

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Kazimieras Badokas

MOCVD NITRIDINIŲ p-i-n STRUKTŪRŲ FORMAVIMAS SPINDULIUOTĖS JUTIKLIAMS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų
studijų programa

Studentas

Kazimieras Badokas

Leista ginta

2018-05-25

Darbo vadovas

dr. Tadas Malinauskas

Instituto atstovas

prof. Eugenijus Gaubas

Vilnius 2018

Turinys

Įvadas.....	3
1. Technologija.....	4
1.1 Metalorganinis nusodinimas iš garų fazės.....	4
1.2 Lazerinis sluoksnių nukėlimas.....	7
1.3 Sausasis ėsdinimas.....	9
2. Spinduliuotės jutiklio sandara.....	13
2.1 Galio nitridas.....	13
2.2 Kontaktai.....	14
2.3 Spinduliuotės jutikliai.....	16
3. Jutiklio gamyba ir tyrimas.....	18
3.1 GaN sluoksnių auginimas.....	18
3.2 Kontakto formavimas ir iškaitinimas.....	21
3.3 Jutiklio formavimas sausojo ėsdinimo būdu.....	27
3.4 Jutiklio formavimas sluoksnio lazerinio nukėlimo būdu.....	32
3.5 Elektriniai matavimai.....	34
4. Pagrindinių rezultatų aptarimas.....	36
Išvados.....	38
Summary.....	39
Literatūros sąrašas.....	40

Įvadas

Galio nitrido pagrindu veikiantys prietaisai jau yra radę įvairių taikymo nišų. Ko gero geriausiai šis puslaidininkis žinomas apšvietimo technologijų pramonėje. *Tiesus* draustinis tarpas bei galimybė valdyti jo plotį ultravioletinėje ir regimojoje elektromagnetinio spektro dalyse, į galio nitrido lydinį įterpiančių III grupės elementų, atveria plačias pritaikymo fotonikoje galimybes. Prieš keliasdešimt metų išstobulinta efektyviai šviečiančių mėlynų šviestukų gamybos technologija prisidėjo prie perversmo apšvietimo technologijų sektoriuje. Ypatinga jos svarba 2014 metais buvo įvertinta net Nobelio premija. Be to, platus draustinis tarpas (3,4 eV), sąlyginai didelė lydymosi temperatūra, geras mechaninis, radiacinis atsparumas ir šiluminis laidumas įgalina šių prietaisų panaudojimą aukštos temperatūros ir padidintos radiacijos aplinkose.

Pastaruoju metu nemažas dėmesys skiriamas galio nitrido pagrindu veikiantiems jutikliams, taikomiems ultravioletinės ir įvairių tipų jonizuojančiosios spinduliuotės aptikimui. Šių prietaisų rinką sudaro ne tik tokios galingos industrijos, kaip kosmosas, medicina ir branduolinė energetika, bet ir labai specifiniai taikymai. Vienas jų – Didysis hadronų greitintuvas, kuriame sumontuoti galio nitrido jutikliai įgytų pranašumą dėl savo radiacinio atsparumo ir greitaveikos, palyginus su dabar plačiai paplitusiais silicio detektoriais [1]. Šie prietaisai galėtų būti naudojami ir kaip ilgalaikio apšvitinimo dozimetrai.

Visgi susiduriama su įvairiomis problemomis, ribojančiomis galio nitrido jutiklių taikymą. Didžiausi sunkumai kyla dėl didelio storio (tūrinių) galio nitrido prietaisų gamybos technologijos brangumo ir sudėtingumo. Dedama daugybė pastangų ir lėšų siekiant paspartinti galio nitrido technologijų plėtrą.

Šis darbas buvo atliktas vykdant mokslinį projektą, skirtą jonizuojančiosios spinduliuotės jutiklių kūrimo technologijų vystymui. Projektą sudarė keletas atskirų technologinių etapų, tokių kaip sąlyginai itin storo ($> 30 \mu\text{m}$) galio nitrido ruošinių auginimas, jutiklio geometrijos parinkimas, lazerinis sluoksnių nukėlimas, kristalų pjaustymas, šlapiasis ir sausasis ėsdinimai bei ominių kontaktų formavimas. Daugiausia dėmesio darbe buvo skiriama įvairių technologinių jutiklių formavimo etapų optimizavimui.

Baigiamojo darbo tikslas – nustatyti optimalius p-i-n struktūros galio nitrido spinduliuotės jutiklių formavimo technologijos procesų parametrus ir pagaminti pačius jutiklius.

1. Technologija

Puslaidininkių prietaisų gamyboje įprastai naudojami bent keli atskiri technologiniai procesai. Kiekvieno etapo metu yra keičiamos medžiagos savybės arba matmenys, pridedami nauji sluoksniai arba pašalinami jau nebereikalingi. Šiame skyriuje plačiau apžvelgiami literatūroje pateikti rezultatai. Taip pat pristatomi pagrindiniai darbe naudoti gamybos ir mikroapdirbimo metodai.

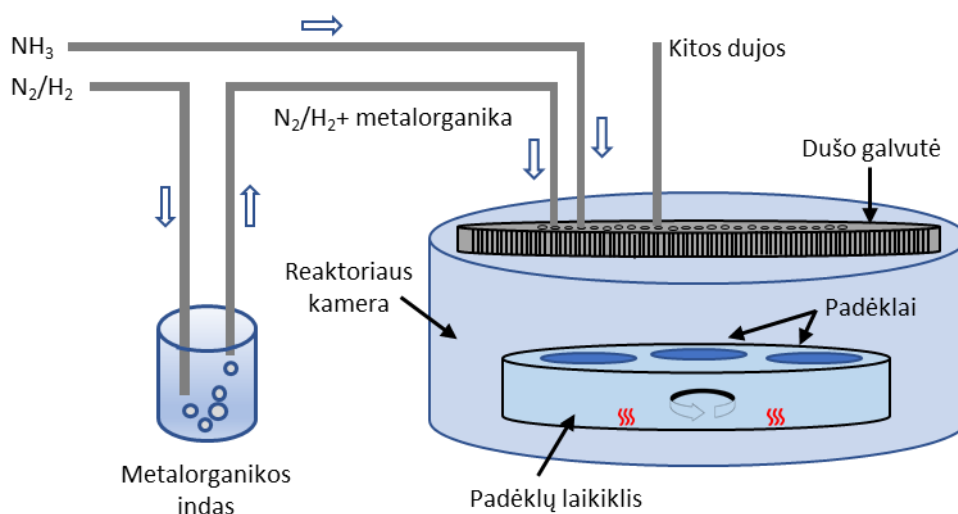
1.1 Metalorganinis nusodinimas iš garų fazės

Didelė dalis puslaidininkių, naudojamų šiuolaikiniuose elektronikos ir optoelektronikos prietaisuose, yra sudėtiniai – sudaryti iš dviejų ar daugiau skirtingų medžiagų. Skirtingų atomų tarpusavio santykio ir priemaišų parinkimas įgalina optimalių savybių puslaidininkių komponentų kūrimą kiekvienam konkrečiam taikymui, o labai plonų sluoksnių auginimas leidžia stipriai sumažinti prietaisų matmenis, išnaudoti kvantinius reiškinius bei taupyti medžiagas ir energiją. Šiems tikslams pasiekti dažniausiai naudojamas epitaksinių sluoksnių formavimas ant savųjų (homoepitaksija) arba kitarūšių (heteroepitaksija) padėklų. Vienas iš keleto sluoksnių auginimo metodų yra metalorganinis nusodinimas iš garų fazės (angl. *metalorganic chemical vapor deposition*, MOCVD), pirmąkart pademonstruotas prieš beveik pusę amžiaus, o dabar plačiai paplitęs nuo mokslinių laboratorijų iki pramoninių gamybos linijų visame pasaulyje [2].

MOCVD metodu auginami įvairios sudėties kristaliniai ir polikristaliniai sluoksniai, legiruotos struktūros, heterosandūros, kvantinės duobės ir supergirdelės. Didelis augimo greitis ($> 1 \mu\text{m/h}$) ir sąlyginai nesudėtinga įranga, lyginant su molekulinio pluoštelio epitaksija ar panašia technika, lemia platų MOCVD panaudojimą. Šiuo būdu gaminami šviesą emituojantys diodai (angl. *light emitting diodes*, LED), didelio elektronų judrio tranzistoriai (angl. *high electron mobility transistors*, HEMT) bei įvairūs jutikliai [3–5].

MOCVD metodas išsiskiria iš kitų cheminio nusodinimo būdų naudojamomis specifinėmis pirmtakėmis medžiagomis (metalorganika), sudarytomis iš metalo (pvz.: Al, Ga, In) ir alkanų (pvz.: CH_4) ligandų komplekso. III grupės nitridų auginimui dažniausiai naudojami metalorganiniai junginiai: trimetil-aliuminis (TMAI), trimetil-galis (TMGa), trimetil-indis (TMIn), kurie į reaktoriaus aktyviają zoną yra transportuojami nešančiosiomis azoto (N_2) arba vandenilio (H_2) dujomis. III grupės nitridų legiravimui naudojamas silanas (SiH_4) arba bis-ciklopentadien-magnis (Cp_2Mg), kurie yra Si ir Mg atomų šaltiniai atitinkamai n ir p tipo laidumui sukurti. Atominiis azotas gaunamas termiškai skylant amoniakui (NH_3).

Vertikalaus srauto, dušo galvutės tipo reaktoriuose cheminiai junginiai į augimo zoną patenka per dušo galvutės tipo purkštuvą. Skysta metalorganika (TMIn atveju naudojami kieti metalorganikos milteliai) yra laikoma specialiuose induose (angl. *bubbler*), kuriuose tiksliai palaikoma nustatyta temperatūra, lemianti metalorganikos sočiųjų garų slėgį. Nešančiosios dujos, pereidamos per šiuos indus, įsisotina metalorganikos garų ir patenka į augimo kamerą. Dujų srautai yra tiksliai kontroliuojami masės srauto valdikliais. Epitaksijai paruošti padėklai sudedami ant specialaus, chemiškai inertiško, grafitinio laikiklio, kuris proceso metu yra sukamas homogeniškam padėklų padengimui pasiekti ir kaitinamas iki aukštos (įprastai nuo 500 °C iki 1300 °C) temperatūros. Reaktoriaus kameros sienos yra šaldomas vandeniu, siekiant išvengti kristalų augimo ant jų. MOCVD reaktoriaus principinė schema pateikta 1 paveikslėlyje.



1 pav. Dušo galvutės tipo MOCVD reaktoriaus principinė schema III grupės nitridų auginimui.

