varžos ominiai kontaktai pasiekiami iškaitinant 500°C – 600°C temperatūroje N₂ ar O₂ atmosferoje. Pagrindinis čia veikiantis mechanizmas yra p-tipo NiO susidarymas prie galio nitrido paviršiaus, sumažinantis šotkio barjerą, ir Au difuzija visame kontakte, padidinanti laidumą [40], [41], [42].

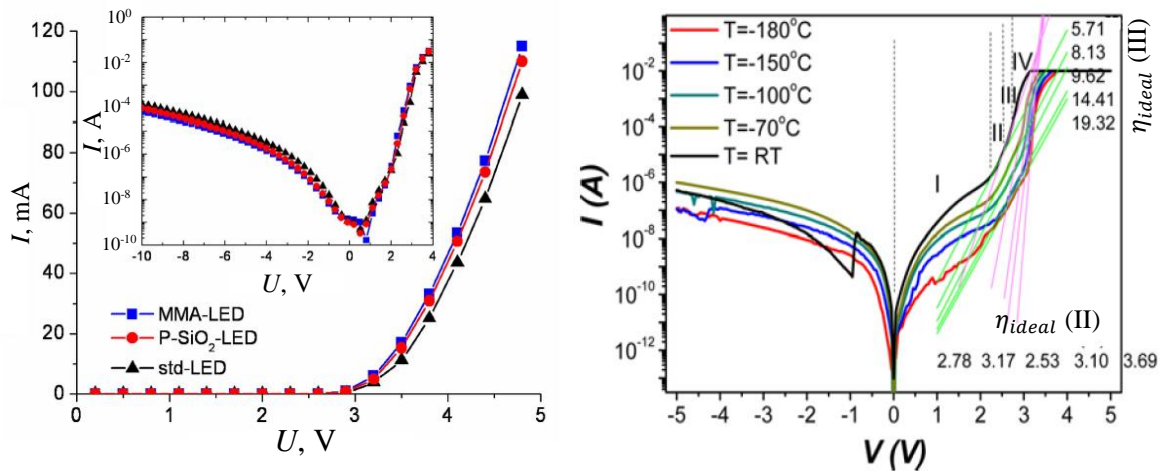
N-tipo galio nitridui kontaktas formuojamas iš Ti/Al/Ni/Au sluoksnių ir iškaitinamas 550°C – 900°C temperatūrose N₂ atmosferoje. Šiuo atveju aukšta temperatūra skatina donorinių N vakancijų susiformavimą GaN paviršiuje ir TiN susidarymą, o tai lemia laidų ominių kontaktą. Iškaitinus n-tipo GaN sluoksnį O₂ atmosferoje paviršius legiruojamas donorinėmis O priemaišomis, kurių gali pakakti ominiam kontaktui sudaryti vėliau garinant Ti/Al/Ni/Au sluoksnius. Taip galima kombinuoti n-tipo ir p-tipo ominių kontaktų sudarymą atliekant tik vieną iškaitinimą [43], [44].

2.4 Voltamperinė charakteristika

Šviestukų elektrinis charakterizavimas atliekamas matuojant jų voltamperines charakteristikas. Pagrindiniai iš jų nustatomi parametrai: atsidarymo įtampa, dinaminė varža, nuosekioji varža, šunto varža ir idealumo faktorius. Supaprastinta voltamperinės charakteristikos lygtis:

$$I_F \approx I_{r0} \left(\exp\left(\frac{V_F - I_F R_S}{\eta_{ideal} V_T}\right) - 1 \right), \quad (1)$$

čia I_F – diodu tekanti srovė, I_{r0} – atgalinė soties srovė, V_F – tiesioginė įtampa, R_S – nuosekli varža, η_{ideal} – idealumo faktorius, V_T – terminė įtampa, lygi 26 mV kambario temperatūroje.



2 pav. Tipinės InGaN šviestukų voltamperinės charakteristikos. Adaptuota iš [45], [46]

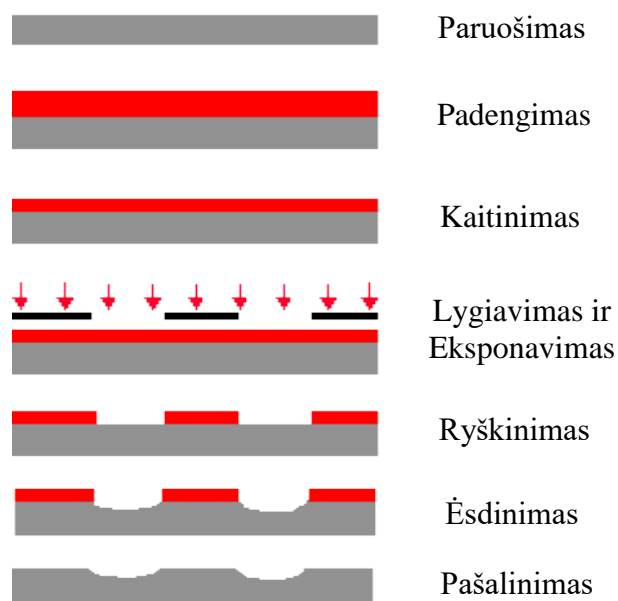
Tačiau supaprastinta voltamperinės charakteristikos lygtis (1) leidžia tik grubiai įvertinti nitridinių šviestukų nuoseklio varžą ir idealumo faktorį. Tiksliam įvertinimui į skaičiavimus reikia įtraukti tunelinės ir šunto srovės komponentes, papildomus parametrus, dėl kurių lygtis tampa sudėtinga.

Šviestukų atsidarymo įtampa paprastai randama išmatavus įtampą tekant 20 mA srovei. Mėlyniams galio nitrido šviestukams ši įtampa siekia apie 3 V (2 pav. dešinėje). Aukštesnės įtampos dažniausiai susijusios su nepageidaujamų potencinių barjerų susidarymu ties kontaktais. Idealumo faktorius nustatomas iš logaritmuotos voltamperinės charakteristikos polinkio atsidarymo įtampos aplinkoje. Šis faktorius susijęs su srovės diode savybėmis: idealiam diodui, kuriam būdinga tik difuzinė srovė, šis faktorius lygus 1, esant tik rekombinacinei srovei, faktorius lygus 2, o didesnės vertės rodo

tunelinės srovės dominavimą. Nitridiniams šviestukams šio faktoriaus vertė ties atsidarymo įtampa lygi 4 – 8 dėl ženklios tunelinės srovės komponentės [47].

2.5 Fotolitografija

Mikrofabrikavimas paprastai atliekamas naudojant du procesus: fotolitografiją ir ėsdinimą. Fotolitografija yra pramonėje plačiai naudojamas metodas, skirtas įvairių mikrometrinių ir nanometrinių struktūrų vaizdus suformuoti ant apdirbamos medžiagos naudojant šviesai jautrų polimerą – fotorezistą. Fotolitografijos proceso schema pateikta 3 pav.



3 pav. Fotolitografijos proceso schema, adaptuota iš [48]

Iš pradžių bandiniai paruošiami: plaunami acetonu, metanoliu, dejonizuotu vandeniu ir džiovinami azoto srautu. Švarus paviršius reikalingas gerai fotorezisto adhezijai su paviršiumi. Tada bandiniai padengiami fotorezistu ir kaitinami, kad fotorezisto tirpiklis išgaruotų, o rezistas sutvirtėtų. Tada ant bandinių dedamas ir sulygiuojamas šablonas su norimų struktūrų vaizdu. Tai gali būti atskirų elementų (šviestukų) sritys, kontaktinės aikštelės ir kt. Viskas eksponuojama ultravioletinėje spinduliuotėje, kuri sukelia polimerizacijos reakcijas fotoreziste. Vėliau bandinys mirkomas tirpiklyje, kuriame dalis fotorezisto pašalinama. Naudojant teigiamą fotorezistą, ištirpsta apšviestoji dalis, o naudojant neigiamą – priešingai. Atsivėrusios sritys ėsdinamos ar apdirbamos kitais metodais, o likęs fotorezistas nuplaunamas acetonu ar kitais tirpikliais.

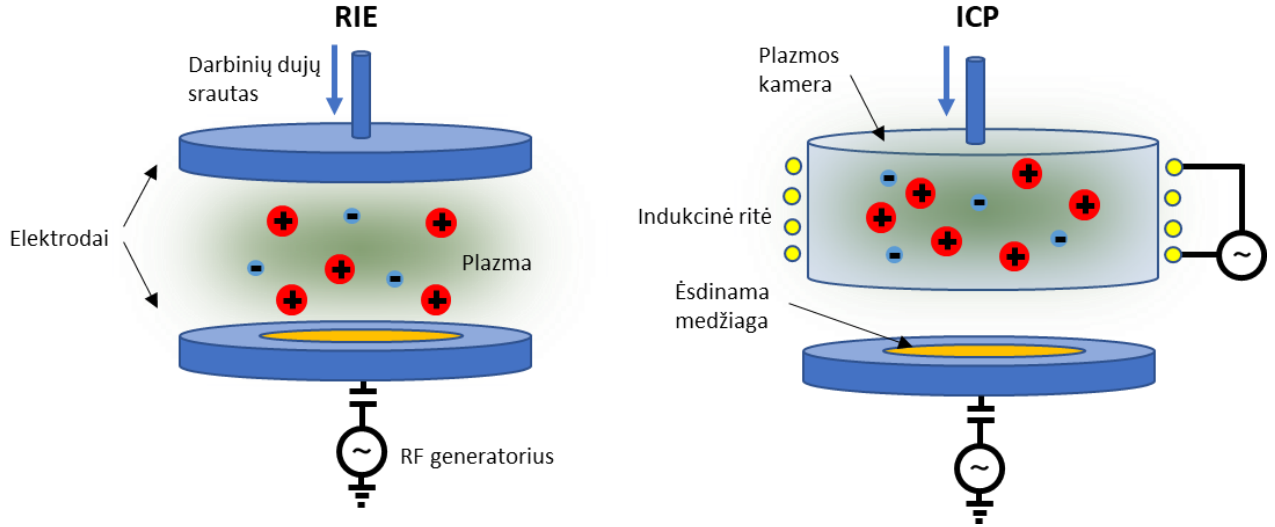
Tradiciniai šablonai sudaromi garinant metalo struktūras ant kvarco plokštelių. Šie šablonai yra patvarūs ir leidžia pasiekti mikrometrinės eilės skyrą, tačiau yra palyginus brangūs. Alternatyva jiems – pigūs plastikiniai spausdinami šablonai. Jų kaina apie 100 kartų mažesnė, todėl optimizuojant struktūras galima pasigaminti ir išbandyti daug įvairiausių geometrijų. Pagrindiniai šių šablonų trūkumai – palyginus stipri UV sugertis ir ribota skiriamoji geba (iki $\sim 10 \mu\text{m}$). Gaminant įprastus šviestukus, kurių matmenys siekia kelis šimtus μm , užtenka prailginti UV ekspozicijos laiką ir šie trūkumai tampa nereikšmingi.

2.6 Sausas ėsdinimas

Medžiagų mikrofabrikavimui galima taikyti reaktyvų ėsdinimą jonais (angl. Reactive Ion Etching - RIE) arba ėsdinimą induktyviai generuota plazma (angl. Inductively Coupled Plasma – ICP). Šie metodai bendrai vadinami sausu ėsdinimu ir išsiskiria aukštu ėsdinimo anizotropiškumu, leidžiančiu suformuoti beveik vertikalias struktūras.

Reaktyvaus joninio ėsdinimo atveju prie elektrodų prijungtas aukšto dažnio įtampos generatorius (RF generatorius 4 pav. kairėje) sukuria elektrinį lauką, kuris pagreitina laisvus elektronus dujose tiek, kad atsitrenkę į dujų atomus jie juos jonizuoja. Iš atomų išmušti nauji elektronai taip pat greitėja ir prasideda grandininė reakcija, kurios metu susidaro plazma. Elektrodų asimetriškumas kameroje ir elektronų kaupimasis prie apatinio elektrodo sukuria nuolatinę elektrinio lauko dedamąją (angl. self-bias), nukreiptą iš viršutinio į apatinį elektrodą. Plazmos jonai nespėja sekti aukšto dažnio elektrinio lauko, todėl juos greitina atsiradęs nuolatinis laukas. Šie jonai greitėja ir bombarduoja bandinį, padėtą ant apatinio elektrodo.

Kitame – plazminio ėsdinimo procese – plazmą generuoja ritės kuriamas magnetinis laukas prijungus papildomą generatorių (4 pav. dešinėje). Šiuo atveju vienu generatoriumi galima reguliuoti plazmos tankį, o kitu – jonų bombardavimo energiją.



4 pav. Reaktyvaus joninio ir induktyviai generuota plazma ėsdinimo įrenginių schemas [49]

2.7 Cheminis ėsdinimas

Cheminis ėsdinimas yra paprastas ir pigus metodas, kurio metu medžiaga pašalinama vykstant cheminėms reakcijoms ėsdiklyje. Lyginant su sausu ėsdinimu, chemiam ėsdinimas dažniausiai yra izotropinis arba silpnai anizotropinis. Todėl vertikalių struktūrų formavimas tampa komplikuotas.

Vienas pagrindinių ėsdinimo parametrų yra ėsdinimo greitis. Medžiagos sluoksnių ėsdinimas detaliai ištirtas ėsdinant kristalinį silicį dėl didelio šios medžiagos populiarumo, tačiau galima tikėtis, kad panašūs dėsniai galios dirbant ir su kitomis medžiagomis. Ėsdinant silicį kalio šarme, ėsdinimo greitis gali būti aprašytas taip:

$$R = k_0 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4 \cdot [\text{KOH}]^{\frac{1}{4}} \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (2)$$

čia k_0 – reakcijos konstanta, $[\text{H}_2\text{O}]$ ir $[\text{KOH}]$ – vandens ir kalio šarmo molinės koncentracijos atitinkamai, E_a – reakcijos aktyvacijos energija, kT – Bolcmano konstantos ir absoliučiosios temperatūros sandauga.

Koncentracinė priklausomybė, galiojant (2) formulei, turės maksimumą. Šiuo atveju didinant kalio šarmo koncentraciją, didėja reaguojančių medžiagų kiekis, todėl ėsdinimo greitis didėja proporcingai šiai koncentracijai. Tačiau vanduo reakcijos metu dalyvauja krūvio neutralizavime silicio paviršiuje, todėl aukštosse KOH koncentracijose ėsdinimo greitis mažėja dėl mažėjančios vandens koncentracijos [50].