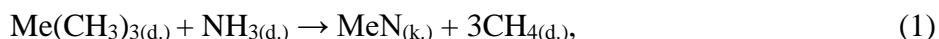
Epitaksinių sluoksnių augimas yra kontroliuojamas parenkant įvairius parametrus. Augimui yra nustatomas slėgis, kuris dažniausiai yra mažesnis už atmosferinį. Taip pat nešančiosios dujos, dujų srautai bei V ir III grupės elementų pirmtakų santykis, vadinamas V-III santykiu. Nors GaN susidarymui reikia Ga ir N atomų santykiu 1:1, tačiau dėl skirtingo metalorganikos ir amoniako skilimo efektyvumo V-III santykis būna didesnis ir gali stipriai lemti augančių sluoksnių savybes [6].

Padėklo temperatūra taip pat daro nemažą įtaką epitaksinių sluoksnių augimo greičiui ir kristalinei kokybei. Dėl to labai svarbu užtikrinti vienodą temperatūrą visame padėklo paviršiuje. Priešingu atveju užaugę kristaliniai sluoksniai yra nehomogeniški, jų optinės ir elektrinės savybės skiriasi priklausomai nuo vietos ant padėklo [7].

GaN kristalų augimo fazes galima sąlyginai suskirstyti į tris skirtingus temperatūrinius intervalus. Esant žemai temperatūrai (< 600 °C) vyrauja kinetinis augimas, kurio metu augimo greitį tiesiogiai lemia padėklo temperatūra, nes nuo jos priklauso pirmtakių medžiagų skilimo sparta.

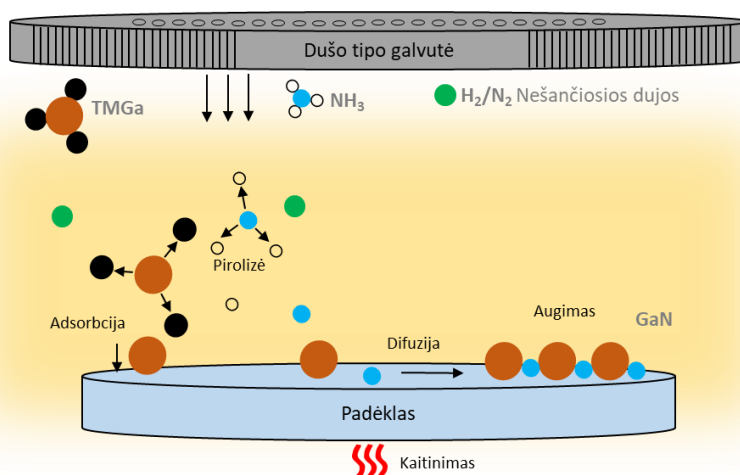
Difuziniame augime (< 1100 °C) didžiausią įtaką augimo greičiui turi molekulių difuzijos per reakcijų zoną sparta. Šiuo atveju augimo greitis beveik nepriklauso nuo padėklo temperatūros gana plačiame temperatūrų intervale. Dar labiau kylant temperatūrai pradeda dominuoti desorbcinis augimas ir sluoksnio formavimosi sparta pradeda mažėti dėl medžiagų nugaravimo nuo padėklo bei parazitinių junginių formavimosi reakcijų zonoje, ribojančio pirmtakų srautą padėklo link [8].

MOCVD augimo metu įvairios reakcijos, kurios nėra lengvai prognozuojamos, vyksta tiek virš, tiek ant padėklo. Auginant III grupės nitridų epitaksinius sluoksnius aukštoje temperatūroje ties padėklu skyla metalorganika ir amoniakas, vykstant cheminei reakcijai formuojasi naujas junginys. Apibendrintai ši reakcija užrašoma taip:



kur Me – metalas (pvz.: Ga, Al), d. ir k. – dujinė ir kietą būsenos atitinkamai.

Virš padėklų susidaro karštų dujų sluoksnis, vadinamas reakcijų zona (2 pav. geltona sritis). Į šią zoną yra transportuojamos pirmtakės medžiagos kartu su nešančiosiomis dujomis. Difuzijos dėka molekulės keliauja link padėklo, vykstant pirolizei (terminiam medžiagų irimui bedeguonėje aplinkoje) dalis jų skyla ir yra adsorbuojamos padėklo paviršiuje arba sudaro sudėtinius junginius reakcijų zonoje. Adsorbuoti atomai difunduoja padėklo paviršiumi link augimo vietų, kur formuojasi salos. Dalis atomų ar junginių nesukimba su paviršiumi ir yra desorbuojami bei pašalinami iš reaktoriaus kameros kartu su kitomis dujomis.



2 pav. Supaprastinta GaN sluoksnio auginimo MOCVD metodu schema ir reaktoriuje vykstantys procesai.

Šiame darbe legiruotų ir nelegiruotų GaN sluoksnių auginimai buvo atlikti naudojant AIXTRON kompanijos vertikalaus srauto, dušo galvutės tipo MOCVD reaktorių, eksploatuojamą Vilniaus universiteto Fotonikos ir nanotechnologijų institute.

1.2 Lazerinis sluoksnių nukėlimas

Kuriant įvairius optoelektronikos prietaisus dažnai pageidaujama nuo padėklo atskirti užaugintus epitaksinius sluoksnius jų nepažeidžiant. Tai ypač aktualu dirbant su III grupės nitridų puslaidininkiais, kadangi jų auginimui reikalingos sąlyginai aukštos temperatūros (> 500 °C), apribojančios padėklų pasirinkimą. Dėl to praktiškai neįmanoma tiesiogiai realizuoti nitridų auginimo ant polimerinių padėklų, smarkiai praplečiančių prietaisų pritaikymo galimybės lanksčiosios elektronikos pramonėje ir medicinoje [9]. Tam tikrais atvejais yra reikalinga užaugintą struktūrą perkelti ant metalinio padėklo, kurį vėliau būtų galima naudoti kaip vieną iš kontaktų (metalas-puslaidininkis sandūra). Kuriant šviestukus sluoksnių nukėlimas ir perkėlimas ant kito padėklo gali padidinti šviesos ištrūkumą bei šilumos nuvedimą nuo aktyviosios srities.

Užauginus III grupės nitridų sluoksnius ant tokių padėklų kaip silicis, silicio karbidas (SiC) ar safyras (Al₂O₃), bandoma juos perkelti ant kitų padėklų įvairiais metodais. Viena naujesnių idėjų – nuotolinė van der Waals epitaksija (angl. *vdW remote epitaxy*) panaudojant grafeno tarp sluoksnius [9].

Visgi, vienas labiausiai šiuo metu paplitusių sluoksnių perkėlimo metodų yra lazerinis sluoksnių nukėlimas (angl. *laser lift-off*, LLO). Šis metodas pagrįstas skirtingu lazerinės spinduliuotės sugerties intensyvumu padėklo ir epitaksinio sluoksnių medžiagose. GaN draustinis tarpas – apie 3,4 eV, taigi ši medžiaga puikiai sugeria spinduliuotę, kurios bangos ilgis < 365 nm. Tuo tarpu safyras išlieka skaidrus visoje artimojoje UV srityje [11]. Atitinkamai parinkus lazerio bangos ilgį, jo spinduliuotė pereina Al₂O₃ padėklą praktiškai be energijos nuostolių, tačiau yra stipriai sugerama GaN sluoksnyje – iškart už padėklo ir epitaksinio sluoksnių ribos. Lokaliai pakilus temperatūrai (> 800 °C) yra nutraukiami cheminiai ryšiai, suardoma medžiagos kristalinė gardelė, o GaN suskyla [12]:



kur s. – skysta būsena.

Siekiant kuo mažiau pažeisti LLO būdu apdirbamą dangą yra svarbus tinkamų lazerio parametrų pasirinkimas. Nukeliant plonas dangas lazerio impulsu medžiagai perduodamos energijos sparta turėtų būti didesnė už šiluminės difuzijos greitį, taip išvengiant dangų pažeidimo [13]. LLO procesui naudojant femtosekundinį lazerį, impulso metu visa spinduliuotės energija yra perduodama medžiagai dar prieš prasidedant šilumai, dėl to stipriai sumažėja terminio poveikio išplitimas. Tai pagerina mikroapdirbimo kokybę, nes nukėlimo vieta yra žymiai tiksliau lokalizuota medžiagoje. Šiam tikslui pasiekti VU Lazerinių tyrimų centre buvo sukurta FemtoLIFT technologija.

Tą pačią technologiją galima pritaikyti ir III grupės nitridų dangų raižymui – lazerinei abliacijai [14]. Norint nukelti tam tikros formos, mažo paviršiaus ploto ($\leq 3 \times 3 \text{ mm}^2$) sluoksnius, prieš LLO procesą GaN turi būti apipjaunamas nustatytos geometrijos perimetru. Lazerio spinduliuotės sugerties tarp safyro padėklo ir GaN sluoksnių skirtumas leidžia tiksliai pašalinti visą nitrido sluoksnį iki pat padėklo. GaN abliacija automatiškai sustoja pasiekus safyro pagrindą, kadangi spinduliuotė ten nebesugeriama.

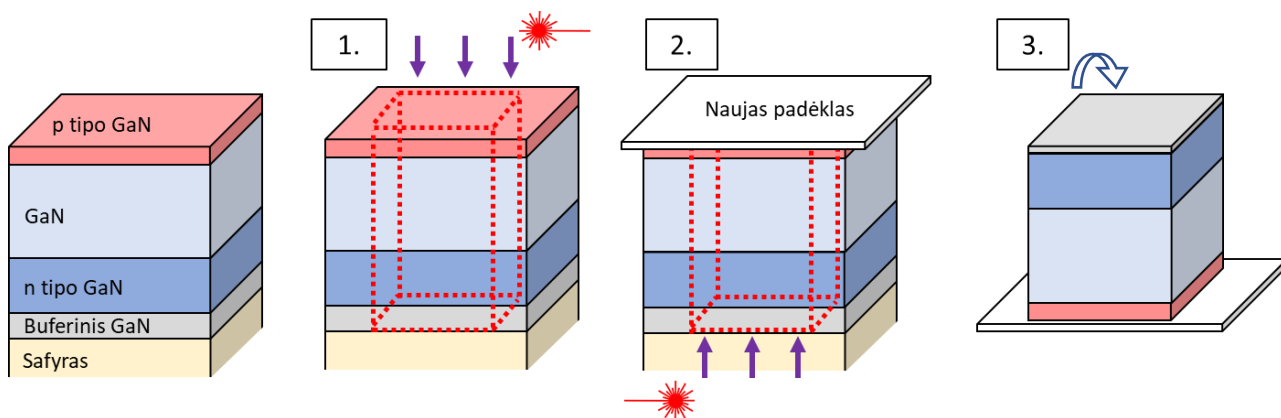
Visą GaN ruošinių nukėlimo procesą, naudotą šiame darbe, galima suskirstyti į tris pagrindinius technologinius žingsnius (grafiškai procesas pavaizduotas 3 paveikslėlyje):

1. Reikiamos geometrijos GaN dangos apipjovimas iki safyro padėklo. Lazerio spinduliuotė fokusuojama iš GaN sluoksnio pusės. Naudojama Yb:KGV femtosekundinė MGF Šviesos konversija lazerinė sistema Pharos: bangos ilgis – 343 nm, impulso trukmė – 300 fs, spinduliuotės dažnis – 100 kHz, spinduliuotės įtekio vertė – apie 2 J/cm^2 . Abliacija automatiškai sustoja ties safyro padėklu. Abliavimo griovelio plotis – $25 \mu\text{m}$.

2. Apipjautas sluoksnis klijuojamas prie kito padėklo. Pavyzdžiui prie terminės lipnios juostelės (angl. *thermal release tape*), kuri praranda savo sukibimo savybes aukštoje temperatūroje ($> 100 \text{ }^\circ\text{C}$). Tokia juostelė reikalinga norint pernešti nukeltus sluoksnius ant kitų padėklų. GaN sluoksnis yra nukeliamas veikiant lazerio spinduliuote iš safyro pusės. Naudojama pirmame žingsnyje aprašyta įranga. Spinduliuotės įtekis apie 1 J/cm^2 .

3. GaN sluoksnis yra iškeliamas traukiant už priklijuoto naujo padėklo. Prieš tai visas ruošinys pašildomas iki $30 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros, kad Ga lašai suskystėtų ir sluoksnis lengviau atsikabintų. Nukelta danga yra labai plona ($\approx 30 \mu\text{m}$) ir trapi, dėl to dažnai sutrūkinėja.

Taip paruoštą sluoksnį jau galima naudoti tolesniam apdirbimui arba kontaktų formavimui.



3 pav. GaN ruošinio struktūra ir nukėlimo ant polimerinės juostelės etapai (mastelis neišlaikytas).

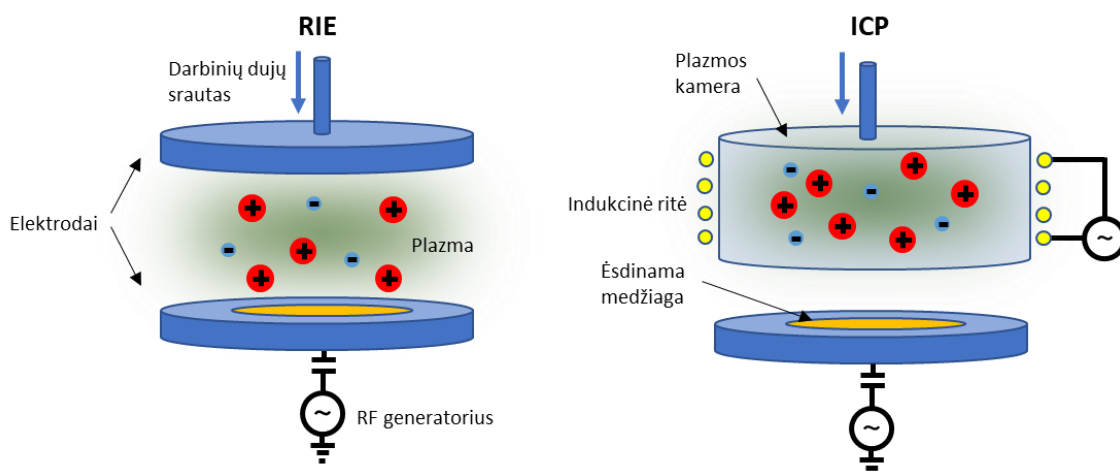
Visi GaN dangų nukėlimo lazeriu darbai, nurodžius geometrinius parametrus, buvo atlikti VU Lazerinių tyrimų centre dr. Domo Paipulo ir jo grupės narių.

1.3 Sausasis ėsdinimas

Daugumos šiuolaikinių puslaidininkių prietaisų gamyboje yra naudojami įvairūs mikroapdirbimo būdai, skirti suformuoti mikronų dydžio ar dar mažesnių matmenų struktūras. Vienas iš metodų, skirtų pašalinti nereikalingus, kauke neuždengtus medžiagos sluoksnius yra ėsdinimas, skirstomas į šlapiąjį (angl. *wet etching*) ir sausąjį (angl. *dry etching*). Pastarasis ėsdinimo metodas, lyginant su šlapiuoju, yra labiau anizotropiškas. Ėsdinimo rezultatai geriau atkartojami tarp atskirų bandymų, galima formuoti mažesnių matmenų struktūras ir tiksliai kontroliuoti procesą tiesiog įjungiant/išjungiant elektrinį lauką, tačiau šis ėsdinimas yra mažai selektyvus medžiagų atžvilgiu [15].

Dažnai pasitaikantys sausojo ėsdinimo tipai yra reaktyvusis joninis ėsdinimas (angl. *reactive ion etching*, RIE) ir ėsdinimas induktyviai generuojama plazma (angl. *inductively coupled plasma*, ICP). Šių ėsdinimo metodų esmę sudaro medžiagos paviršiaus bombardavimas didele kinetine energiją turinčiais ir kryptingai judančiais plazmos jonais, kurie fiziškai išmuša atomus iš medžiagos sluoksnio. Proceso metu taip pat naudojami chemiškai agresyvūs junginiai (pvz. halogenidai), galintys sudaryti lakius cheminius junginius kartu su ėsdinama medžiaga ir ją efektyviai pašalinti nuo paviršiaus.

Įrenginio ėsdinimo kamera yra sudaryta iš dviejų vertikalių elektrodų, kurių vienas įprastai yra įžemintas, o kitas per kondensatorių prijungtas prie kintamo dažnio (13,56 MHz) generatoriaus (angl. *radio frequency*, RF). Ėsdinama struktūra dedama ant apatinio elektrodo, o iš viršaus į kamerą yra tiekiamos darbinės dujos. Principinė RIE ir ICP įrenginių schema pavaizduota 4 paveikslėlyje.



4 pav. RIE ir ICP ėsdinimo įrenginių principinė schema.

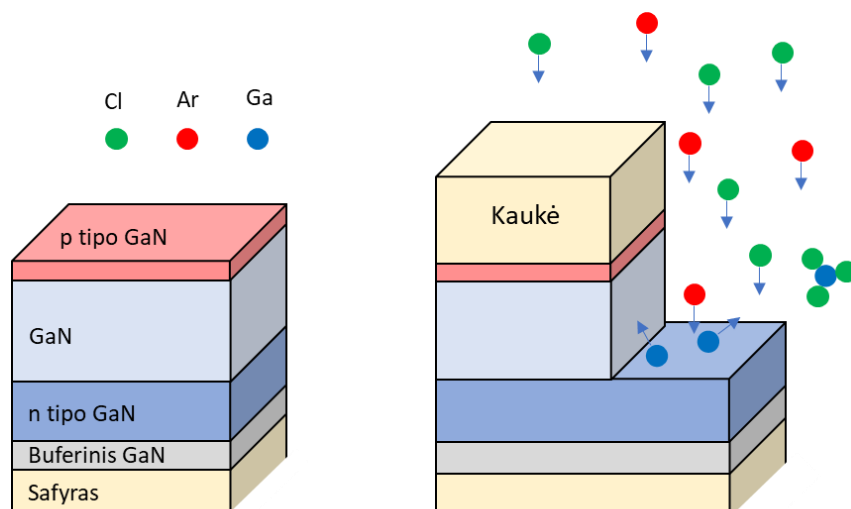
Atsiradus kintamam elektriniam laukui dujose atsitiktinai esantis bent vienas laisvas elektronas, judėdamas elektriniame lauke įgyja pakankamai kinetinės energijos, kad išmuštų kitą

elektroną iš atsitiktinai pasitaikiusio dujų atomo (arba molekulės) ir jį jonizuotų. Taip pradeda grandininė reakcija ir tarp elektrodų susidaro darbinų dujų plazma – jonizuotų atomų ir laisvų elektronų sritis. Plazmoje vyksta ir kiti procesai – elastiniai ir neelastiniai dalelių susidūrimai. Jų metu atomas gali būti tik sužadintas į aukštesnės energijos lygmenį ir vėliau relaksuoti, dėl to atsiranda plazmai būdingas švytėjimas, didelės energijos elektronai gali nutraukti junginių cheminius ryšius.

Kadangi elektronai yra tūkstančius kartų lengvesni už atomus, dėl įjungto kintamo dažnio elektrinio lauko jie ima osciliuoti sekdami lauko kitimą, tuo tarpu atomai kintamą elektrinį lauką seka lėčiau. Dėl to tik elektronai lengvai pasiekia elektrodus, ir ima kauptis prie vieno iš jų dėl prijungto kondensatoriaus (talpinio izoliavimo), taip sukurdami pastovų potencialų skirtumą (angl. *RF self-bias*) tarp plazmoje esančių jonų ir apatinio elektrodo. Dėl elektronų trūkumo plazma įgyja dalinai teigiamą krūvį. Elektrinio lauko įgreitinami jonai kryptingai juda link apatinio elektrodo ir bombarduoja paviršius – vyksta anizotropinis išdvinimas [16]. O dėl RIE ir ICP išdvinimo procesų anizotropiškumo paveiktų vietų šlaitai būna gana statūs.

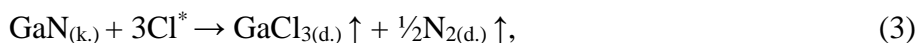
Išdvinimo procesas naudojant ICP metodą yra labai panašus į RIE. Pagrindinis skirtumas – plazma sugeneruojama ritėmis tekančiu kintamu elektriniu lauku kuriant kintamą magnetinį lauką darbinų dujų kameroje. Šio tipo įrenginiuose naudojamos dvi atskiros kintamo dažnio sistemos, leidžiančios atskirai valdyti plazmos tankį (ICP galią) ir jonų bombardavimo energiją (RF galią). Realizuojant ICP sistemą galima pasiekti sąlyginai didelius plazmos tankius.

Sausojo išdvinimo metodai ypač plačiai paplitę ne tik silicio elektronikoje, gaminant neatspindinčias, hidrofobines dangas ar panašiai, bet ir formuojant įvairias III grupės nitridų struktūras [17, 18]. GaN sluoksnių išdvinimui dažnai naudojamas paviršiaus bombardavimas argono jonais ir nitrido sluoksnių pašalinimas panaudojant chlorą (Cl_2), kadangi galis su juo linkęs sudaryti lakų junginį (5 pav.).



5 pav. Išdvinimui naudoto GaN ruošinio struktūra kartu su supaprastinta išdvinimo chloro ir argono dujomis schema.

GaN cheminio ėsdinimo chloro dujomis metu vyksta cheminė reakcija [19]:



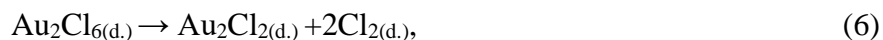
kur Cl^* – plazmoje skylant chloro dujų molekulei susidaręs chloro radikalas, turintis nesuporuotą valentinį elektroną. Susidaręs lakus galio chlorido (GaCl_3) junginys yra desorbuojamas ir pašalinamas iš ėsdinimo kameros kartu su kitų dujų srautu.