Temperatūrinė priklausomybė (2) formulėje atitinka Arenijaus dėsnį. Atidėjus natūralųjį išdininimo greičio logaritmą nuo atvirkštinės temperatūros, gautos tiesės polinkis parodo aktyvacijos energiją:

$$\ln R = \ln A - \frac{E_a}{kT}, \quad (3)$$

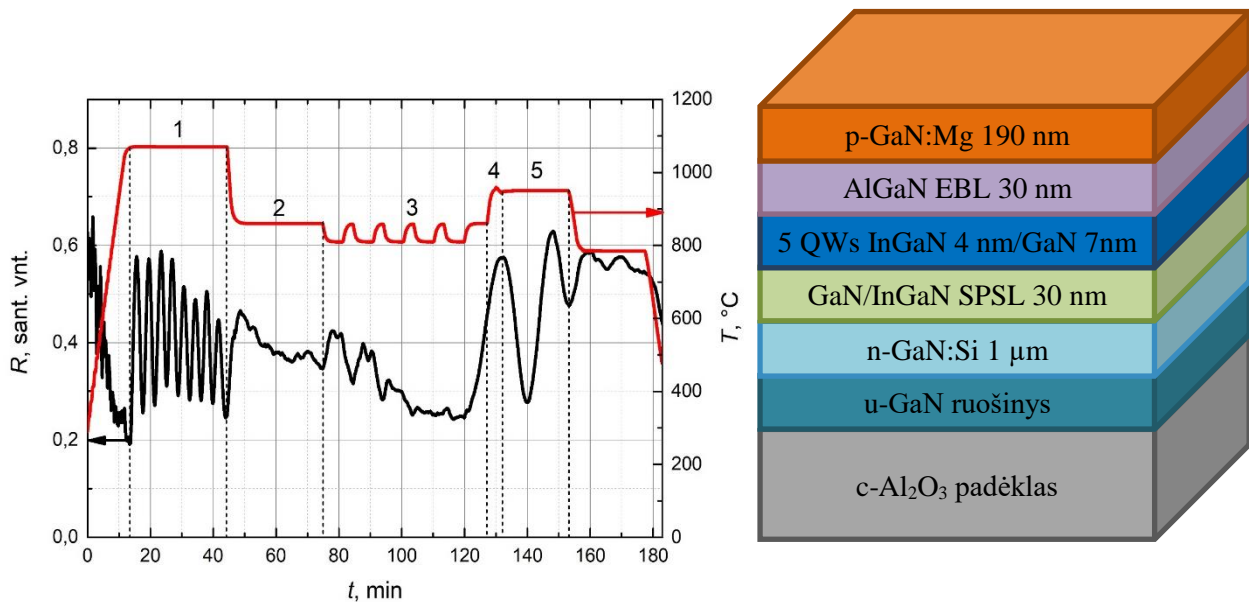
čia A – konstanta, nepriklausanti nuo temperatūros, susijusi molekulių susidūrimo tinkamais kampais reakcijai įvykti dažniu.

Apskaičiuota aktyvacijos energija duoda daug informacijos apie išdinamą medžiagą ir cheminę reakciją. Aktyvacijos energija yra susijusi su paviršiaus energija. Išdinant kristalines medžiagas dažnai pasireiškia anizotropija: paviršiuje atsiveria mažiausią energiją turinčios plokštumos, nes jų išdininimo greitis bus mažiausias. Aktyvacijos energijos mažesnės už 20 kJ/mol rodo difuzijos apribotą procesą, o didesnės – reakcijos greičio apribotą procesą [51].

3. Tyrimo metodika

Erbio oksido ęsdinimo tyrimams ir mikrofabrikavimui naudotos JAV kompanijos Translucent Inc. Er_2O_3 kristalinę dangos, MBE metodu užaugintos ant Si pagrindo. Naudoti bandiniai su Er_2O_3 (110) ir (111) orientacijos dangomis, kurių storis buvo 250 – 300 nm intervale.

III grupės nitridų mikrofabrikavimui naudoti Vilniaus universiteto taikomųjų mokslų institute MOCVD metodu užauginti indžio galio nitrido – galio nitrido kvantinių duobių bandiniai ant safyro padėklo su galio nitrido ruošiniu. Auginimo proceso eiga ir užaugintos struktūros schema pavaizduoti 5 pav. Pirmo etapo metu ant (0001) safyro padėklo su savaime legiruoto GaN ruošiniu užaugintas n-tipo siliciu legiruotas galio nitrido sluoksnis, skirtas elektronų injekcijai. Sluoksnių įtempiams sumažinti 2 etapo metu užauginta 30 nm storio InGaN/GaN supergardelė (angl. trump. SPSL). 3 etape užaugintos 5 InGaN kvantinės duobės su GaN barjeriais, skirtos elektroliuminescencijai ir GaN apsauginis sluoksnis (angl. cap layer), saugantis nuo In difuzijos iš kvantinių duobių. 4 dalis žymi elektronų blokavimo sluoksnio auginimą, o 5 žingsnis – p-tipo magniu legiruoto GaN auginimą, skirtą skylių injekcijai. Po auginimo vykdytas kaitinimas reaktoriuje, siekiant aktyvuoti magnio priemaišas p-tipo GaN sluoksnyje.



5 pav. MOCVD auginimo proceso atspindžio ir temperatūros kreivės kairėje bei užaugintos kvantinių duobių struktūros schema dešinėje

Prieš eksperimentus visi bandiniai mirkomi acetone, tada metanolyje ir galiausiai dejonizuotame vandenyje, tada nusausinami azoto dujomis, siekiant nuplauti nešvarumus ir dulkes.

Fotolitografijai naudojamas AZ 3027 ECL teigiamas fotorezistas, užnešamas ant bandinio centrifugos (angl. spin coater) pagalba. Tada bandinys pakaitinamas iki 90°C, kad fotorezistas sutvirtėtų, ant jo dedamas šablonas ir vykdomas eksponavimas po ultravioletine LED lempa. Po eksponavimo bandinys 1 minutę skalaujamas tetrametilamonio hidroksido (TMAH) tirpiklyje, kuriame apšviestas fotorezistas pašalinamas ir ant bandinio lieka šabloną atkartojantys dariniai. Tada bandinys kaitinamas antrą kartą 110°C temperatūroje, kad fotorezistas sukietėtų. Sutapatinimas vykdomas VEB elektromat mechaniniu įrenginiu, sutapatinimo paklaida ~10 μm. Darbe naudojami kvarciniai šablonai erbio oksido ir plastikiniai – galio nitrido mikrofabrikavimui.

Erbio oksido dangos storio įvertinimui bandiniai apšviečiami AvaLight-DHc baltos šviesos šaltiniu, o atspindžio spektras matuojamas Avaspec-2048 spektrometru. Šis spektras įkeliamas į programą, kurioje apskaičiuojamas ir su eksperimentiniu sutapdinamas teorinis spektras.

Erbio oksido cheminiam ėsdinimui naudota įvairių koncentracijų H₂SO₄ rūgštis. Kambario temperatūroje ėsdinimo greitis nykstamai mažas, todėl rūgštis stikliniame inde kaitinama ant plytelės. Temperatūra matuojama gyvsidabrio termometru, įmerktu į tirpalą. Po ėsdinimo bandiniai nuplaunami pirma metanolyje, tada vandenyje. Vidutinis ėsdinimo greitis įvertinamas matuojant laiką ir atspindžio spektrą po ėsdinimo, apskaičiuojamas kaip dangos storio pokytis, padalintas iš ėsdinimo trukmės:

$$v = \frac{d_1 - d_2}{t}. \quad (4)$$

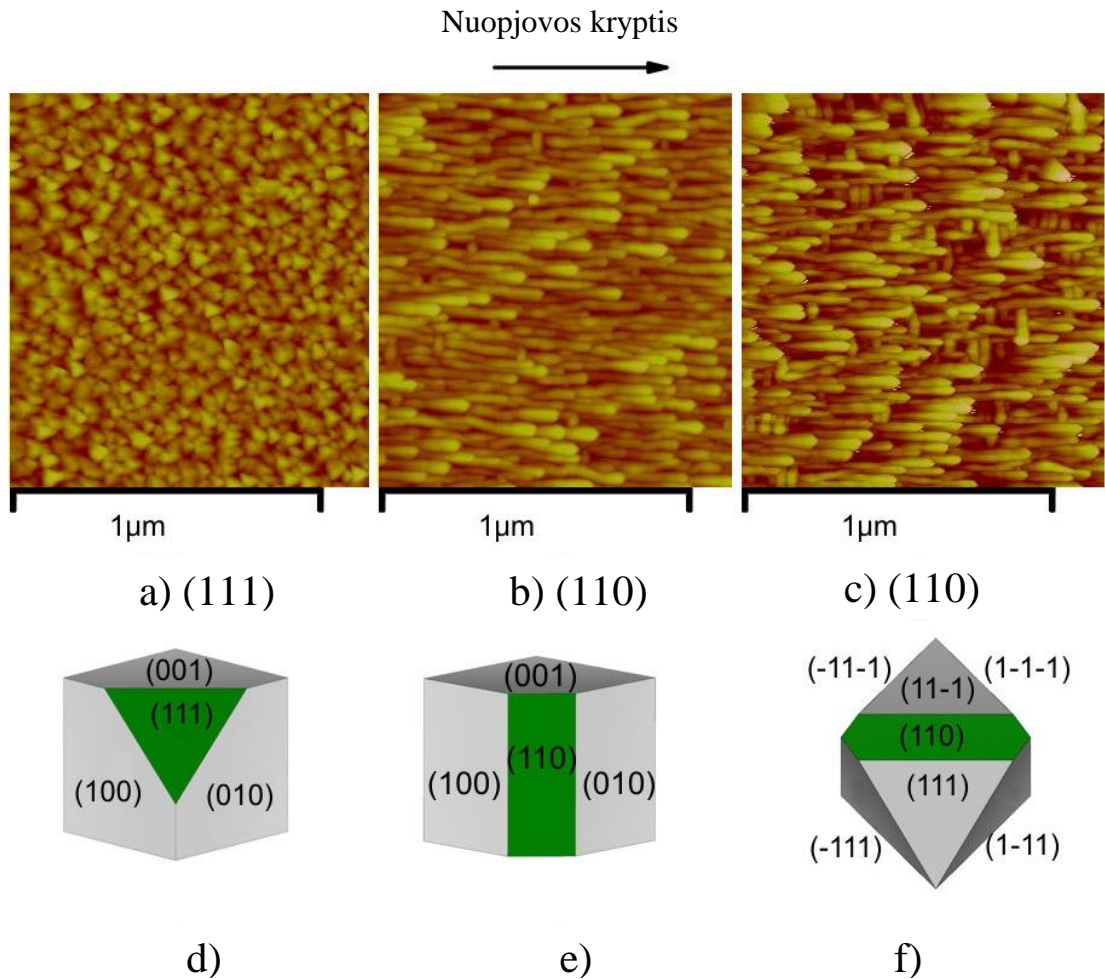
III grupės nitridų sausas ėsdinimas atliekamas OXFORD Plasmalabs 100 induktyviai generuotos plazmos ėsdinimo sistema, naudojant Ar/Cl₂ plazmą. Paviršiaus morfologijai tirti naudotas atominių jėgų mikroskopas (angl. trump. AFM), kurio skyra 10 nm. Kontaktams formuoti naudotas garinimo elektronų pluoštelio įrenginys VST Model TFDS-870. Šviestukams charakterizuoti jų voltamperinės charakteristikos matuotos Keithley 2400 matuokliu, o spektrai – Avaspec 2048 spektrometru. Kontaktų iškaitinimas vykdytas prietaisu UniTemp RTP-1200-100.

Visi eksperimentai, skaičiavimai ir matavimai atlikti darbo autoriaus, išskyrus kontaktų garinimą, AFM ir rentgeno difrakcijos (angl. trump. XRD) matavimus.

4. Rezultatai ir jų aptarimas

4.1 Erblio oksido bandinių paviršiaus morfologija

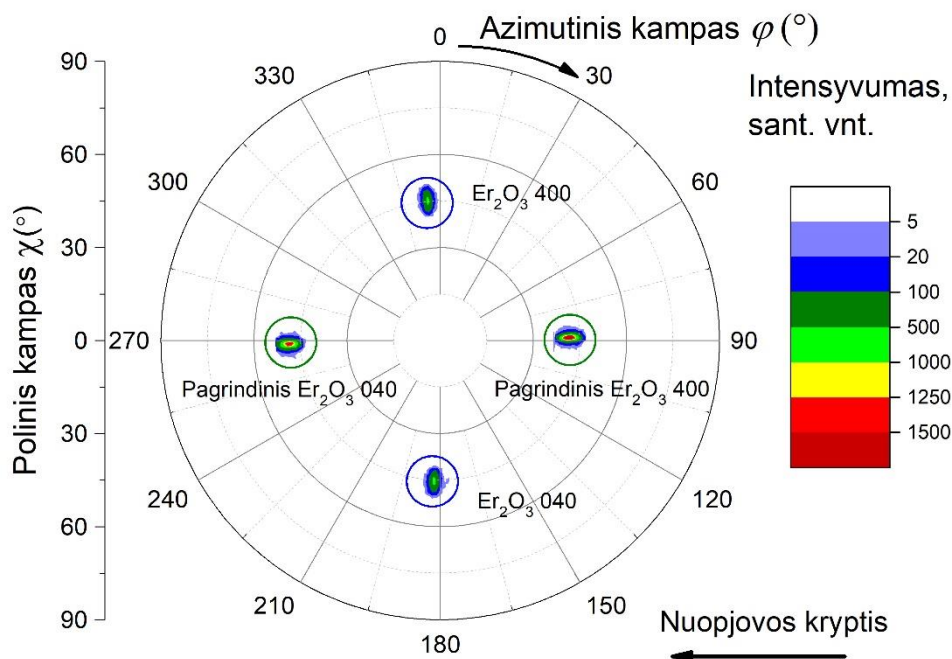
Cheminio ėsdinimo procesui didelę įtaką turi ėsdinamos medžiagos paviršiaus morfologija. Todėl erblio oksido cheminio ėsdinimo mechanizmo analizei buvo ištirta bandinių paviršių morfologija. Darbe naudotų (111) ir (110) erblio oksido paviršių AFM vaizdai pateikti 6 pav. a) ir b), c) atitinkamai. Er_2O_3 (111) sluoksniai sudaryti iš tarpusavyje susijungusių kubo formos kristalitų, paviršiuje formuojančių trikampes piramides. Trikampių piramidžių susidarymas a) vaizde gali būti paaiškintas sumodeliuota kristaline struktūra d). Kubinės kristalinės gardelės erblio oksidas yra linkęs formuoti kubo formos kristalus, o trikampis stebimas nupjovus kubą ties (111) plokštuma.



6 pav. Erblio oksido bandinių paviršiaus morfologija a), b) ir c), bei sumodeliuotos kristalinės struktūros d), e) ir f)

Erbio oksido (110) paviršiaus morfologija yra kitokia (žiūrėti 6 pav. b), c). Jis sudarytas iš pailgų kristalitų, kurių matmenys yra vidutiniškai 100 nm ilgio ir 30 nm pločio. Kristalitų orientacija gali būti keičiama parenkant atitinkamus epitaksinio auginimo parametrus. Paveikslėlyje 6 b) matomi kristalitai, orientuoti silicio padėklo nuopjovos kryptimi. Tačiau įmanoma pasiekti ir mišrią sandarą iš kristalitų, orientuotų išilgai nuopjovos kartu su statmenais jai kristalitais (žiūrėti 6 pav. c). Šiuo specifiniu c) atveju statmenų orientacijų kristalitų kiekis yra apytiksliai vienodas, santykis 1:1.

Er_2O_3 (110) sluoksniuose kubinių kristalitų (110) plokštuma orientuota lygiagrečiai Si(100) pagrindui. Sumodeliuotas kubas, parodantis erbio oksido kristalą su nupjauta (110) plokštuma yra pavaizduotas 6 pav. e). Paveikslėlis f) parodo sumodeliuotą kristalą su ekvivalentinėmis (111) plokštumomis ir (110) plokštuma. Reikia pabrėžti, kad plokštumų išsidėstymas e) ir f) modeliuotuose kristaluose buvo derintas su kristalitų išsidėstymu, matomu AFM vaizde c) ir nustatytas iš XRD polinių figūrų matavimo 7 pav.



7 pav. Erbido oksido (110) bandinio XRD polinių figūrų matavimas

Polinė figūra buvo išmatuota $2\theta = 33.97^\circ$ kampu, atitinkančiu rentgeno spindulių difrakciją nuo Er_2O_3 (400) plokštumų. Trimatėje difraktogramoje identifikuoti keturi maksimumai. Žali apskritimai žymi difrakcijos maksimumus nuo plokštumų, priklausančių pagrindinės krypties Er_2O_3 kristalitams, orientuotiems silicio pagrindo nuopjovos kryptimi. Mėlyni apskritimai atsiranda dėl difrakcijos nuo gardelės plokštumų, priklausančių mažumai kristalitų, orientuotų statmenai nuopjovai. Žalių apskritimų

maksimumų intensyvumas yra apie tris kartus didesnis už mėlynų apskritimų, iš to seka, kad skirtingai orientuotų kristalinių santykis atitinkamame bandinyje buvo 3:1.

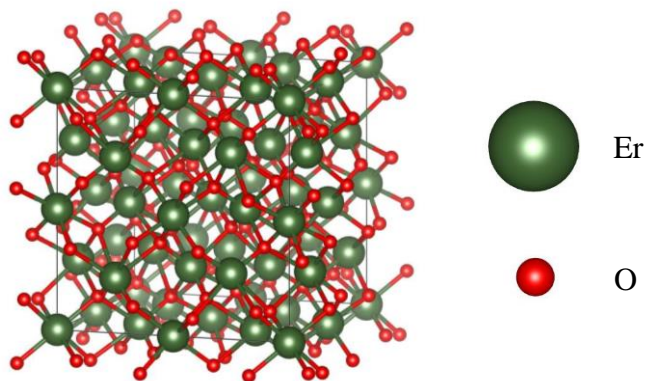
4.2 Erblio oksido plokštumų paviršiaus energijos

Kristalinių medžiagų cheminio ėsdinimo greičiai priklauso nuo ėsdinamos kristalografines plokštumos. Kuo mažesnė plokštumos paviršiaus energija, tuo ji atsparesnė ėsdinimui. Todėl ėsdinimo mechanizmo analizei pravartu žinoti erblio oksido pagrindinių plokštumų paviršiaus energijas.

Šiame darbe erblio oksido kristalografinių plokštumų vaizdai, ryšių skaičius ir paviršiaus energijos buvo įvertintos atvirai prieinama programa VESTA. Apytiksliai paviršiaus energijos įvertinimui iš medžiagos sublimacijos entalpijos naudota formulė:

$$\gamma \approx \frac{(z_S - z_B)(-\Delta_{sub}H)}{a_0 N_A z_B},$$

čia z_S, z_B – erblio atomo suformuotų ryšių skaičius paviršiuje ir tūryje, $\Delta_{sub}H$ – medžiagos sublimacijos entalpija, N_A – Avogadro skaičius lygus $6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $a_0 = \frac{S}{N}$ – nagrinėjamos plokštumos plotas vienetinėje gardelėje, padalintas iš atomų skaičiaus plokštumoje.



8 pav. Erblio oksido vienetinis kubinis kristalas

Vienetinis kubinis Er_2O_3 kristalas (8 pav.) sudarytas iš 32 erblio ir 48 deguonies atomų. Gardelės konstanta $a = 1.0526 \text{ nm}$ [4], o susiformavimo entalpija 298.15K temperatūroje $\Delta_{sub}H = 1900 \text{ kJ/mol}$ [52], [53]. Žinant, kad kai kurie atomai yra bendri gretimoms narveliams, iš viso 8 Er^{3+} katijonai priklauso (100), (110), (111) vienetinės kristalinės gardelės plokštumoms. Kiekvienas erblio katijonas tūryje sudaro $z_B = 6$ ryšius, o plokštumų paviršiuje šis skaičius mažėja, nes daugiau ar mažiau ryšių, priklausomai nuo plokštumos, lieka laisvi (9 pav.).

Er₂O₃ (100)

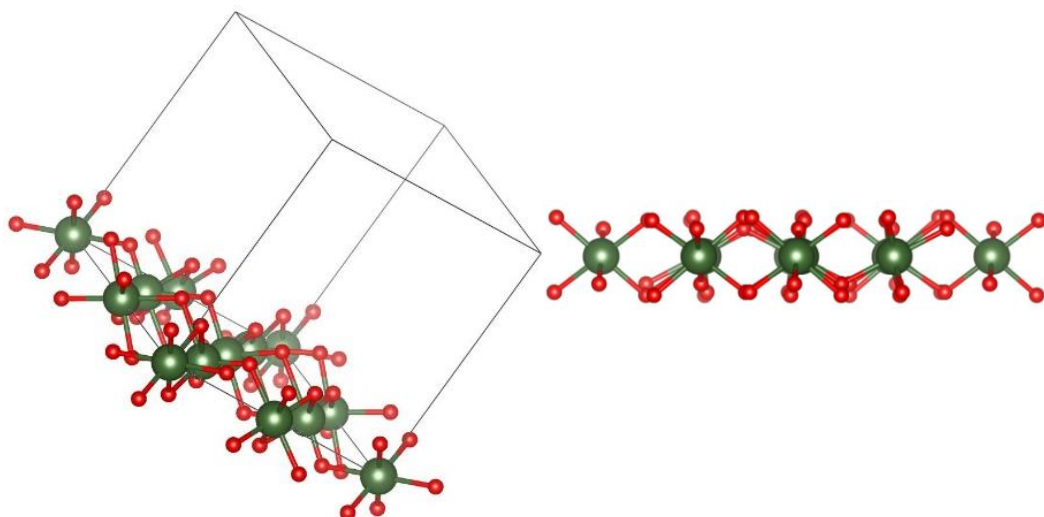
$$z_S = 3$$

$$S = 1.1 \cdot 10^{-18} \text{m}^2$$

$$N = 8$$

$$a_0 = 1.4 \cdot 10^{-19} \text{m}^2$$

$$\gamma \approx 11.3 \text{ J/m}^2$$

**Er₂O₃ (110)**

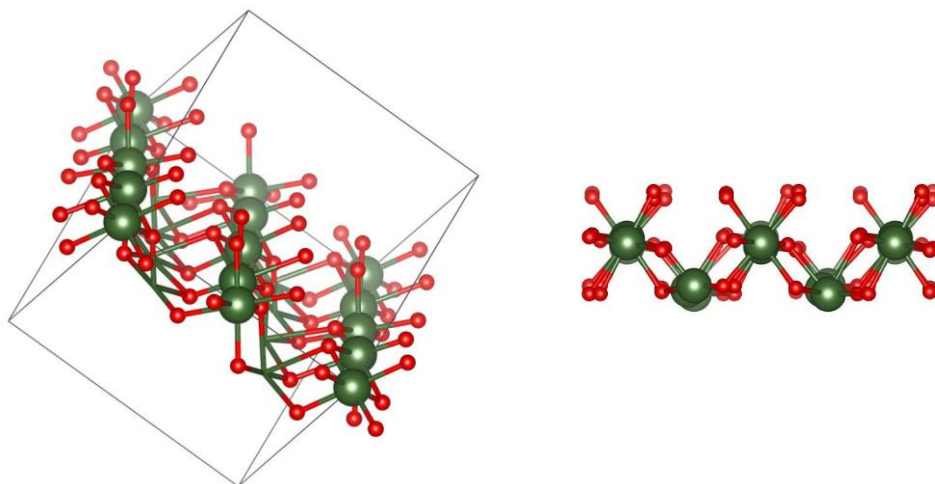
$$z_S = 4$$

$$S = 1.6 \cdot 10^{-18} \text{m}^2$$

$$N = 8$$

$$a_0 = 2.0 \cdot 10^{-19} \text{m}^2$$

$$\gamma \approx 5.3 \text{ J/m}^2$$

**Er₂O₃ (111)**

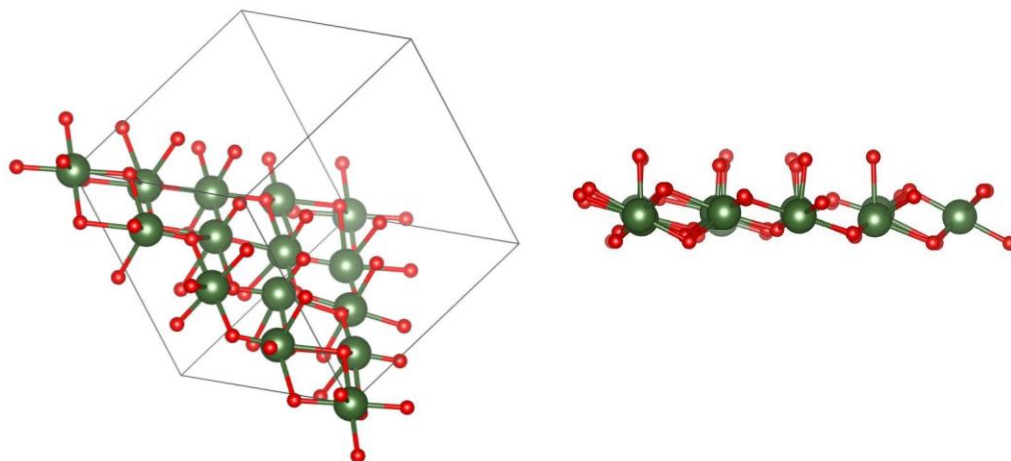
$$z_S = 5$$

$$S = 9.6 \cdot 10^{-19} \text{m}^2$$

$$N = 8$$

$$a_0 = 1.2 \cdot 10^{-19} \text{m}^2$$

$$\gamma \approx 4.4 \text{ J/m}^2$$



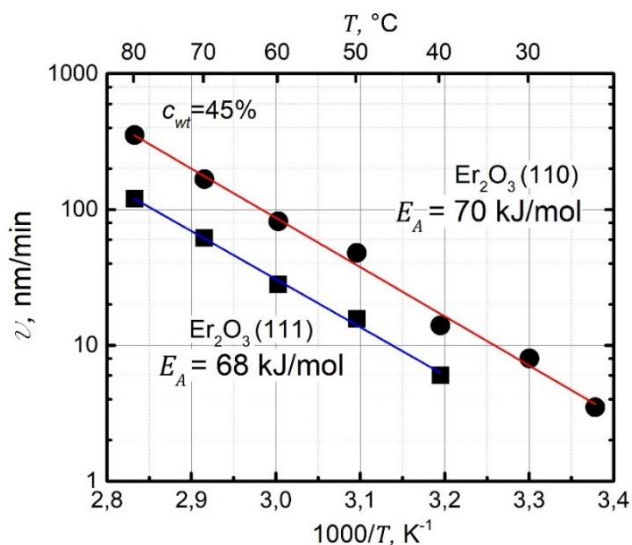
9 pav. Erblio oksido pagrindinių plokštumų vaizdai, paviršiaus erbio atomų suformuotų ryšių z_S įvertinimas ir paviršiaus energijos γ skaičiavimas

Po vieną laisvą ryšį tenka vienam erbio katijonui (111) plokštumoje, du ryšius vienam erbio katijonui (110) plokštumoje ir tris ryšius (100) plokštumoje. Apytiksliai įvertinus paviršiaus energijas iš susiformavimo entalpijos panaudojus anksčiau nurodytus parametrus gauname 4.4 J/m^2 , 5.3 J/m^2 ir 11.3 J/m^2 (111), (110) ir (100) plokštumoms atitinkamai. Šios vertės artimos literatūroje pateiktoms vertėms, apskaičiuotoms naudojant DFT (angl. density functional theory) metodą: 3 J/m^2 , 6 J/m^2 ir 9 J/m^2 atitinkamai [54]. Mažiausias nesuporuotų ryšių skaičius ir mažiausia paviršiaus energija lemia tai, kad (111) plokštumai suardyti reikalinga didžiausia energija. Todėl galima tikėtis, kad mažiausias ėsdinimo greitis teks būtent šiai plokštumai.

4.3 Ėsdinimo kinetika

Erbio oksido ėsdinimui buvo išbandyti dviejų rūšių ėsdikliai: HCl ir H_2SO_4 rūgštys. Naudojant H_2SO_4 ėsdinimo greitis tomis pačiomis ėsdinimo sąlygomis buvo didesnis nei HCl, be to, sieros rūgštis leido tiksliau atkartoti šablono struktūras kristaliniuose sluoksniuose bandomojo mikrofabrikavimo metu. Todėl H_2SO_4 buvo pasirinkta detalesniems tyrimams.