Ėsdinant įprastai norima suformuoti tam tikros geometrijos struktūras. Šiam tikslui naudojamos įvairios kaukės, uždengiančios norimus apsaugoti sluoksnius. Kaukės gali būti tiesiog uždedamos kaip storas medžiagos sluoksnis, suformuojamos iš fotorezisto arba iš metalo. Metalinių sluoksnių ėsdinimo greitis RIE proceso metu paprastai yra mažesnis už puslaidininkių medžiagų ėsdinimo greitį, ypač naudojant tokius metalus kaip Fe, Co, Au, Pt, Ni, Ag. Kai kurie iš šių metalų puslaidininkiuose prietaisuose naudojami kaip kontaktiniai sluoksniai, kuriuos kartais irgi tenka pašalinti.

Dėl savo laidumo, cheminio inertiškumo ir kitų savybių puslaidininkių prietaisų kontaktams dažnai naudojamas auksas. Šio metalo pašalinimui taip pat gali būti naudojamas reaktyvusis joninis ėsdinimas induktyviai generuojama plazma. RIE procesui naudojant chloro dujas, auksas su jomis reaguoja pagal šią reakciją:



Tačiau AuCl_3 junginys pasižymi sąlyginai gana mažu sočiųjų garų slėgiu kambario temperatūroje, todėl yra pakankamai sunkiai pašalinamas nuo ėsdinamo sluoksnio. Norint padidinti desorbcijos spartą reikia pakelti ruošinio temperatūrą ($> 100\text{ }^\circ\text{C}$), tačiau kaitinant iki $130\text{ }^\circ\text{C}$ AuCl_3 palaiptai skyla į visiškai nelakų AuCl junginį pagal šias reakcijas [20]:



Todėl Au ėsdinimui paprastai naudojamas Ar ir Cl_2 dujų mišinys, užtikrinantis dalies Au pašalinimą paviršių bombarduojant chemiškai inertiškais argono jonais. Tokiu atveju ėsdinamo paviršiaus galima papildomai nekaitinti.

Dar sudėtingiau ėsdinamas nikelis, kurio pašalinimui gali būti naudojamos CO ir NH₃ dujos [21]. Su anglies monoksidu Ni linkęs sudaryti Ni(CO)₄ junginį, kuris yra ypač toksiškas. Todėl net ir Ni sluoksnių ėsdinimui praktikoje yra naudojamos Cl₂ darbinės dujos, nors Ni ir nėra linkęs sudaryti lakių junginių su chloru.

Ėsdinant plonus Ni sluoksnius naudojamas Cl₂ ir Ar dujų mišinys. Argono jonai, bombarduodami ruošinio paviršių, išmuša nikelio atomus. Tačiau RIE kameroje esant tik Ar dujoms susiduriama su problema – išmušti Ni atomai vėl padengia ėsdinamą paviršių (angl. *redeposition of sputtered material*). Pastebėta, kad chloro jonai visgi gali sudaryti junginius (NiCl₂) su laisvais Ni atomais ir taip pagerinti jų pašalinimą iš darbinės kameros padidinant ėsdinimo greitį bei sumažinant ėsdinamo metalinio sluoksnio šiurkštumą [22].

Šiame darbe sausasis ėsdinimas buvo atliktas naudojant OXFORD Instruments kompanijos Plasmalab System 100 ėsdinimo įrenginį, eksploatuojamą Vilniaus universiteto Fotonikos ir nanotechnologijų institute.

2. Spinduliuotės jutiklio sandara

Puslaidininkiai prietaisai būna sudaryti iš bent kelių skirtingų medžiagų – įvairiai legiruotų sluoksnių, kontaktų. Šiame skyriuje apžvelgiamos spinduliuotės jutiklio gamybai naudotos medžiagos ir pagrindiniai prietaiso veikimo principai.

2.1 Galio nitridas

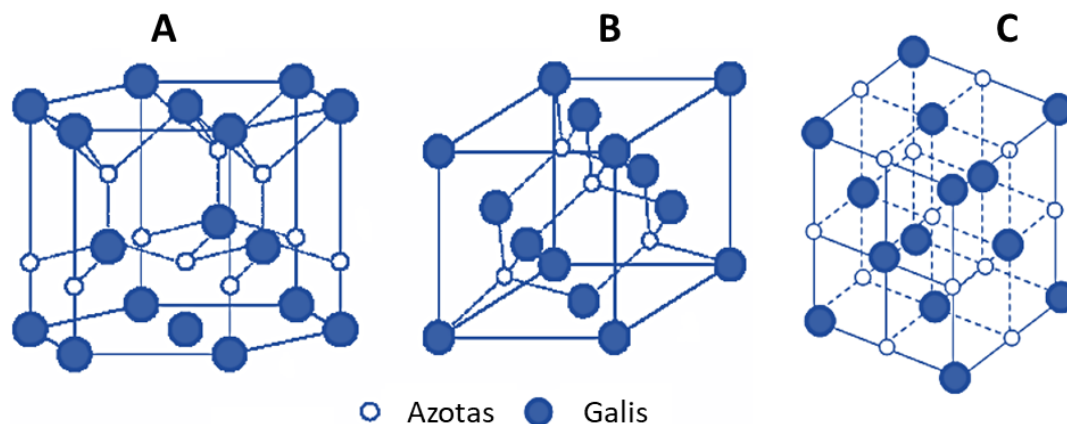
Galio nitridas ir kiti III grupės nitridų lydiniai (InGaN, AlGaN, InAlGaN) pastaruoju metu sulaukia ypatingai didelio susidomėjimo. III grupės nitridų draustinis tarpas, priklausomai nuo lydinio sudėties, kinta nuo ultravioletinės iki infraraudonosios srities apimdamas visą regimąją spektro dalį. Grynas galio nitridas yra tiesiatarpis puslaidininkis, kurio draustinis tarpas kambario temperatūroje atitinka ultravioletinę elektromagnetinės spinduliuotės spektro dalį (3,4 eV). Dėl šios, praktiniu požiūriu svarbios, savybės nitridai yra puikiai pritaikomi optoelektronikoje: gaminami šviestukai, emituojantys regimojoje ir ultravioletinėje spektro srityse, lazeriniai diodai, ypač naudingi *Blu-ray Disc* technologijoje [23, 24].

Tačiau GaN prietaisai įsitvirtinę ne tik šiuo metu klestinčioje apšvietimo pramonėje. Galimybė formuoti didelio elektronų judrio dvimačių elektronų kanalus (2DEG), geros šiluminio laidumo savybės ir mechaninis atsparumas leidžia III grupės nitridus panaudoti greitaveikėje, didelės galios elektronikoje [25]. Sąlyginai didelis draustinis tarpas (palyginus su Si ar panašiais puslaidininkiais) suteikia GaN elektronikai pranašumo dirbant aukštos temperatūros bei padidintos radiacijos vietose [26].

Galio nitridas taip pat gali būti pritaikytas jonizuojančios spinduliuotės aptikimui. Didelės atomų poslinkio energijos (angl. *displacement energy*) vertės, teoriškai siekiančios apie 109 eV azoto ir apie 45 eV galio atomams bei aukšta lydymosi temperatūra (≈ 2500 °C) leidžia eksploatuoti GaN prietaisus didelės apšvitos zonose [27]. Taigi GaN pagrindu veikiantys prietaisai gali būti naudojami ne tik kaip elektronikos komponentai, bet ir kaip jutikliai, kurių pritaikymas gana platus. Pavyzdžiui medicina ir kosmoso pramonė bei labai specifiniai taikymai moksle, tokie kaip Didysis hadronų greitintuvas (angl. *Large Hadron Collider*, LHC).

Galio nitrido kristalas gali sudaryti kubinę cinko žėručio (angl. *zinc blende*), heksagoninę viurcito (angl. *wurtzite*) arba akmens druskos (angl. *rock salt*) kristalines gardeles (6 pav.). Skirtingą struktūrą lemia kristalo formavimosi sąlygos bei padėklas, naudojamas epitaksijai [28]. Aukštoje temperatūroje (≈ 1000 °C) viurcito tipo GaN kristalas yra stabilus, tuo tarpu cinko blizgučio – ne, dėl

to aukštoje temperatūroje augintas galio nitridas lengvai suformuojamas heksagoninės struktūros. Šiuo metu įvairių puslaidininkių prietaisų gamyboje labiausiai paplitęs būtent viurcito tipo GaN.



6 pav. Galio nitrido kristalinių gardelių tipai: viurcito (A), cinko žėručio (B) ir akmens druskos (C). Sudaryta pagal [29].

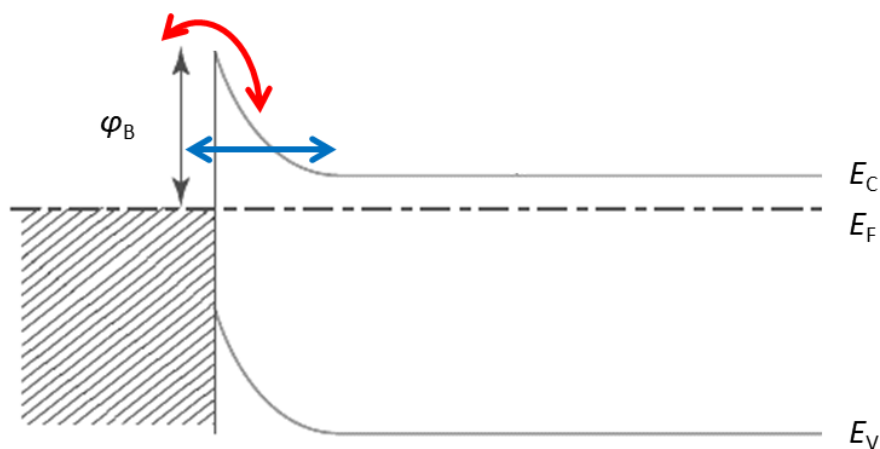
III grupės nitridų auginimui yra reikalingi padėklai. Tinkamiausias padėklas galio nitrido epitaksijai yra savasis GaN padėklas, kadangi augančio sluoksnio ir padėklo parametrai yra tarpusavyje visiškai suderinti. Tuo tarpu naudojant bet kokius kitus padėklus susiduriama su problemomis: tai yra gardelių nesutapimas, terminio plėtimosi koeficientų skirtumai ir įvairios nepageidaujamos cheminės reakcijos tarp atskirų medžiagų. Tačiau dėl aukštos savųjų GaN padėklų kainos ir mažo diametro (lyginant su silicio ar safyro padėklais) heteroepitaksinis auginimas vis dar išlieka populiariu pasirinkimu. Šiame darbe galio nitrido sluoksniai buvo auginami MOCVD metodu ant safyro padėklų.