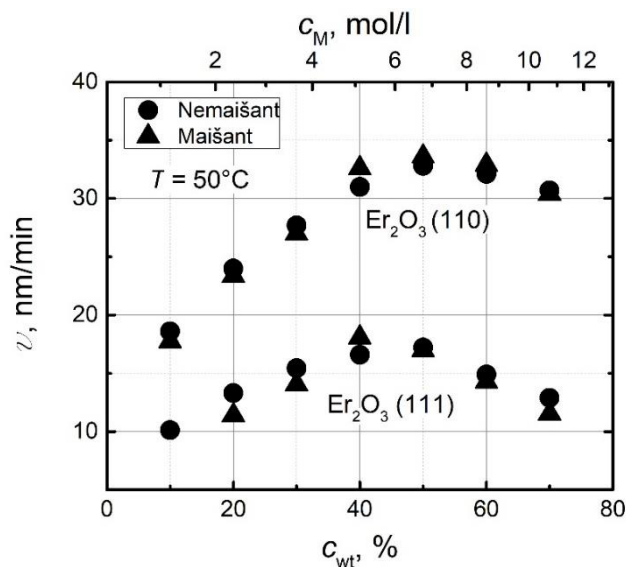
Ėsdinimo kinetikos skirtingos orientacijos Er_2O_3 bandiniams 45% koncentracijos pagal masę sieros rūgšties tirpale pateiktos 10 pav. Pagal (3) formulę, ėsdinimo greitis v atidėtas logaritminėje skalėje nuo atvirkštinės absoliutinės temperatūros $\frac{1}{T}$ duoda tiesę. Aktyvacijos energija E_a , apskaičiuota iš šios tiesės polinkio yra 68 kJ/mol (111) ir 70 kJ/mol (110) krypties erbio oksido sluoksniams atitinkamai.



10 pav. Erbido oksido sluoksnių ėsdinimo kinetikos sieros rūgštyje

Aukšta aktyvacijos energija (>20 kJ/mol) abiejų orientacijų bandiniams rodo cheminės reakcijos greičio apribotą ėsdinimo mechanizmą [51]. Tą patvirtina ir faktas, kad ėsdinimo greitis nekinta maišant tirpalą ėsdinimo metu (žiūrėti 11 pav.). Kita išvada, kylanti iš ėsdinimo kinetikos tyrimo yra ta, kad aktyvacijos energijos yra beveik vienodos skirtingų krypčių Er_2O_3 bandiniams. Tačiau absoliutinės ėsdinimo greičių vertės v Er_2O_3 (110) bandiniams yra daugiau nei 2 kartus didesnės nei Er_2O_3 (111) atveju. Toks didelis ėsdinimo greičių skirtumas parodo, kad A konstanta Arenijaus lygtyje, apibūdinanti tinkamais kampais į ėsdinamą paviršių krintančių rūgšties jonų atsitrenkimo dažnį, yra skirtinga skirtingų krypčių Er_2O_3 . Iš to seka, kad ėsdinimui didesnę įtaką daro paviršiaus morfologija, negu ėsdinamo sluoksnio kristalografinė plokštuma.

Ėsdinimo greičio priklausomybė nuo H_2SO_4 tirpalo koncentracijos 50°C temperatūroje yra pavaizduota 11 pav. Ėsdinimo greitis kinta iki dviejų kartų keičiant koncentraciją ir yra didžiausias ties maždaug 50% koncentracija pagal masę. Panašūs rezultatai jau buvo aprašyti literatūroje ėsdinant kristalinį Si ir GaN [50], [55]. Dėl aukšto ėsdinimo greičio 50% koncentracija buvo pasirinkta erbio oksido mikrofabrikavimui.



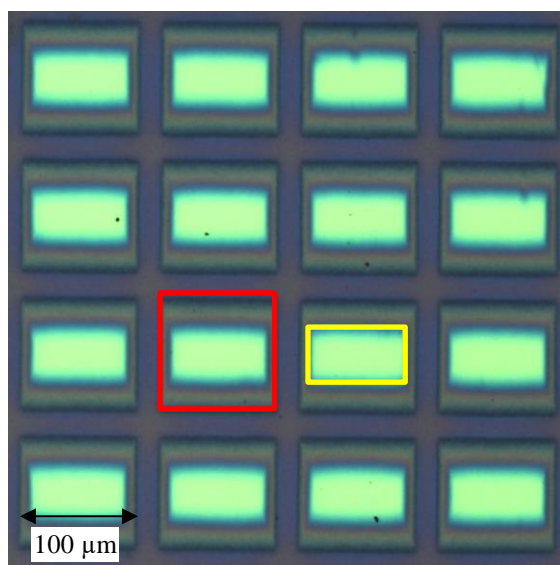
11 pav. Erbido oksido sluoksnių ėsdinimo greičio priklausomybė nuo sieros rūgšties koncentracijos

Jeigu laikysime, kad, pirmu artėjimu, ėsdinimas vyksta pagal tokią cheminę reakciją: $\text{Er}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, ėsdinimo greitis mažų koncentracijų srityje didėja dėl didėjančio skaičiaus SO_4^{2-} ar panašių jonų tirpale. Aukštų koncentracijų srityje ėsdinimo greitis krenta dėl H_2O molekulių trūkumo. Ėsdinimo greičio maksimumo atsiradimas priklausomybėje nuo koncentracijos gali būti paaiškintas dviejų rūšių medžiagų (šiuo atveju H_2SO_4 ir H_2O) konkurencija

cheminėje reakcijoje [50] arba H_2O , kaip transporto medžiagos, įtaka užkertant kelią susidaryti kompleksams, trukdantiems įvykti cheminei reakcijai [56].

4.4 Ėsdinimo mechanizmo tyrimas

Žinant, kad monokristalinių Si bei GaN cheminio ėsdinimo aktyvacijos energijos priklauso nuo kristalografines plokštumos, apskaičiuotos vienodos aktyvacijos energijos ėsdinant skirtingų krypčių kristalinius erbio oksido sluoksnius yra netikėtas rezultatas. Erblio oksido (111) plokštumos paviršiaus energija yra daugiau nei du kartus mažesnė už (110), todėl ir ėsdinimo aktyvacijos energijos turėtų skirtis. Be to, bandomųjų mikrofabrikavimo eksperimentų metu buvo pastebėta, kad (110) erbio oksido bandiniuose pasireiškia šoninio ėsdinimo anizotropija – 12 pav.

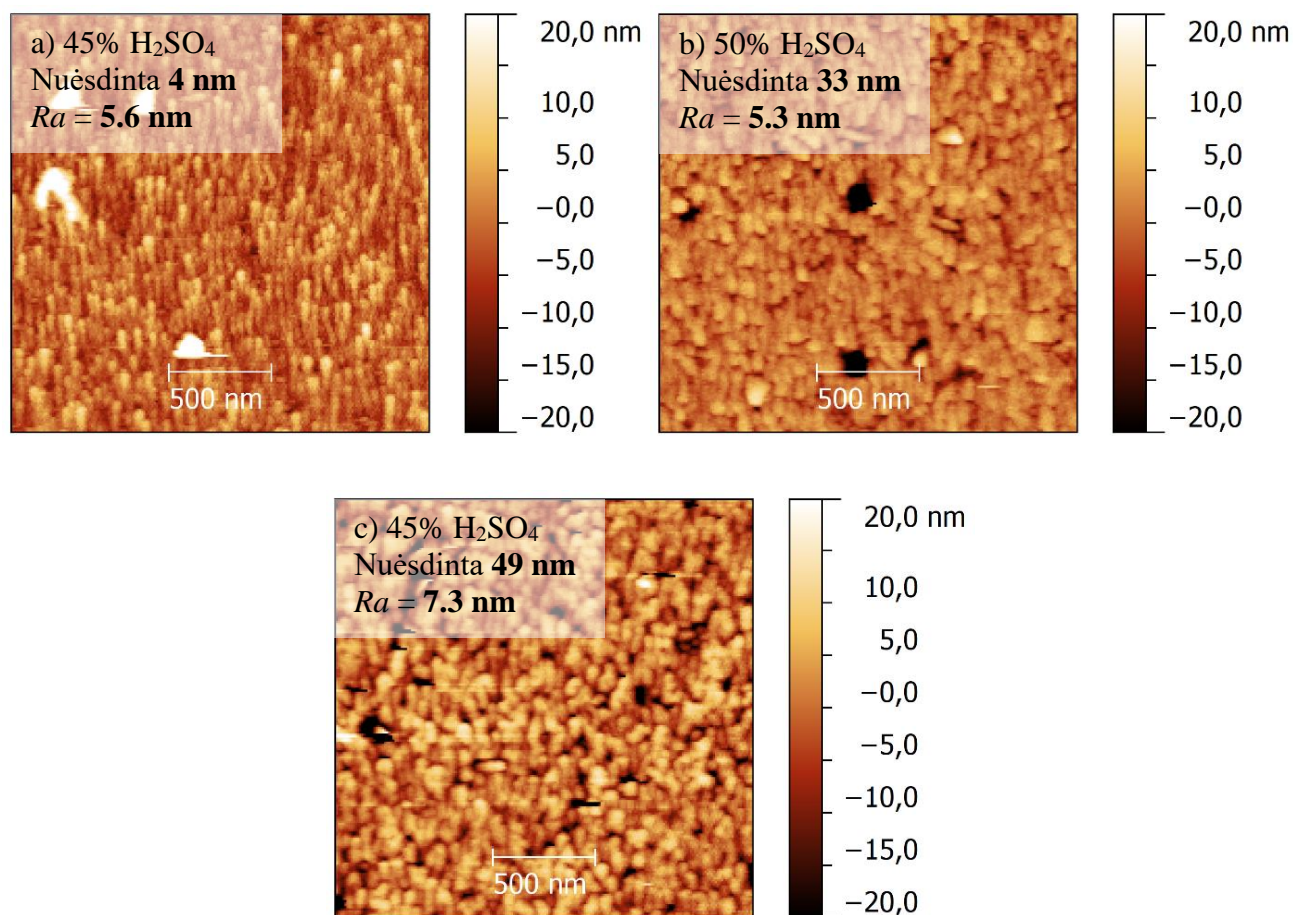


12 pav. Bandomasis erbio oksido mikrofabrikavimas

Formuojant $100\ \mu\text{m}$ kvadratėlius (raudonai apibrėžta sritis), viena kryptimi jų šonai ėsdinami apie tris kartus greičiau, nei kita, todėl gaunami stačiakampiai (geltonai apibrėžta sritis). Detalesnei ėsdinimo mechanizmo analizei buvo atlikti ėsdintų paviršių AFM matavimai ir ėsdinimo anizotropijos tyrimas.

Tyrimams atominių jėgų mikroskopu buvo parinktos dvi grupės bandinių: (110) ir (111) erbio oksido dangos (13 pav. ir 14 pav. atitinkamai). Atlikti ėsdinimo eksperimentai, kurių metu skirtinguose bandiniuose buvo pašalinti skirtingo storio sluoksniai naudojant sieros rūgštį.

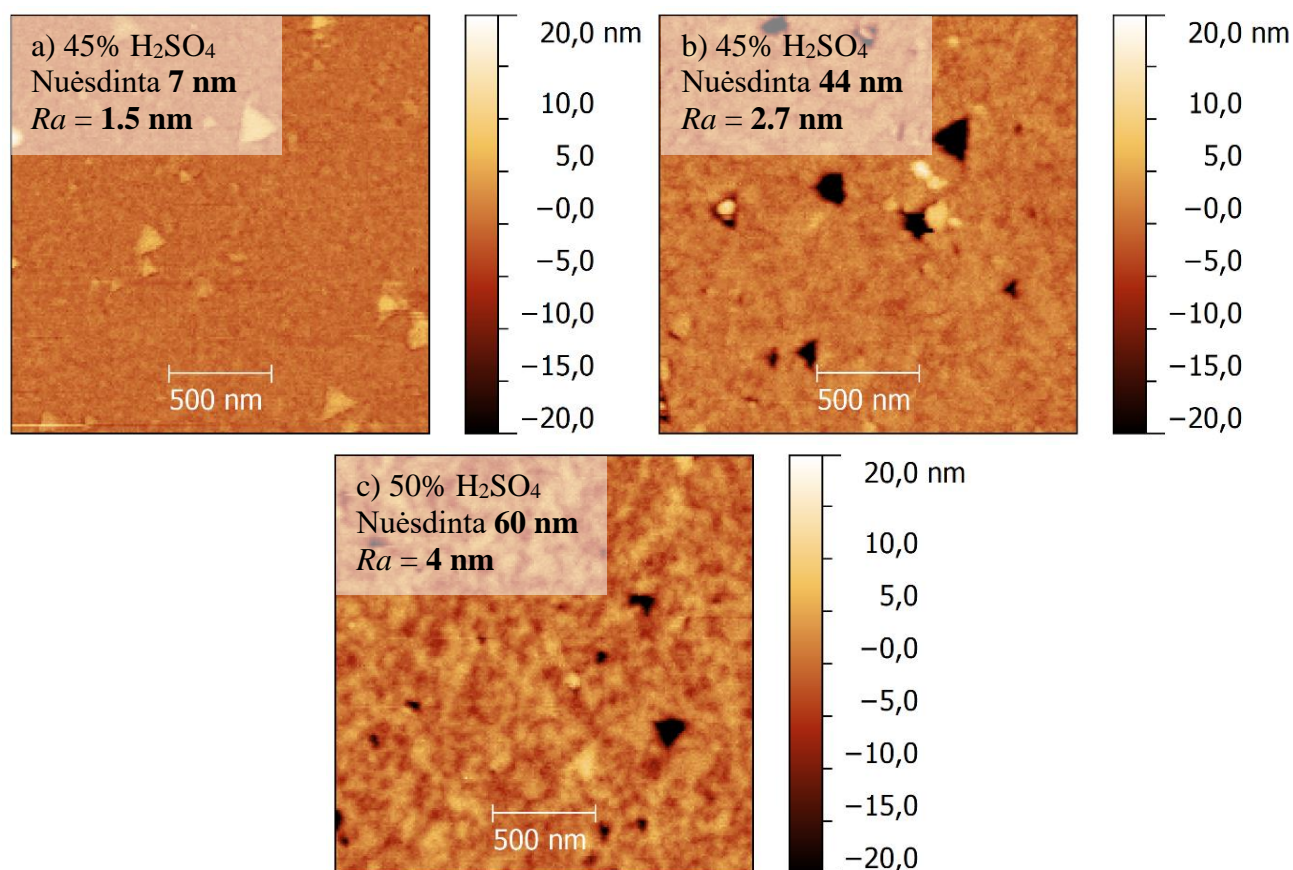
Erbio oksido (110) bandinyje (13 pav. a), kuriame nuėsdintas 4 nm sluoksnis, matomi siauri pailgi kristalitai ir keli stambesni defektai. Paviršiaus morfologija praktiškai nepakitusi, palyginus su neėsdintų sluoksnių vaizdu 6 pav. b). Paėsdinus 33 nm (b) – defektai pašalinami, vietoje jų lieka duobės, o kristalitai nugludunami ir išplatėja. Paviršiaus morfologija išlieka panaši, kaip ir a), o šiurkštumas šiuo atveju mažesnis - 5.3 nm RMS. Paėsdinus dar daugiau – 49 nm (c) – morfologija pasikeičia, lyginant su a), atpažinti atskirus kristalitus tampa sudėtinga, šiurkštumas didėja, tą galima pastebėti ir optiškai.



13 pav. (110) bandinių paviršiaus morfologijos evoliucija ėsdinimo metu

Iš šių rezultatų galima daryti prielaidą, kad ėsdinimas vyksta dviem etapais: pirmame etape dominuoja kristalitų šlifavimas, kurio metu atsiveria (111) plokštumos, sudarančios 34° kampą su (110) paviršiaus plokštuma (pagal 6 pav. f), dėl ko kristalitų plotis padidėja, o paviršiaus šiurkštumas nedaug kinta ar net sumažėja. Antrame etape dominuoja ėsdinimas per defektingas kristalitų ribas, todėl paviršius ardomas, šiurkštumas didėja, o tokio proceso metu išmatuota aktyvacijos energija greičiausiai yra susijusi su defektinėmis sritimis, o ne kristalografinėmis plokštumomis.

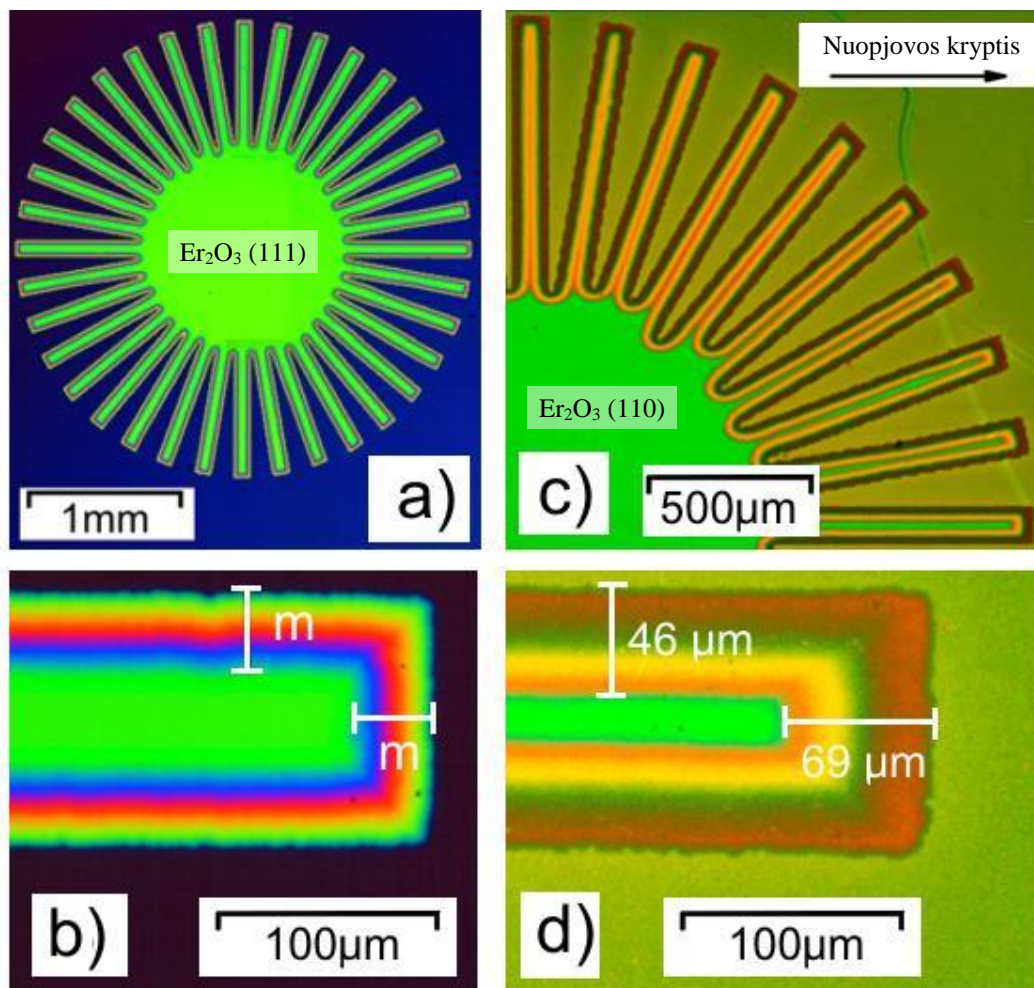
Ėsdinant (111) krypties erbio oksido bandinius gauti panašūs rezultatai (14 pav.). Nuėsdinus 7 nm sluoksnį (a), paviršiaus morfologija praktiškai nepakinta, lyginant su 6 pav. a). Smulkūs kristalitai nepastebimi dėl ribotos AFM skiriamosios gebos, tačiau paviršiaus šiurkštumas mažas, o reljefas palyginus tolygus. Nuėsdinus 44 nm (b) – paviršiaus šiurkštumas didėja, dalis defektų pašalinami. Nuėsdinus dar daugiau – 60 nm (c) – matomos duobės, iš kurių buvo pašalinti defektai, paviršius netolygus, šiurkštumas didėja. Nuolatinis paviršiaus šiurkštumo didėjimas ėsdinimo metu ir vienoda aktyvacijos energija kaip ir (110) atveju rodo, kad ir čia ėsdinimas vyksta per defektingas kristalinių ribas ir nėra susijęs su kristalografinėmis plokštumomis.



14 pav. (111) bandinių paviršiaus morfologijos evoliucija ėsdinimo metu

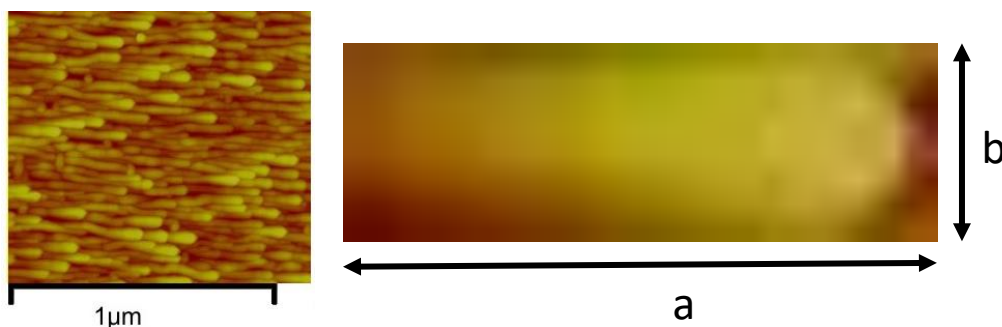
Bandomuosiuose mikrofabrikavimo eksperimentuose 12 pav. stebėtai šoninio ėsdinimo anizotropijai paaiškinti atliktas anizotropijos tyrimas ėsdinant erbio oksido bandinius su saulutės formos kauke [50] – 15 pav. Ant erbio oksido (111) ir (110) bandinių fotolitografijos metodu buvo suformuotos mikrometrinės fotorezisto kaukės, primenančios saulutę su 36 spinduliais (a) ir c) atitinkamai). Spinduliai išsidėstę ratu kas 10°, o jų plotis – 100 μm.

Paveikslėlis b) rodo padidintą vieną iš saulutės spindulių (111) erbio oksido paviršiuje. Dėl šviesos interferencijos plonose dangose matomos skirtingos spalvos, žalia spalva spindulio centre žymi nepaveiktą ~300 nm storio erbio oksido sritį, o kintančios spalvos išorės link rodo mažėjantį dangos storį. Tiek vertikalia, tiek horizontalia kryptimis paėsdintų šlaitų plotis yra vienodas: $m = 34$ nm, todėl šoninio ėsdinimo anizotropija šiame bandinyje nestebima. 15 pav. c) atveju eksperimentas pakartotas naudojant Er_2O_3 (110) dangą. Žalia spalva vėlgi atitinka sieros rūgšties nepaveiktą dangos sritį, tačiau akivaizdu, kad einant nuo horizontalaus spindulio aukštyn, kiekviename spindulyje ši sritis mažėja ir vertikalioje pozicijoje išnyksta. Padidintas horizontalaus spindulio vaizdas pateiktas 15 pav. d). Išmatuotas po kauke paėsdintų šlaitų plotis yra $69 \mu\text{m}$ ir $46 \mu\text{m}$ horizontalia ir vertikalia kryptimis atitinkamai. Šią ėsdinimo greičio anizotropiją greičiausiai lemia ėsdinimo per defektingas kristalinių ribas mechanizmas.



15 pav. Erblio oksido cheminio ėsdinimo H_2SO_4 anizotropijos tyrimas panaudojus saulutės formos kaukę

Remiantis ėsdinimo per kristalitų ribas prielaida, pirmu artėjimu galime eksperimentiškai stebėtą šoninio ėsdinimo greičio anizotropiją paaiškinti paprastu modeliu, susijusiu su bandinių paviršiaus morfologija. Tipinis (110) bandinių paviršiaus AFM vaizdas pateiktas 16 pav.



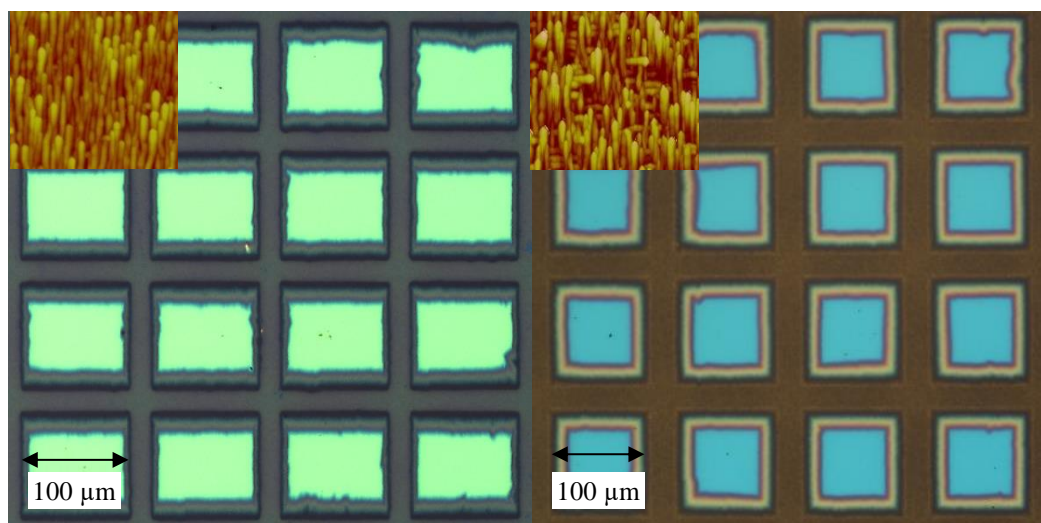
16 pav. Erbido oksido (110) paviršiaus morfologija ir išskirtas vidutinis kristalitas

Statistiškai įvertinus kristalitų matmenis, vidutinis jų ilgio a ir pločio b santykis $\frac{a}{b} \approx 3$. Pagal polinių figūrų matavimus 7 pav. horizontalių ir vertikalių kristalitų skaičiaus santykis lygus 3. Todėl tikimybė vienetiniame plote rasti horizontalų kristalitą $p_x = 0.75$, o vertikalų kristalitą - $p_y = 0.25$. Šiam matavimui naudotas tas pats bandinys, kuriame ir buvo stebėta ėsdinimo anizotropija 15 pav. d). Ėsdinimo metu horizontalia kryptimi matomas efektyvus kristalitų storis $x = p_x \cdot a + p_y \cdot b$. Analogiškai vertikalia kryptimi matomas efektyvus kristalitų storis $y = p_x \cdot b + p_y \cdot a$. Laikant, kad visomis kryptimis ėsdinimo sąlygos yra vienodos, galime įvertinti šoninio ėsdinimo anizotropiją:

$$\frac{x}{y} = \frac{p_x \cdot a + p_y \cdot b}{p_x \cdot b + p_y \cdot a} = \frac{a + \frac{p_y}{p_x} \cdot b}{b + \frac{p_y}{p_x} \cdot a} = \frac{\frac{a}{b} + \frac{p_y}{p_x}}{1 + \frac{p_y}{p_x} \cdot \frac{a}{b}} = \frac{3 + \frac{0.25}{0.75}}{1 + \frac{0.25}{0.75} \cdot 3} \approx 1.67.$$

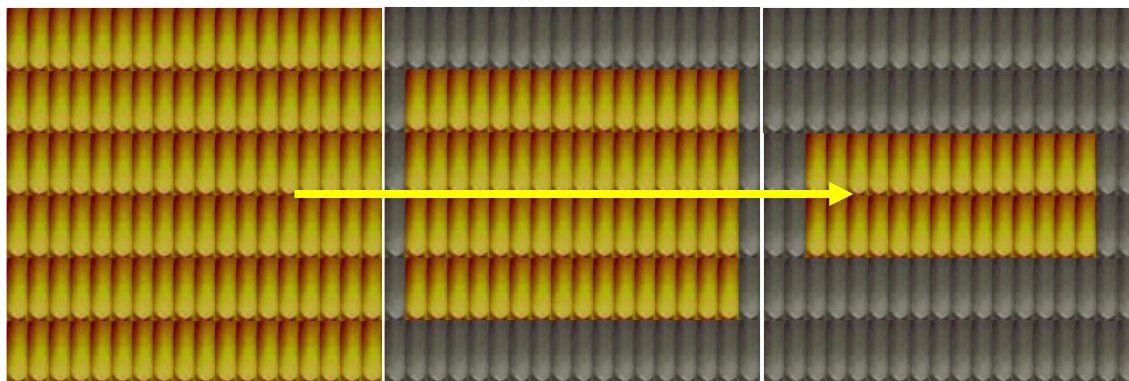
Eksperimentiškai stebėta anizotropija (15 pav. d) buvo $\frac{x}{y} = \frac{69 \mu m}{46 \mu m} = 1.5$, ši vertė artima apskaičiuotai pagal morfologijos modelį.