2.2 Kontaktai

Puslaidininkio prietaiso veikimas sunkiai įsivaizduojamas be mažiausiai dviejų kontaktų. Juos parinkti ir suformuoti kartais gali būti taip pat sudėtinga, kaip ir pagaminti patį puslaidininkį. Kontaktai dažniausiai formuojami iš įvairių metalų arba jų lydinių, pasirinktų atsižvelgiant ne tik į ekonominį naudingumą ar technologines galimybes, bet ir į paties puslaidininkio savybes.

Dažnai norima, kad metalo ir puslaidininkio sandūra sudarytų ominių kontaktą. Ominio kontakto voltamperinė ($I-V$) charakteristika yra tiesinė ir aprašoma Omo dėsniumi. Taip pat norima, kad kontakto varža būtų žymiai mažesnė už puslaidininkio aktyvios srities varžą, o įtampos kritimas ties kontaktiniu sluoksniu būtų žymiai mažesnis už įtampos kritimą aktyviojoje srityje.

Praktikoje neretai sutinkamas dar vieno tipo kontaktas. Tai užtvarinis arba Šotkio (Schottky) kontaktas, kurio juostinis modelis, esant metalo ir n tipo puslaidininkio sandūrai, pateiktas 7 paveikslėlyje. Susidarius šio tipo kontaktui judėdami tarp puslaidininkio ir metalo krūvininkai turi įveikti atsiradusį potencialinį Šotkio barjerą (7 paveikslėlyje pažymėta φ_B). Šio barjero susidarymą galima paaiškinti nagrinėjant skirtingų medžiagų išlaisvinimo darbus, kurie apibrėžiami kaip energija, reikalinga perkelti krūvininkui iš Fermi lygmens į vakuomo lygmenį. Juostų užlinkimas (taigi ir barjeras) susidaro dėl skirtingų metalo ir puslaidininkio elektronų išlaisvinimo darbų. Susiformavus metalo-puslaidininkio sandūrai Fermi lygmenys susilygina, o valentinė ir laidumo juostos išlinksta, sudarydamos barjerą tolesniam krūvininkų judėjimui [30].



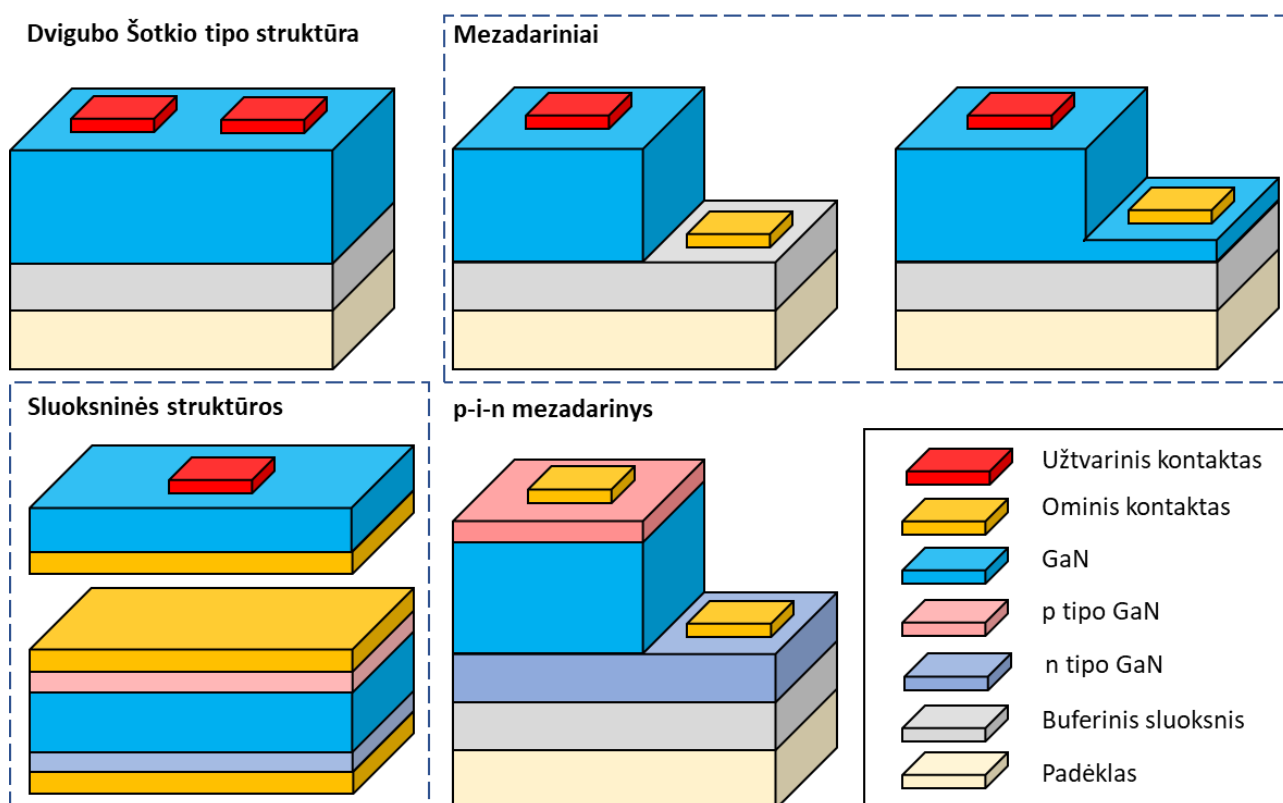
7 pav. Sandūros metalas-puslaidininkis juostinis modelis ir užtvarinio kontakto susiformavimas. Adaptuota pagal [31].

Užtvarinio kontakto voltamperinė charakteristika pasižymi netiesiškumu, kadangi barjero aukštis krūvininkams netiesiškai priklauso nuo pridėtos įtampos. Krūvininkai gali peršokti barjerą dėl terminės emisijos (7 pav. raudona rodyklė) arba tuneliavimo (7 pav. mėlyna rodyklė). Sumažinti Šotkio kontakto varžą galima stipriai legiruojant puslaidininkio kontaktinį sluoksnį. Tokiu atveju susiaurinamas potencialinis barjeras ir dėl to padidėja krūvininkų tuneliavimo tikimybė. Tačiau tai yra sunkiai įgyvendinama, ypač turint omenyje p tipo galio nitridą (legiruotą Mg). Dėl sąlyginai didelės Mg akceptorius aktyvacijos energijos (apie 170 meV) ir elektriškai neutralių Mg–H kompleksų susiformavimo didelė skylių koncentracija ($p > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) yra sunkiai pasiekama [32].

Susidariusio Šotkio barjero aukštis galio nitride didžiaja dalimi priklauso nuo kontaktinio metalo išlaisvinimo darbo [33]. Parinkus sąlyginai didelio išlaisvinimo darbo metalą p tipo GaN kontaktui ir sąlyginai mažo išlaisvinimo darbo metalą n tipo GaN kontaktui galima smarkiai sumažinti barjero aukštį ir padidinti krūvininkų perėjimo per jį tikimybę. Tokių kontaktų savybės yra ominės arba bent jau labai artimos joms. Dėl to šiame darbe p tipo GaN kontakto formavimui buvo pasirinkti Ni/Au metaliniai sluoksniai, o n tipo GaN – indis [34].

2.3 Spinduliuotės jutikliai

GaN jutiklių veikimas pagrįstas elektronų-skylių porų generavimu sąveikos su jonizuojančia spinduliuote metu. Mokslinėje literatūroje galima rasti skirtingos geometrijos ir sandaros GaN jutiklių aprašymus. Vieni populiariausių yra dvigubo Šotkio tipo jutikliai, sluoksninės struktūros ir įvairios sandaros mezadariniai [27]. Detalesnė skirtingos jutiklių sandaros vizualizacija pateikta 8 paveikslėlyje. Geometrijos, medžiagos sluoksnių legiravimo ir kontaktų pasirinkimas priklauso nuo specifinių taikymų ir pageidaujamų prietaiso charakteristikų.



8 pav. Jutiklio sandaros pavyzdžiai. Sudaryta pagal [27].

GaN jutikliai gali būti pritaikomi skirtingų tipų jonizuojančiosios spinduliuotės aptikimui:

- α dalelių [26];
- β dalelių (elektronų) [35];
- Rentgeno (angl. *X-Ray*) spindulių [36];
- neutronų [37];
- γ spinduliuotės [38].

Taip pat svarbus ir GaN jutiklių pritaikymas ultravioletinės spinduliuotės aptikimui. Sąlyginai didelis draustinis tarpas (3,4 eV) ir galimybė jį dar padidinti į GaN lydinį įterpiant aliuminio įgalina sukurti matomai šviesai nejautrius (angl. *solar blind*), selektyviai UV aptinkančius prietaisus [39]. III grupės nitridų pagrindu veikiančios UV jutikliai įgyja pranašumą prieš silicio technologijas, kadangi nereikia naudoti papildomų optinių filtrų.

3. Jutiklio gamyba ir tyrimas

Šiame skyriuje pateikiamas išsamus visų darbe vykdytų technologinių žingsnių aprašymas ir tyrimų rezultatų analizė.

3.1 GaN sluoksnių auginimas

III grupės nitridų kristalinių sluoksnių auginimai atlikti MOCVD reaktoriumi. Formuojant kokybiškas epitaksines dangas yra labai svarbu tinkamai paruošti įrangą. Prieš kiekvieną auginimą reaktorius yra kaitinamas 30 min 1300 °C temperatūroje, vandenilio atmosferoje. Šio proceso metu dalis parazitinių junginių yra desorbuojami nuo reaktoriaus sienelių ir pašalinami iš kameros. Po to dušo galvutė ir grafitinis padėklų laikiklis yra mechaniškai nuvalomi ir nusiurbiami specialiu siurbliu. Prieš pat auginimą reaktoriaus kamera dar gali būti prapučiamą naudojant N₂ dujas.

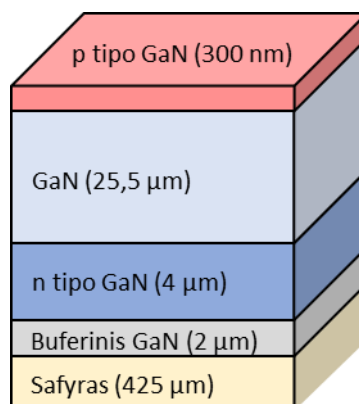
Vienodas reaktoriaus kameros paruošimas turėtų pagerinti auginimo rezultatų atsikartojimą tuos pačius receptus naudojant net ir po ilgos pertraukos, kadangi yra pašalinamos priemaišos ir junginiai, susidarę ankstesnių procesų metu. Prieš kiekvieną auginimą, iš anksto tiksliai numačius parametrus, parašomas receptas, pagal kurį yra automatiškai kontroliuojami visi reaktoriaus veiksmi.