Pagal šį modelį maksimali įmanoma anizotropija $\frac{x}{y} \approx 3$, kai dominuoja tik vienos krypties kristalitai, t.y. $p_y = 0$ ir $p_x = 1$. Minimali anizotropija būtų stebima, jei skirtingų krypčių kristalitų būtų vienodas kiekis, t.y. $p_y = p_x = 1$. Tokiu atveju vyktų izotropiškas ėsdinimas, $\frac{x}{y} \approx 1$. Šiuos samprotavimus patvirtina ir skirtingomis epitaksinio auginimo sąlygomis užaugintų Er_2O_3 (110) bandinių mikrofabrikavimo eksperimentai 17 pav. Kairėje dominuoja vertikalūs kristalitai, dešinėje vertikalių ir horizontalių kristalitų kiekis vienodas.



17 pav. Maksimali šoninio ėsdinimo anizotropija kairėje ir izotropinis ėsdinimas dešinėje

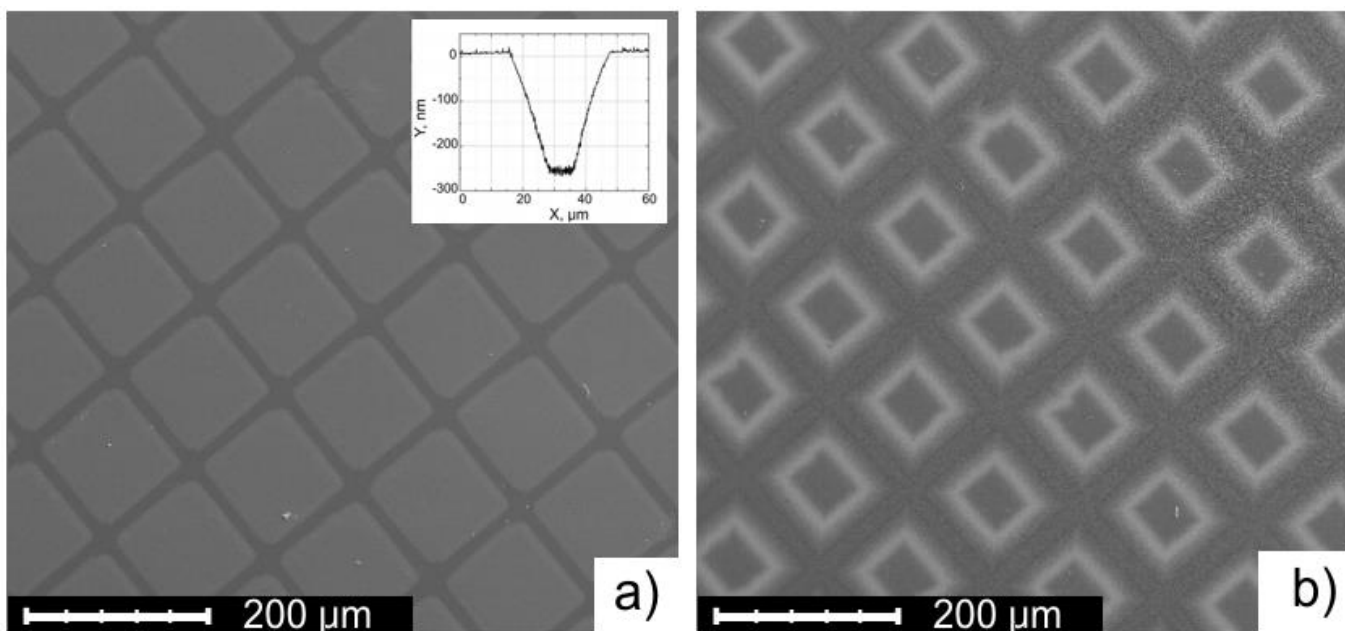
Anizotropijos atsiradimas iliustruotas 18 pav. Er_2O_3 danga, kurioje dominuoja vienos orientacijos kristalitai, yra ėsdinama iš kraštų. Šalinant kraštinius kristalitus (tamsesnės sritys), nepaveiktos geltonos sritys mažėja ir deformuojasi dėl pailgos kristalitų formos. Jų ilgio ir pločio santykis lygus 3 lemia tiek pat kartų didesnę šoninę ėsdinimo greitį išilga kristalitams kryptimi.



18 pav. Morfologijos modelio schematinis vaizdas

4.5 Erblio oksido dangų mikrofabrikavimas

Ištyrus erbio oksido ėsdinimo mechanizmą buvo atliktas dangų mikrofabrikavimas. Tam, kad būtų parodyta, jog erbio oksidas suderinamas su puslaidininkių apdirbimo technologija, Er_2O_3 dangoje ant Si(111) pagrindo buvo suformuotos 100 μm kvadratinės struktūros naudojant cheminį ėsdinimą (19 pav. a).

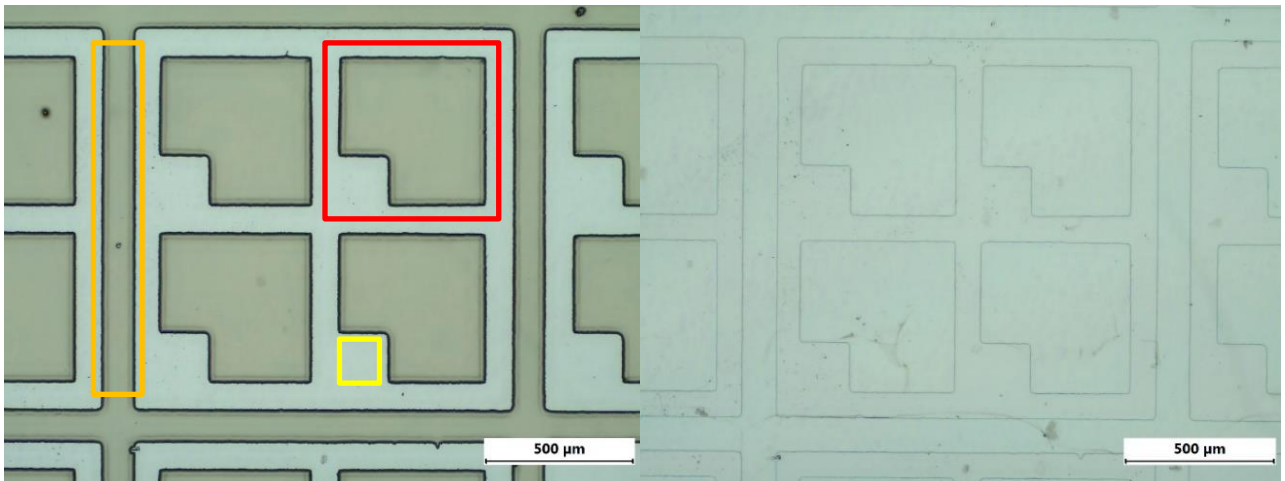


19 pav. Erbido oksido (111) ir (110) dangų mikrofabrikavimas a) ir b) atitinkamai

300 nm storio Er_2O_3 sluoksnis buvo visiškai pašalintas tarpuose tarp struktūrų, kur atsivėrė silicio pagrindas. Fotorezistas buvo naudojamas kaip kaukė, o ęsdinimas atliktas 45% koncentracijos pagal masę sieros rūgštyje 50°C temperatūroje 20 minučių. Kaukės vaizdas buvo gerai atkartotas izotropiniu šoniniu ęsdinimu, tačiau ęsdinimo į šoną ir į gylį santykis buvo 1:30, kaip matoma iš profilio matavimų 19 pav. a) įklijoje. Tokia pati kaukė buvo panaudota struktūroms formuoti ir ant Er_2O_3 (110) dangos. Šoninio ęsdinimo poveikis buvo daug stipresnis šiems sluoksniams nei Er_2O_3 (111) atveju, kaip matoma 19 pav. b). Šiame bandinyje kristalitų, išsidėsčiusių išilgai padėklo nuopjovos ir statmenai jai, santykis buvo 1:1. Todėl šoninis ęsdinimas buvo izotropiškas.

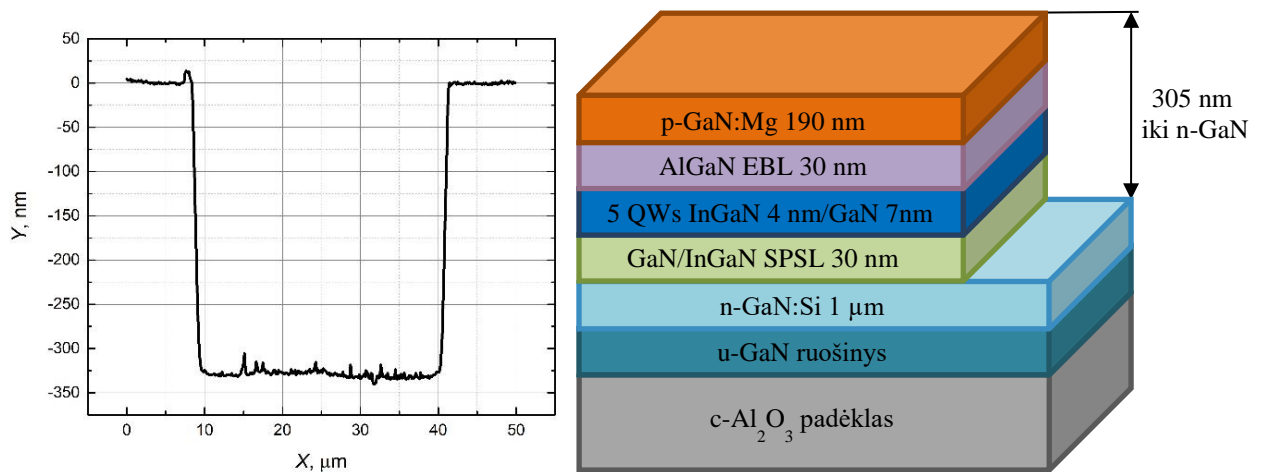
4.6 III grupės nitridų šviestukų mikrofabrikavimas

III grupės nitridų fabrikavimas atliktas formuojant mikroninės eilės šviestukų matricą InGaN/GaN kvantinių duobių bandiniuose (sluoksnių struktūra pateikta 5 pav.). Fotolitografijai naudoti pigūs spausdinti plastikiniai šablonai. Pirmame etape atliktas fotolitografijos procesas, kurio metu suformuota fotorezisto kaukė, apribojanti šviestukų planarinių struktūrų matricą (20 pav.). Raudonai apibrėžta sritis žymi fotorezisto kaukę, kur bus formuojamas šviestukas. Geltonai pažymėta sritis (ir kitos identiškos sritys, kur nėra kaukės) bus ęsdinama iki n-tipo GaN, kad būtų galima sudaryti kontaktą. Oranžine juosta apibrėžta pagalbinė linija, reikalinga sutapatinimui pakartotinės fotolitografijos metu. Vėliau atliktas sausas ICP ęsdinimas Ar ir Cl_2 plazmoje, kurio metu fotorezistu neuždengtos sritys buvo išėsdintos iki n-tipo.



20 pav. Šviestukų matricos fotorezisto kaukė kairėje ir išsėdinta struktūra dešinėje

Po sauso ėsdinimo griovelio profilis išmatuotas atominių jėgų mikroskopu (21 pav.). Pasiektas griovelio gylis ~ 330 nm rodo, kad nuėsdintas p-tipo GaN sluoksnis, kvantinės duobės bei kiti pagalbiniai sluoksniai (sudarantys 305 nm storį) ir pasiektas bei šiek tiek paėsdintas n-tipo sluoksnis. Kad elektrinis kontaktas būtų kokybiškas, prieš kontaktų formavimą bandiniai buvo ėsdinami 5 min. kambario temperatūroje HCl rūgštyje, kuri ėsdina galio oksidą.

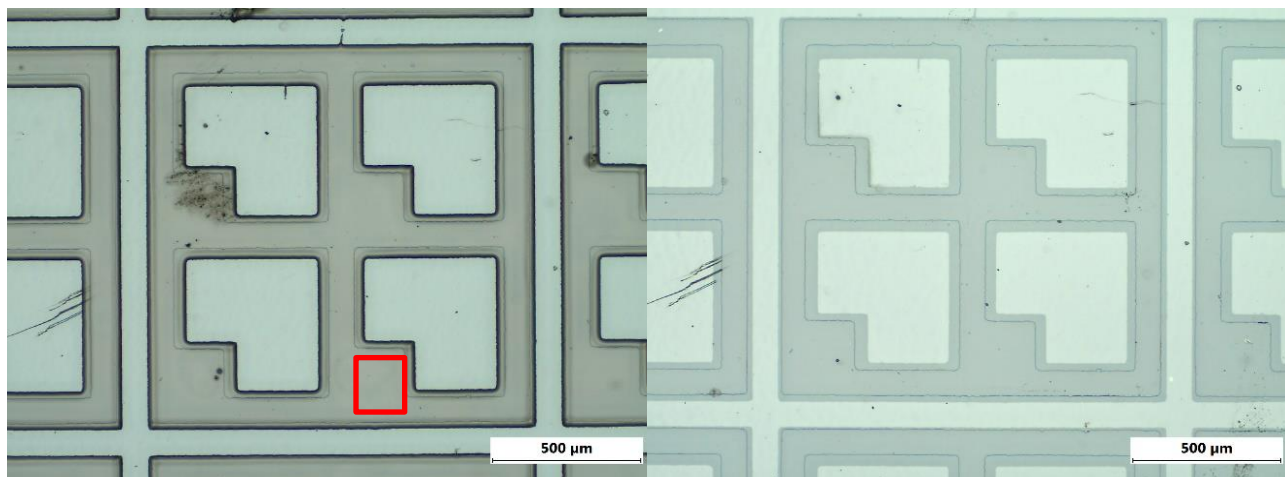


21 pav. Išsėdinto griovelio profilis kairėje ir naudoto bandinio struktūra dešinėje

4.7 Šviestukų kontaktų formavimas

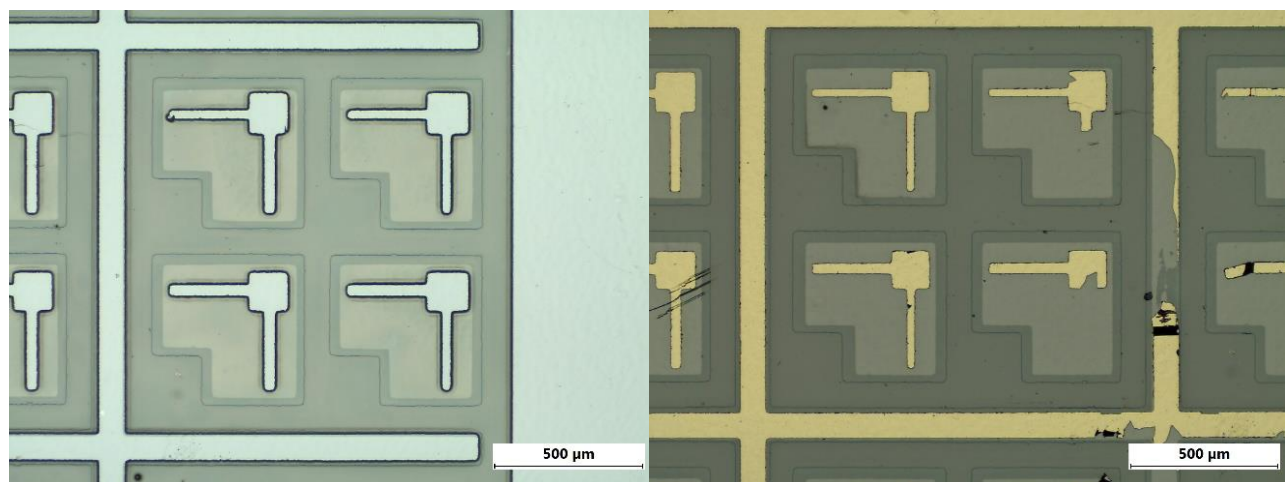
Išėsdinus planarinę struktūrą galutiniam šviestukui suformuoti reikalingi metaliniai kontaktai. Viršutiniam p-tipo galio nitrido sluoksniui, dėl nepakankamo jo laidumo, reikalingas srovės paskirstymo sluoksnis. Tam tikslui antru fotolitografijos procesu iš fotorezisto suformuota kaukė (22

pav. kairėje) ir ant p-tipo sluoksnio planarinių struktūrų paviršiuje buvo užgarintas pusiau skaidrus Ni/Au (5 nm/5 nm) sluoksnis. Tada atlikta nukėlimo procedūra (angl. lift-off). Bandiniai mirkyti acetone ultragarsinėje vonelėje, todėl fotorezisto kaukė ištirpo, nusinešdama ploną metalo sluoksnį iš tų sričių, kur jis nepageidaujamas (tamsesnės sritys, pavyzdys pažymėtas raudonai).



22 pav. Suformuota fotorezisto kaukė kairėje ir planarinės struktūros su srovės paskirstymo sluoksniu dešinėje

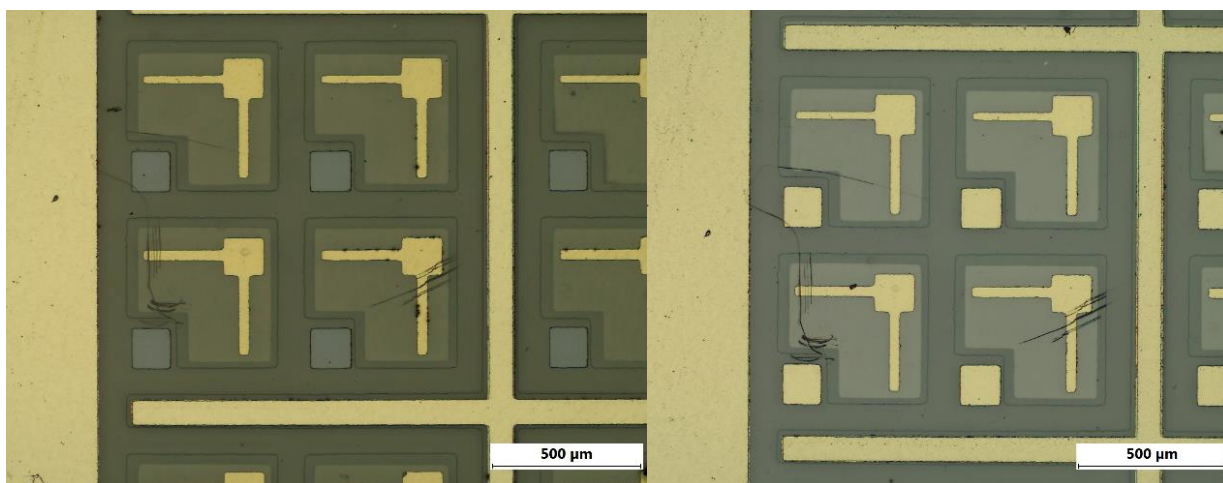
Kitas etapas – suformuoti p-tipo kontaktą ant srovės paskirstymo sluoksnio. Tam atliktas trečias fotolitografijos procesas ir suformuota kaukė kvadratiniais kontaktams su srovės paskirstymo ūseliais formuoti (23 pav.).



23 pav. Fotorezisto kaukė p-tipo kontaktui garinti kairėje ir paruošti kontaktai dešinėje

Ant šios kaukės užgarintas storesnis Ni/Au (20 nm/120 nm) kontaktas ir atlikta nukėlimo procedūra. Šis etapas reikalauja daugiausia kruopštumo ir fotolitografijos bei garinimo procesų optimizavimo. Mažas kontaktų plotas ir silpna adhezija gali lemti, kad nukėlimo metu šie kontaktai atšoks, kaip matyti 23 pav. dešinėje. Šiuo atveju dalis kontaktų galėjo atšokti dėl neoptimizuoto fotorezisto kaukės šlaito. Užgarintas metalas atkelimo metu prikimba tiek prie kontaktinės aikštelės, tiek prie fotorezisto kaukės šlaitų, todėl nukėlimo metu plaunamas fotorezistas gali vietomis pažeisti ar visai nusinešti užgarintą kontaktą.

Paskutinis, ketvirtas fotolitografijos procesas buvo atliktas n-tipo GaN kontaktui formuoti (24 pav.). Kadangi n-tipo galio nitrido sluoksnio laidumas yra didesnis nei p-tipo, srovės paskirstymo sluoksnis šiuo atveju nereikalingas ir užtenka smulkaus kontakto išsėdintoje planarinių struktūrų dalyje. Analogiškai ankstesniam etapui, buvo suformuota kaukė ir užgarintas metalas, šiuo atveju Ti/Al/Ni/Au (15 nm/150 nm/40 nm/50 nm).

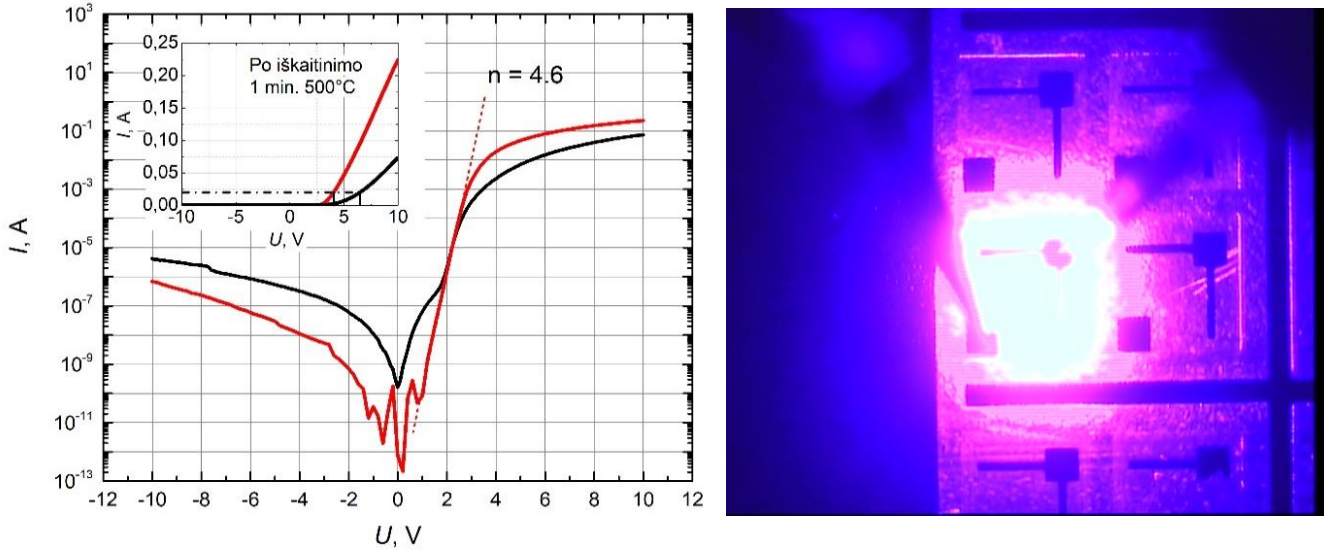


24 pav. Suformuota fotorezisto kaukė n-tipo kontaktui kairėje ir galutinė planarinė šviestuko struktūra dešinėje

4.8 Šviestukų charakterizavimas

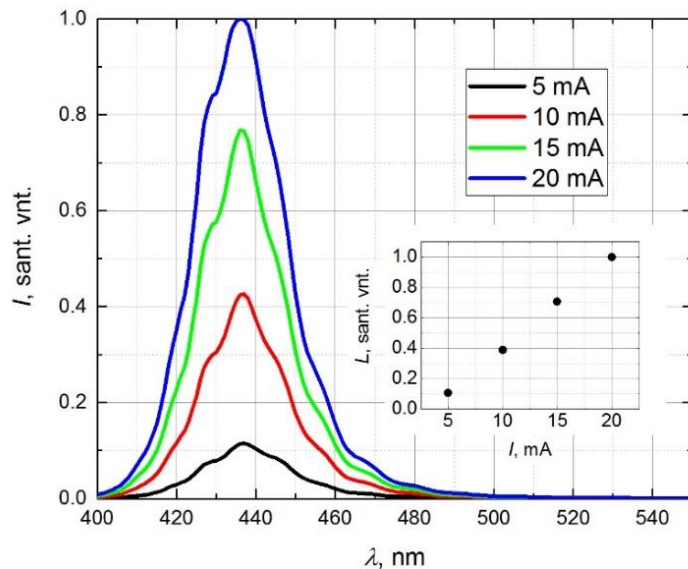
Suformuotų šviestukų elektrinės ir optinės savybės buvo įvertintos matuojant voltamperines charakteristikas (25 pav. kairėje) ir optinės spinduliuotės spektrus (26 pav.). Iš voltamperinių charakteristikų nustatyta, kad geriausių šviestukų atsidarymo įtampa ties $I = 20$ mA buvo 6.4 V. Kontaktų kokybei pagerinti paprastai po garinimo dar atliekamas iškaitinimas. Čia atliktas 50 sekundžių trukmės iškaitinimas 500°C N₂ atmosferoje. Po iškaitinimo atsidarymo įtampa sumažėjo iki 4 V. Atsidarymo įtampos sumažėjimą galėjo lemti sumažėjusi kontaktų varža dėl metalų difuzijos

kontaktuose ir potencinių barjerų sumažėjimas dėl NiO ir TiN susidarymo p-tipo ir n-tipo galio nitrido kontaktuose atitinkamai. Įvertintas idealumo faktorius ~ 4.6 , būdingas nitridiniams šviestukams, kuriuose dominuoja tunelinė srovės komponentė.



25 pav. Šviestukų voltamperinės charakteristikos kairėje ir veikiantis šviestukas dešinėje

Šviestukų optinių spektrų smailių (26 pav.) maksimumas yra ties 437 nm. Smailės padėtis nekinta tirtame srovių intervale, o normuoto integralo dydis priklauso tiesiškai nuo srovės.



26 pav. Suformuotų šviestukų išėjimo spinduliuotės spektrai

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

Ėsdinant (110) ir (111) kristalines erbio oksido dangas stebėtas paviršiaus šiurkštumo didėjimas, paviršiaus morfologijos pokyčiai ir vienodos aktyvacijos energijos. Iš to seka, kad dominuoja ėsdinimas per defektingas kristalitų ribas.

Erbio oksido šoninio ėsdinimo anizotropijai paaiškinti buvo pateiktas ėsdinimo modelis, atsižvelgiantis į bandinių paviršiaus morfologiją. Remiantis šiuo modeliu, anizotropiją lemia kristalitų forma ir orientacija.

Erbio oksido mikrofabrikavimas sėkmingai atliktas formuojant mikroninės eilės struktūras (111) ir (110) dangose ant silicio pagrindo. Todėl ši technologija suderinama su šiuolaikinėmis puslaidininkių technologijomis.

III grupės nitridų fabrikavimas buvo sėkmingai atliktas formuojant mikronines šviestukų struktūras pasitelkus plastikinius fotolitografijos šablonus. Ši pigi ir greita technologija tinkama šviestuko geometrijos optimizavimo tyrimuose.

Šviestukų iškaitinimas sumažino jų atsidarymo įtampą, tą galėjo lemti pagerėjusi kontaktų adhezija ir metalų difuzija į galio nitrido sluoksnius.

Literatūra

- [1] Z. B. Fang, S. Chen, Y. Y. Zhu, Y. Q. Wu, Y. L. Fan, Y. Y. Wang and Z. M. Jiang, „Structural and electrical characterization of ultrathin Er₂O₃ films grown on Si(001) by reactive evaporation“, *Nanotechnology*, vol. 18, no. 15, p. 155205, 2007.
- [2] H. S. Kamineni, V. K. Kamineni, R. L. Moore, S. Gallisa, A. C. Diebold, M. Huang and A. E. Kaloyeros, “Optical and structural characterization of thermal oxidation effects of erbium thin films deposited by electron beam on silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 1, p. 13104, 2012.
- [3] F.-H. Chen, J.-L. Her, Y.-H. Shao, Y. H. Matsuda and T.-M. Pan, “Structural and electrical characteristics of high- κ Er₂O₃ and Er₂TiO₅ gate dielectrics for a-IGZO thin-film transistors,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 18, 2013.
- [4] G. Adachi and N. Imanaka, “The Binary Rare Earth Oxides,” *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 4, pp. 1479–1514, 1998.
- [5] P. C. Sahu, D. Lonappan and N. V. C. Shekar, “High Pressure Structural Studies on Rare-Earth Sesquioxides,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 377, p. 12015, 2012.
- [6] H. Ono and T. Katsumata, “Interfacial reactions between thin rare-earth-metal oxide films and Si substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 13, pp. 1832–1834, 2001.
- [7] Y. Y. Zhu *et al.*, “Fowler-Nordheim hole tunneling in metal-Er₂O₃-silicon structures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 12, p. 122914, 2007.
- [8] C.-H. Kao, H. Chen, Y. T. Pan, J. S. Chiu and T.-C. Lu, “The characteristics of the high-K Er₂O₃ (erbium oxide) dielectrics deposited on polycrystalline silicon,” *Solid State Commun.*, vol. 152, no. 6, pp. 504–508, 2012.
- [9] T. Grinys *et al.*, “Facet analysis of truncated pyramid semi-polar GaN grown on Si(100) with rare-earth oxide interlayer,” *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 10, p. 105301, 2016.
- [10] T. Grinys, T. Drunga, K. Badokas, R. Dargis, A. Clark and T. Malinauskas, “Growth conditions of semi and non-polar GaN on Si with Er₂O₃ buffer layer,” *J. Alloys Compd.*, vol. 725, pp. 739–743, 2017.