VU FNI esančiame MOCVD reaktoriuje III grupės nitridų auginimą buvo galima atlikti žemesniame nei atmosferos slėgyje. Šio darbo metu GaN savybių priklausomybė nuo slėgio nebuvo tirta, o auginimai buvo atliekami dažniausiai GaN auginimui naudojamame slėgyje – nuo $1,5 \times 10^4$ Pa iki 4×10^4 Pa.

Galio metalorganinis junginys – TMGa buvo pasirinktas kaip Ga pirmtakė medžiaga. NH₃ naudotas kaip atominio azoto šaltinis nitridams. Silanas ir bis-ciklopentadien-magnis naudoti n ir p tipo GaN sluoksnių legiravimui. H₂ buvo nešančiosios dujos visų etapų metu. GaN auginimui naudoti c krypties, 425 μm storio safyro (Al₂O₃) padėklai, kurie talpinami į 3 MOCVD reaktoriaus 2 colių (5,08 cm) dydžio kišenes.

Buvo užauginta serija ruošinių, pasižyminčių skirtingais sluoksnių storiais ir konfigūracijomis, tačiau toliau šiame darbe bus analizuojami tik p-i-n konfigūracijos GaN ruošiniai. Kadangi buvo numatyta užauginti santykinai didelio storio GaN sluoksnį (> 20 μm), auginimas vyko keliais atskirais etapais, nes vieno auginimo metu galima suformuoti ne daugiau kaip 8 – 9 μm storio GaN. Auginant storesnį sluoksnį arba ilgesnį laiką GaN būtų nekokybiškas dėl kameros užsiteršimo. Taigi tarp auginimų buvo daromos pertraukos, kurių metu reaktorius buvo specialiai išvalomas.

Po auginimų safyro padėklai su GaN sluoksniais buvo skaidrūs, vizualiai suskilimų sluoksniuose nebuvo matyti. Užaugintų GaN p-i-n ruošinių struktūra su apytikriais sluoksnių matmenimis yra pateikta 9 paveikslėlyje.



9 pav. MOCVD būdu augintų GaN p-i-n ruošinių struktūra.

Visą sluoksnių auginimo procesą galima suskirstyti į kelias dalis:

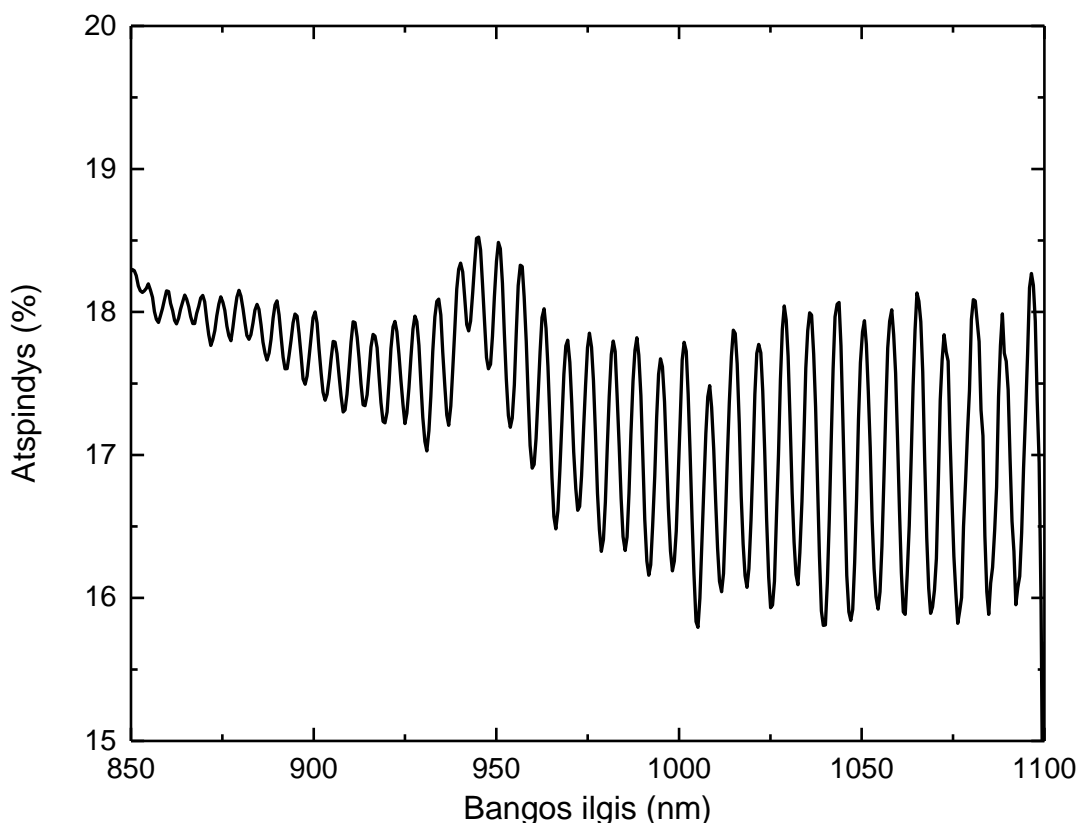
1. Pirmiausia ant safyro padėklo suformuotas nukleacinis ir buferinis sluoksniai. Tai standartinis dvipakopio GaN auginimo ant kitarūšių padėklų receptas, sukėlęs perversmą nitridų auginimo MOCVD būdu srityje dar dešimtajame praėjusio amžiaus dešimtmetyje [40]. Santykinai žemoje temperatūroje (570 °C) 240 s augintas praktiškai amorfinio GaN salos. Pakėlus temperatūrą iki 1075 °C ir auginimą tęsiant 3600 s buvo suformuotas buferinis specialiai nelegiruoto GaN sluoksnis, kurio storis siekė apie 2 μm.

2. Ant buferinio GaN sluoksnio užaugintas n tipo GaN. Proceso temperatūra pakelta iki 1080 °C ir į kamerą papildomai tiekta silanas, legiruojantis sluoksnį Si atomais. Šio proceso trukmė 5400 s. Silano srautas auginimo metu siekė 8.9×10^{-7} mol/min. n tipo GaN sluoksnio storis siekė apie 4 μm. Pagal Holo efekto (angl. *Hall effect*) matavimo rezultatus nustatyta krūvininkų koncentracija n tipo sluoksnyje $n = 3 \times 10^{18}$ cm⁻³.

3. Užaugintas santykinai didelio storio GaN sluoksnis (> 20 μm). Auginant storą GaN, tarp atskirų etapų buvo atliktas reaktoriaus kameros valymas, kadangi augimo metu kameros sienelės yra užteršiamos. Auginant kristalą nešvarioje kameroje įvairios medžiagos gali būti nespecialiai įterpiamos į sluoksnius. Prieš papildomo GaN sluoksnio auginimą atnaujintas pirminis sluoksnis (ruošinys), jį pakaitinus aukštoje temperatūroje (> 1000 °C). Tokia procedūra turėjo sumažinti nepageidaujamų priemaišų įterpimo į tūrinį GaN kristalą tikimybę. GaN buvo auginamas 1080 °C temperatūroje, tiekiant amoniaką 0,13 mol/min srautu. Storo GaN auginimas buvo padalytas į tris vienodos auginimo trukmės etapus. Vieno auginimo etapo metu užaugdavo apie 8 μm storio sluoksnis.

4. Užaugintas apie $1,5 \mu\text{m}$ nelegiruoto GaN sluoksnis ir p tipo GaN sluoksnelis. Nelegiruotas GaN augintas pagal anksčiau aprašytą receptą, o p tipo GaN buvo augintas Cp_2Mg tiekiant į reaktoriaus kamerą $5,8 \times 10^{-7} \text{ mol/min}$ greičiu, $1030 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, procesą vykdant 1300 s. Suformuoto p tipo sluoksnio storis apie 300 nm. Pagal Holo efekto matavimo rezultatus krūvininkų koncentracija p tipo sluoksnyje $p = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Prieš pradėdant tolesnį GaN p-i-n ruošinių apdorojimą jutiklių struktūrų formavimui reikėjo tiksliai nustatyti jų storį. Plonų dangų (nanometrų ir mikrometrų dydžio) storiams nustatyti praktikoje dažnai naudojamas atspindžio interferencijos spektras. Šis metodas pagrįstas krintančios šviesos daliniu atspindžiu nuo skirtingo lūžio rodiklio medžiagų sandūros. Atsispindėjusi plataus spektro šviesa patiria konstruktyvią ir destruktivią interferenciją, kuri matoma atspindžio spektre intensyvumo smailių pavidalu. Atspindžio spektrui išmatuoti buvo naudojamas Avantes AvaLight-DHc šviesos šaltinis su deuterio išlydžio ir halogenine lempomis bei Avantes AvaSpec-2048 spektrometras. GaN p-i-n ruošinio atspindžio spektras pateiktas 10 paveikslėlyje. Atvaizduota ir storio skaičiavimams naudota siaura spektro sritis (850 nm – 1100 nm), kurioje buvo geriausiai matomos atspindžio intensyvumo smailės.



10 pav. Išmatuotas GaN p-i-n struktūros atspindžio intensyvumo spektras.

Pasitelkus plonų sluoksnių atspindžio intensyvumo spektrą sluoksnių storį galima apskaičiuoti pagal šią formulę:

$$d = \frac{m}{2 \cdot \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \cdot \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad (8)$$

čia d – plono sluoksnio storis, n – sluoksnio lūžio rodiklis, λ_1 – intervalo pradžios bangos ilgis, λ_2 – intervalo pabaigos bangos ilgis, m – pasirinktame intervale esančių pilnų bangų skaičius. GaN lūžio rodiklis ($n = 2,33$) nagrinėjamame intervale pasirinktas pagal literatūroje pateiktus duomenis, darant prielaidą, kad plonų sluoksnių legiravimas priemaišomis jį keičia labai nežymiai [41]. Pagal 8 formulę apskaičiuotas GaN p-i-n ruošinio storis yra 31,7 μm .

3.2 Kontakto formavimas ir iškaitinimas

Puslaidininkių prietaisų veikimas praktiškai sunkiai įsivaizduojamas be mažiausiai dviejų metalinių kontaktų. Metaliniai kontaktai su p tipo GaN buvo suformuoti iš 30 nm storio Ni ir 120 nm storio Au sluoksnių. Būtent šių metalų pasirinkimas plačiau aptartas 2.2 skyriuje.

Plonų sluoksnių padengimas buvo atliktas Fizinių ir technologijos mokslų centro (FTMC) eksploatuojamu elektroninio spindulio (angl. *E-beam*) garinimo įrenginiu (VST Model TFDS-870), skirtu plonų metalinių sluoksnių formavimui vakuume. Prietaiso veikimas pagrįstas įgreitintų elektronų srautu bombarduojamos medžiagos išgarinimu ir nusodinimu ant ruošinio. Kontaktų formavimui buvo naudojami nikelio ir aukso taikiniai. Į darbinę kamerą patalpinus GaN p-i-n ruošinius, ją išvakuumavus ir įjungus elektronų šaltinį buvo suformuoti atitinkamo storio metalų sluoksneliai.