- [11] D. Zhu, D. J. Wallis and C. J. Humphreys, “Prospects of III-nitride optoelectronics grown on Si,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 76, no. 10, 2013.
- [12] Y. Chang, M. Chou and T. Wang, “Synthesis and photoluminescence properties of erbium oxide thin films prepared by sol-gel method,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 1163–1167, 2018.
- [13] R. S. Smith, R. H. Sewell, A. Clark and P. Atanackovic, “Control of thick single crystal erbium oxide growth on (111) silicon,” *J. Cryst. Growth*, vol. 311, pp. 2199–2204, 2009.
- [14] M. Singh, C. S Thakur, K. Shalini, N. Bhat and S. Shivashankar, “Characterization of a Potential Gate Dielectric: MOCVD-grown Erbium Oxide on Silicon,” *Dielectrics in Emerging Technologies, Electrochemical Society Proceedings* vol. 1, pp. 358, 2003
- [15] S.-H. Chen *et al.*, “Superior electrical properties of crystalline Er₂O₃ films epitaxially grown on Si substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, 2006.
- [16] P.-Y. Chen Pei, A. B. Posadas, S. Kwon, Q. Wang, M. J. Kim, A. A. Demkov and J. G. Ekerdt, “Cubic crystalline erbium oxide growth on GaN(0001) by atomic layer deposition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 21, p. 215302, 2017.
- [17] R. Khosla, P. Kumar and S. K. Sharma, “Charge Trapping and Decay Mechanism in Post Deposition Annealed Er₂O₃ MOS Capacitors by Nanoscopic and Macroscopic Characterization,” *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, vol. 15, no. 4, pp. 610–616, 2015.
- [18] R. Khosla and S. K. Sharma, “Frequency dispersion and dielectric relaxation in postdeposition annealed high- κ erbium oxide metal–oxide–semiconductor capacitors,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 36, no. 1, p. 12201, 2018.
- [19] V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, F. Edelman, R. Brener, N. Zakharov and P. Werner, “Structural and electrical properties of electron beam gun evaporated Er₂O₃ insulator thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 2, pp. 613–620, 2004.
- [20] C. P Michael *et al.*, “Growth, processing, and optical properties of epitaxial Er₂O₃ on silicon,” *Opt. Express*, vol. 16, pp. 19649–19666, 2008.

- [21] Maria Losurdo, Maria M Giangregorio, Giovanni Bruno, Dongxing Yang, Eugene A. Irene, Alexandra A. Suvorova and M. Saunders, „Er₂O₃ as a high-K dielectric candidate“, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 9, p. 91914, 2007.
- [22] K. Singh, A. Chauhan, S. Joshi, A. Sharma, P. Kumar, S. Singh, P. Prajapati, B. K. Kushwaha, S. Johri, C. Dhanavantri, M. Rana and M. Chouhan, “Fabrication and characterization of InGaN/GaN MQWs blue light-emitting diodes on sapphire substrate,” *2013 Int. Conf. Microw. Photonics, ICMAP 2013*, no. 0001, pp. 4–5, 2013.
- [23] X. L. Nguyen, T. N. N. Nguyen, V. T. Chau and M. C. Dang, “The fabrication of GaN-based light emitting diodes (LEDs),” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 1, no. 2, 2010.
- [24] E. A. Jones, F. F. Wang and D. Costinett, “Review of Commercial GaN Power Devices and GaN-Based Converter Design Challenges,” *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Power Electron.*, vol. 4, no. 3, pp. 707–719, 2016.
- [25] S. N. Mohammad, A. A. Salvador and H. Morkoç, “Emerging Gallium Nitride Based Devices,” *Proc. IEEE*, vol. 83, no. 10, pp. 1306–1355, 1995.
- [26] C. Huh, J. M. Lee, D. J. Kim and S. J. Park, “Improvement in light-output efficiency of InGaN/GaN multiple-quantum well light-emitting diodes by current blocking layer,” *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 5, pp. 2248–2250, 2002.
- [27] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars and S. Nakamura, “Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 6, pp. 855–857, 2004.
- [28] S. I. Na, G. Y. Ha, D. S. Han, S. S. Kim, J. Y. Kim, J. H. Lim, D. J. Kim, K. I. Min and S. J. Park, “Selective wet etching of p-GaN for efficient GaN-based light-emitting diodes,” *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 18, no. 14, pp. 1512–1514, 2006.
- [29] S. J. Chang, L. M. Chang, D. S. Kuo, T. K. Ko, S. J. Hon and S. Li, “GaN-based leds with rough surface and selective koh etching,” *IEEE/OSA J. Disp. Technol.*, vol. 10, no. 1, pp. 27–32, 2014.
- [30] W. K. Wang, D. S. Wu, S. H. Lin, S. Y. Huang, K. S. Wen and R. H. Horng, “Growth and characterization of InGaN-based light-emitting diodes on patterned sapphire substrates,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 2–3, pp. 714–718, 2008.

- [31] C. Mo, W. Fang, Y. Pu, H. Liu and F. Jiang, "Growth and characterization of InGaN blue LED structure on Si(1 1 1) by MOCVD," *J. Cryst. Growth*, vol. 285, no. 3, pp. 312–317, 2005.
- [32] H. S. Yang, S. Y. Han, K. H. Baik, S. J. Pearton and F. Ren, "Effect of inductively coupled plasma damage on performance of GaN-InGaN multiquantum-well light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 10, pp. 1–3, 2005.
- [33] Z. Ji-Hong, Z. Shu-Ming, S. Xian, Z. De-Gang, Z. Jian-Jun, L. Zong-Shun, J. De-Sheng, D. Li-Hong, W. Hai, S. Yong-Sheng and others, "Fabrication and optical characterization of GaN-based nanopillar light emitting diodes," *Chinese Phys. Lett.*, vol. 25, no. 9, p. 3485, 2008.
- [34] C.-C. Yang, C.-F. Lin, R.-H. Jiang, H.-C. Liu, C.-M. Lin, C.-Y. Chang, D.-S. Wu, H.-C. Kuo and S.-C. Wang, "Wet Mesa Etching Process in InGaN-based Light Emitting Diodes," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 11, no. 7, p. H169, 2008.
- [35] Y. D. Zhuang, C. J. Lewins, S. Lis, P. A. Shields and D. W. E. Allsopp, "Fabrication and characterization of light-emitting diodes comprising highly ordered arrays of emissive InGaN/GaN nanorods," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 25, no. 11, pp. 1047–1049, 2013.
- [36] Y. Da Lin, A. Chakraborty, S. Brinkley, H. C. Kuo, T. Melo, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. Denbaars and S. Nakamura, "Characterization of blue-green m-plane InGaN light emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 26, 2009.
- [37] S. Nakamura and M. R. Krames, "History of gallium-nitride-based light-emitting diodes for illumination," *Proc. IEEE*, vol. 101, no. 10, pp. 2211–2220, 2013.
- [38] X. L. Hu, H. Wang and X. C. Zhang, "Fabrication and characterization of GaN-based light-emitting diodes without pre-activation of p-type GaN," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, 2015.
- [39] P. Tian, J. J. D. McKendry, E. Gu, Z. Chen, Y. Sun, G. Zhang, M. D. Dawson and R. Liu, "Fabrication, characterization and applications of flexible vertical InGaN micro-light emitting diode arrays," *Opt. Express*, vol. 24, no. 1, p. 699, 2016.
- [40] D. Mistele, F. Fedler, H. Klausning, T. Rotter, J. Stemmer, O. K. Semchinova and J. Aderhold, "Investigation of Ni/Au-contacts on p-GaN annealed in different atmospheres," *J. Cryst. Growth*, vol. 230, no. 3–4, pp. 564–568, 2001.

- [41] Z. Z. Chen, Z. X. Qin, Y. Z. Tong, X. D. Hu, T. J. Yu, Z. J. Yang, X. M. Ding, Z. H. Li and G. Y. Zhang, "Thermal annealing effects on Ni/Au contacts to p type GaN in different ambient," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 100, no. 2, pp. 199–203, 2003.
- [42] C.-Y. Hsu, W.-H. Lan and Y. S. Wu, "Effect of thermal annealing of Ni/Au ohmic contact on the leakage current of GaN based light emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 12, pp. 2447–2449, 2003.
- [43] S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, K. J. Duxstad, E. E. Haller, Z. F. Fan, S. N. Mohammad, W. Kim, A. E. Botchkarev and H. Morkoç, "Microstructure of Ti/Al and Ti/Al/Ni/Au Ohmic contacts for n-GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 11, pp. 1556–1558, 1996.
- [44] W. Hou, T. Detchprohm and C. Wetzel, "Effects of oxygen thermal annealing treatment on formation of ohmic contacts to n-GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 24, pp. 1–4, 2012.
- [45] C.-Y. Huang, H.-M. Ku, C.-Z. Liao and S. Chao, "MQWs InGaN/GaN LED with embedded micro-mirror array in the epitaxial-lateral-overgrowth gallium nitride for light extraction enhancement," *Opt. Express*, vol. 18, no. 10, p. 10674, 2010.
- [46] E. M. Bourim and J. I. Han, "Electrical characterization and thermal admittance spectroscopy analysis of InGaN/GaN MQW blue LED structure," *Electron. Mater. Lett.*, vol. 11, no. 6, pp. 982–992, 2015.
- [47] A. Žukauskas, *Puslaidininkiniai šviestukai*, Progretus spaustuvė, p. 159-165, 2008.
- [48] Internetinis puslapis <http://www.lithoguru.com/scientist/lithobasics.html>, 2019-05-21.
- [49] K. Badokas, "MOCVD nitridinių p-i-n struktūrų formavimas spinduliuotės jutikliams: Optoelektronikos medžiagų ir technologijų magistrantūros studijų programos baigiamasis darbas.", Vilnius: Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, pp. 1-44, 2018.
- [50] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger and H. Baumgärtel, "Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, p. 3626, 1990.
- [51] D. A. Stocker, E. F. Schubert, and J. M. Redwing, "Crystallographic wet chemical etching of GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 18, pp. 2654–2656, 1998.

- [52] I. Barin and G. Platzki, Thermochemical data of pure substances, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1995.
- [53] R. J. M. Konings *et al.*, “The Thermodynamic Properties of the f-Elements and their Compounds. Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 43, no. 1, p. 13101, 2014.
- [54] W. Mao, T. Chikada, A. Suzuki, T. Terai and H. Matsuzaki, „Dependence of surface orientation of erbium oxide on hydrogen behaviors“, *J. Plasma Fusion Res.*, vol. 11, p. 30, 2015.
- [55] T. Palacios *et al.*, “Wet etching of GaN grown by molecular beam epitaxy on Si(111),” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 15, p. 996, 2000.
- [56] M. A. Gosálvez, A. S. Foster and R. M. Nieminen, “Atomistic simulations of surface coverage effects in anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 202, no. 3, pp. 160–182, 2002.

Summary

Tomas Drunga

Microfabrication of Erbium Oxide and III Group Nitrides by Photolithography and Etching

The aim of this research is to apply photolithography and etching methods in order to fabricate micrometer size structures in erbium oxide and III group nitride crystal films.

The rare earth oxide Er_2O_3 is distinguished for its exceptional and diverse properties, which can benefit various fields of semiconductor technology. In particular, erbium oxide is characterized by a high dielectric constant (~ 14), a wide bandgap (~ 5.6 eV), high conduction band offset relative to silicon and high thermal and chemical resistivity. Erbium oxide grown on silicon substrates reacts poorly with Si and retains its properties unchanged even up to 900°C . All of these aforementioned properties are favorable for an application as a high-k gate dielectric in complementary-metal-oxide-semiconductor (CMOS) technology.

Due to its stability erbium oxide can serve as a buffer layer for III group nitrides such as GaN epitaxially grown on silicon. Erbium oxide reduces the lattice mismatch between Si and GaN. However, due to the mismatch of thermal expansion coefficients, the cracks can be observed if thick GaN layers are grown. The cracks can be avoided in the formed films by patterning the substrate into separate areas. In such a patterned structure the stress is relieved by elastic relaxation of the film at the pattern edges.

The unique properties and promising applications lead to the necessity to investigate the patterning of erbium oxide. The cheapest way to perform patterning is through the wet chemical etching. Till now, the comprehensive research in this area has not yet been presented. Therefore, in this paper we report on the wet etching mechanism of erbium oxide in sulfuric acid solution. The wet etching parameters were optimized to achieve well defined structures, and the surface morphology, as well as the etching mechanism were studied in detail.

In the second part of the thesis the microfabrication of III group nitrides is also presented. Cheap plastic photolithography masks were chosen for the fabrication of LED structures. By performing several photolithography, etching and coating steps, a matrix of blue InGaN LED chips was successfully fabricated. These LEDs were characterized by electrical and optical methods.

DRUNGA, Tomas. Erblio oksido ir III grupės nitridų mikrofabrikavimas taikant fotolitografiją ir ėsdinimą: Optoelektronikos medžiagų ir technologijų magistrantūros studijų programos baigiamasis darbas. Vad. Tomas Grinys. Vilnius: Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, 2019, 41 p.

Šiame darbe ištirtos erblio oksido ir III grupės nitridų mikrofabrikavimo galimybės naudojant fotolitografiją ir ėsdinimą. Nustatytos erblio oksido kristalinių dangų cheminio ėsdinimo sieros rūgštyje kinetikos ir aktyvacijos energijos. Ištirta dangų paviršiaus morfologijos evoliucija ėsdinimo metu bei šoninio ėsdinimo anizotropija formuojant struktūras. Panaudojus išmatuotus ėsdinimo parametrus sėkmingai atliktas erblio oksido dangų mikrofabrikavimas ant silicio pagrindo. III grupės nitridų mikrofabrikavimui atlikti pasirinkta planarinė InGaN šviestuko struktūra. Pasitelkus fotolitografijos su plastikiniais šablonais, sauso ėsdinimo ir metalų garinimo procesus, šviestukų struktūra buvo išėsdinta ir suformuoti kontaktai. Sėkmingai suformuotas mėlynas šviestukas buvo charakterizuotas elektriniais ir optiniais metodais.