Šiame darbe Ni/Au kontaktiniai sluoksniai buvo nusodinami ant kelių tipų GaN ruošinių. Viena grupė ruošinių buvo skirta surasti optimalioms Ni/Au iškaitinimo sąlygoms norint gauti gerą ominių kontaktą su p tipo GaN.

Plono puslaidininkinio sluoksnio varžą galima apskaičiuoti prie jo tiesiogiai prijungus du kontaktus (esant potencialų skirtumui) ir išmatavus tarp jų tekančią srovę. Tokiu atveju pagal Omo dėsnį lengvai apskaičiuojama sluoksnio varža. Tačiau šį metodą galima naudoti tik jei kontaktų varža yra žymiai mažesnė už paties sluoksnio varžą. Deja, pasiekti tokias sąlygas dažnai nėra taip paprasta. Net ir ominiai kontaktai dėl įvairių priežasčių dažnai turi sąlyginai didelę varžą ir todėl daro nemenką įtaką matavimo tikslumui. Praktikoje yra naudojami keli plonų sluoksnių varžos matavimo metodai, leidžiantys kaip įmanoma labiau sumažinti kontaktų įtaką (pvz. keturių zondu metodas ir pan.). Didelės varžos kontaktai taip pat įneša reikšmingą indėlį į prietaiso veikimo charakteristikas.

Kuriant puslaidininkius prietaisus yra naudinga žinoti kontaktinės varžos vertes. Vienas iš būdų kontaktinei varžai nustatyti yra perdavimo linijos metodas (angl. *transmission line measurement*, TLM) [42]. Taikant šį metodą yra daromos kelios prielaidos. Pirmiausia visa dviem kontaktais matuojama varža yra išskiriama į kelias nuosekliai sujungtas varžas:

$$R = 2R_M + 2R_C + R_P, \quad (9)$$

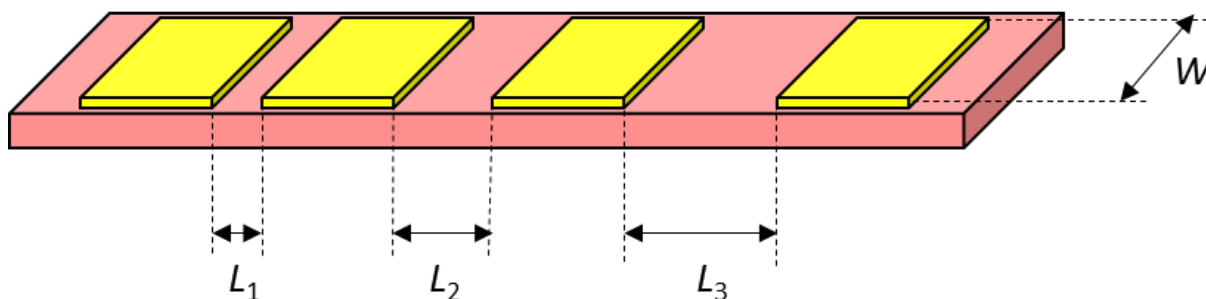
čia R_M – metalinio kontakto sluoksnio ir laidų varža, R_C – kontaktinė varža sandūroje metalas-puslaidininkis, R_P – puslaidininkio sluoksnio varža. Kadangi įprastai $R_C \gg R_M$ ir $R_P \gg R_M$, pastarojo nario galima nepaisyti. Puslaidininkio sluoksnio (pvz. kelių šimtų nanometrų storio p tipo GaN sluoksnelio) varžą išreiškiame taip:

$$R_P = R_S \frac{L}{W}, \quad (10)$$

kur R_S – savitoji paviršinė sluoksnio varža (angl. *sheet resistance*), L – atstumas tarp kontaktų, o W – sluoksnio plotis. Tada bendra varža gali būti apskaičiuojama pagal formulę:

$$R = 2R_C + R_S \frac{L}{W}. \quad (11)$$

Ši tiesinė visos matuojamos varžos priklausomybė nuo atstumo tarp kontaktų $R(L)$ yra esminis TLM matavimų metodo sąryšis. Pasinaudojus 11 formule galima nesunkiai nustatyti du gana svarbius puslaidininkio prietaiso parametrus – savitąją kontaktinę ir savitąją paviršinę sluoksnio varžas. TLM matavimams atlikti suformuotų kontaktų schema pavaizduota 11 paveikslėlyje.



11 pav. Kontaktų išdėstymo schema TLM varžos matavimui atlikti.

Dar vienas svarbus parametras, kurį galima nustatyti TLM metodu matuojant varžas, yra perdavimo ilgis (angl. *transfer length*). Šis dydis apibrėžiamas kaip vidutinis atstumas, kurį turi

nukeliauti krūvininkas puslaidininkiu po kontaktu iki pasiekdamas patį metalinį kontaktą. Išmatavus varžos priklausomybę nuo atstumo tarp kontaktų $R(L)$ ir ją aproksimavus tiese perdavimo ilgis (L_T) atitinka pusę atstumo, ties kuriuo tiesė kerta abscisių ašį:

$$L_T = \frac{1}{2}L_{R=0} . \quad (12)$$

Tada savitąją kontaktinę varžą (ρ_C) galima apskaičiuoti pagal formulę:

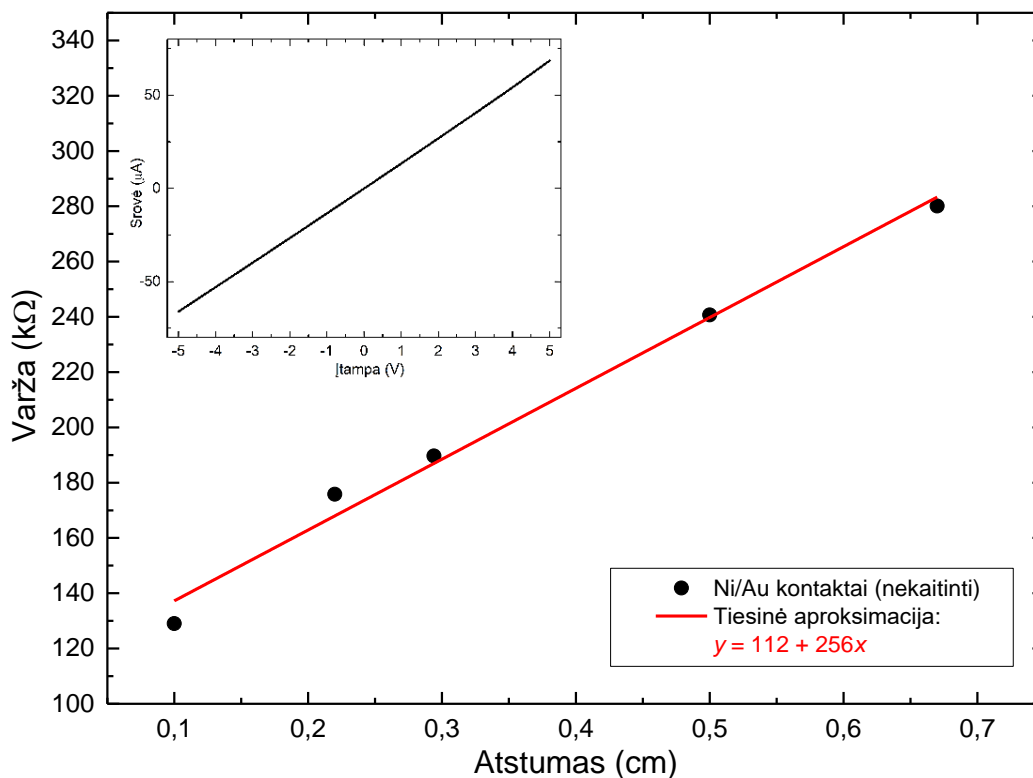
$$\rho_C = R_C L_T W . \quad (13)$$

Buvo nuspręsta pasinaudoti TLM metodu kontaktinei varžai tarp Ni/Au ir p tipo GaN sluoksnio nustatyti. Norint išvengti kitų sluoksnių įtakos (kai tirama struktūra turi kelis skirtingo laidumo sluoksnius) kontaktai buvo suformuoti ant GaN ruošinio, turinčio tik p tipo GaN viršutinį sluoksnį.

Stačiakampio formos kontaktai ($W \approx 1$ mm) buvo suformuoti fotolitografijos būdu atveriant langelius Ni/Au metalo garinimui. Šiam tikslui pasiekti p tipo GaN sluoksnelis buvo padengtas specialia fotorezisto medžiaga (AZ ECI 3000, pozityvus fotorezistas – apšviestas fotorezistas yra pašalinamas). Litografijai reikalinga kaukė buvo suformuota ant polimerinės plėvelės aukštos kokybės lazeriniu spausdintuvu.

Ruošinys buvo apšviestas ultravioletinės šviesos šaltiniu. Šviesa paveikto fotorezisto sluoksniai buvo ištirpinti ir nuplauti GaN ruošinį pamerkus į specialų ryškinimo skystį. Užgarinus Ni/Au sluoksnį visas GaN ruošinys buvo nuplautas acetone. Pašalinus fotorezisto likučius paviršiuje liko suformuoti stačiakampiai metaliniai kontaktai varžos matavimams TLM metodu atlikti.

Iškart po kontaktų garinimo ir fotorezisto medžiagos nuplovimo buvo išmatuota varža tarp skirtingu atstumu suformuotų metalinių kontaktų. TLM metodu apskaičiuota savitoji kontaktinė varža $\rho_C = 1,1 \text{ k}\Omega \times \text{cm}^2$, o p tipo GaN savitoji paviršinė sluoksnio varža $R_s = 26 \text{ k}\Omega/\square$. Išmatuotos nekaitinto GaN ruošinio varžų vertės ir tiesinė aproksimacija yra pateiktos 12 paveikslėlyje.



12 pav. Išmatuotos varžos priklausomybė nuo atstumo tarp kontaktų. Intarpe pateiktas srovės priklausomybės nuo įtampos tarp kontaktų pavyzdys.

Suformavus kontaktinį sluoksnį yra įprasta jį iškaitinti aukštoje temperatūroje (≥ 500 °C). Esant terminiam poveikiui nusodinti metaliniai sluoksniai kristalizuojasi bei sudaro papildomas jungtis su puslaidininkiu. Dėl to sumažėja kontaktinė varža, o patys kontaktai tampa atsparesni mechaniniam poveikiui. Iškaitinimo procedūra ypač plačiai taikoma p tipo GaN kontaktams, suformuotiems iš įvairių metalų [43].

Kontaktinį sluoksnį galima iškaitinti inertinėje azoto aplinkoje. Tuomet visą poveikį kontakto savybėms lemia tik temperatūra, o N_2 praktiškai neturi jokios įtakos. Tuo tarpu, iškaitinant Ni/Au kontaktinį sluoksnį atmosferoje su deguonimi turėtų susidaryti trijų rūšių kristalinės arba amorfinės sritys: nikelio oksido (NiO) domenai, kristalinio aukso domenai ir amorfinės struktūros Ni-Ga-O domenai [44]. Oksidų susiformavimą lemia deguonies difuzija iki pat GaN sluoksnio. Pagal literatūroje pateiktus duomenis po iškaitinimo galima tikėtis žymaus kontaktinės varžos sumažėjimo, atsirandančio dėl laidaus NiO susiformavimo. Šis oksidas pasižymi p laidumo tipo puslaidininkio savybėmis ir su viršutiniu aukso sluoksniu bei p tipo GaN sudaro laidžią trislusknę struktūrą – Au/p-NiO/p-GaN [45].

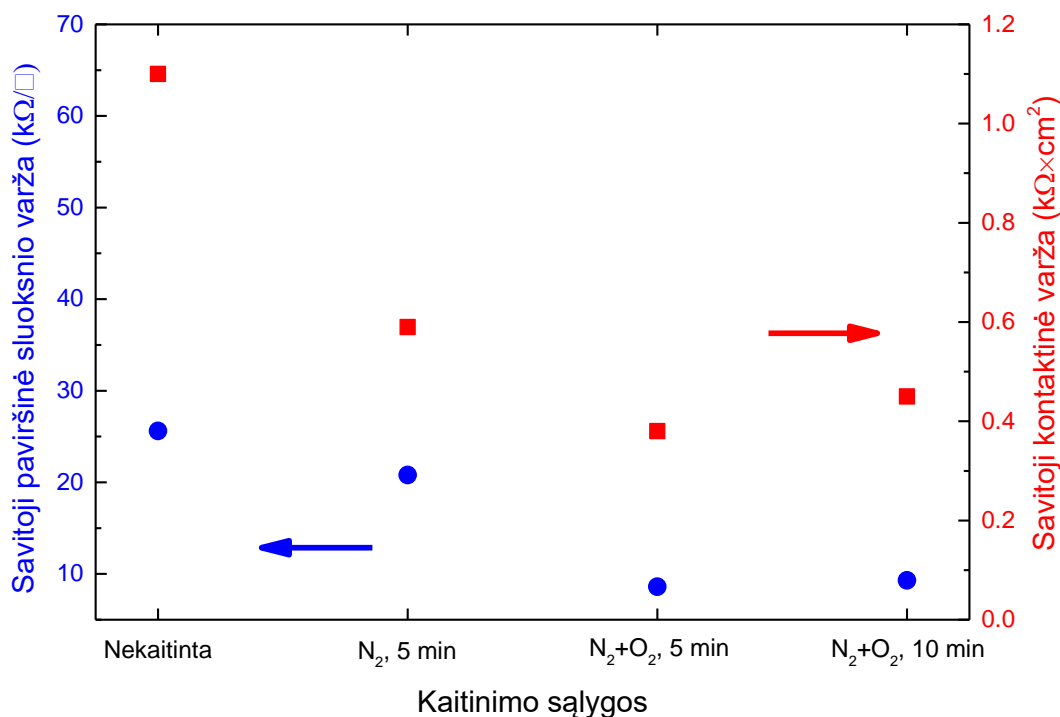
Buvo nuspręsta įvertinti iškaitinimo aplinkos poveikį p tipo GaN ir Ni/Au kontaktams. Šiam tikslui pagaminti ruošiniai buvo iškaitinami greito kaitinimo krosnimi (angl. *rapid thermal annealing*, RTA). Iškaitinimui buvo pasirinkta 550 °C temperatūra. Temperatūra pakeliama nuo

kambario (23 °C) iki 550 °C per vieną minutę (8,8 °C/s sparta), tuomet kaitinama 5 min, vėsinama 1,8 °C/s sparta iki kambario temperatūros ir ruošinys išimamas iš RTA krosnies.

Buvo atlikti trys iškaitinimo eksperimentai:

1. Iškaitinimas grynoje azoto atmosferoje (N_2 srautas $2,5 \text{ dm}^3/\text{min}$);
2. Iškaitinimas azoto (75 %) ir deguonies (25 %) atmosferoje (srautai $2,5 \text{ dm}^3/\text{min}$ ir $0,8 \text{ dm}^3/\text{min}$ atitinkamai);
3. Iškaitinimas azoto (75 %) ir deguonies (25 %) atmosferoje antrą kartą (bendra trukmė esant 550 °C temperatūrai – 10 min).

Pastebėta, kad iškaitinus azoto aplinkoje savitoji kontaktinė varža sumažėja beveik dvigubai – nuo $1,1 \text{ k}\Omega \times \text{cm}^2$ iki $0,6 \text{ k}\Omega \times \text{cm}^2$. Tuo tarpu iškaitinimo metu į kamerą tiekiamas deguonis kontaktinę varžą sumažino beveik tris kartus – iki $0,4 \text{ k}\Omega \times \text{cm}^2$. Užgarintą metalinį kontaktą iškaitinant dvigubai ilgesnį laiką (10 min) buvo pastebėtas varžos padidėjimas (iki $0,5 \text{ k}\Omega \times \text{cm}^2$), kuris gali būti susijęs su metalo desorbcija arba sluoksnio morfologijos pokyčiais ilgai veikiant aukšta temperatūra. Savitosios kontaktinės varžos priklausomybė nuo iškaitinimo sąlygų pavaizduota 13 paveikslėlyje (raudona sritis).



13 pav. Savitosios sluoksnio ir savitosios kontaktinės varžų priklausomybė nuo iškaitinimo sąlygų.

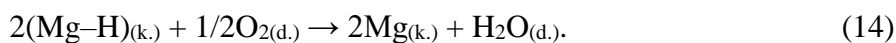
Savitoji kontaktinė varža, net ir iškaitinant optimaliomis sąlygomis, išliko pakankamai didelė palyginus su literatūroje pateikiamomis vertėmis ($< 10^{-1} \Omega \times \text{cm}^2$) [45]. Vienas iš būdų ateityje

padidinti kontaktinio sluoksnio laidumą gali būti ore savaime paviršių padengiančio galio oksido pašalinimas prieš Ni/Au kontaktų garinimą. Tai galima atlikti pavyzdžiui panaudojant HCl:H₂O tirpalą ar panašiai.

Pasinaudojus TLM metodu apskaičiuotos ir p tipo GaN sluoksnio, ant kurio suformuoti Ni/Au kontaktai, varžos. Legiravimui naudojami Mg atomai yra linkę sudaryti kompleksinius junginius su MOCVD auginimo metu kameroje esančiu vandeniliu. Susidaręs elektriškai neutralus (Mg–H) kompleksas yra atsakingas už sąlyginai mažą p tipo GaN sluoksnio laidumą dėl neaktyvuotų Mg akseptorių.

Vienas iš būdų suardyti (Mg–H) kompleksą yra sluoksnio iškaitinimas. Pakėlus temperatūrą magnio ir vandenilio ryšiai gali būti termiškai nutraukiami. Tokiu atveju vandenilis linkęs difunduoti link p tipo sluoksnio paviršiaus, sudaryti H₂ junginį ir būti desorbuotu nuo GaN sluoksnio [46].

Kaitinimo metu aplinkoje esant O₂ galima dar efektyviau pašalinti vandenilį. Kadangi MOCVD reaktoriuje nėra galimybės naudoti deguonį, Mg akseptorių aktyvavimui taip pat galima panaudoti greito kaitinimo krosnį. Atmosferoje esantis deguonis yra linkęs sudaryti junginį su laisvu vandeniliu iš GaN sluoksnio:



Susidarę vandens garai nugaruoja nuo paviršiaus ir yra pašalinami iš kaitinimo kameros kartu su kitų dujų srautu [47].

Mes irgi pastebėjome teigiamą deguonies poveikį p tipo GaN iškaitinimo eksperimentuose. Iškart po auginimo ir Ni/Au kontaktų padengimo sluoksnio varža siekė 25,6 kΩ/□, o pakaitinus N₂ atmosferoje sumažėjo iki 20,8 kΩ/□. Tuo tarpu kaitinimo metu naudojant azoto ir deguonies mišinį ši varža sumažėjo tris kartus – iki 8,6 kΩ/□ (žr. 13 pav. mėlyną sritį).

Kaitinant azoto (75 %) ir deguonies (25 %) atmosferoje dvigubai ilgesnį laiką (10 min) buvo pastebėtas nežymus sluoksnio varžos padidėjimas (iki 9,3 kΩ/□). Tai gali būti nulemta deguonies atomų difuzijos į p tipo GaN sluoksnį. Yra žinoma, kad deguonies atomai veikia kaip donorai GaN sluoksnyje. Dėl to iškaitinant ilgesnį laiką yra pasiekama pakankama deguonies koncentracija ir skylinis p tipo laidumas iš dalies kompensuojamas elektroniniu laidumu [48].

Taigi nustatytos optimalios Ni/Au kontaktų su p tipo GaN iškaitinimo sąlygos greito kaitinimo krosnyje. Mažiausia savitoji paviršinė sluoksnio ir savitoji kontaktinė varžos buvo pasiektos kaitinimą atliekant 550 °C temperatūroje 5 min azoto (75 %) ir deguonies (25 %) aplinkoje.

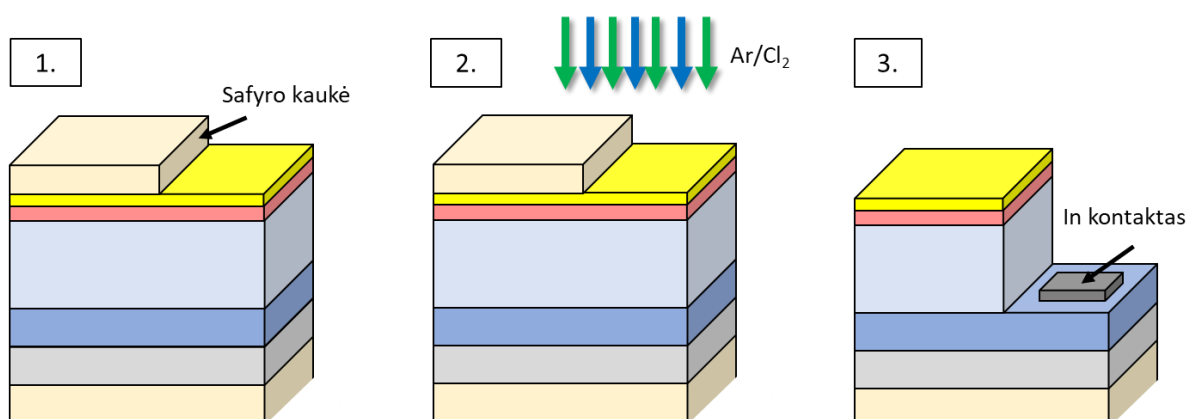
3.3 Jutiklio formavimas sausojo ėsdinimo būdu

Iš užaugintų GaN ruošinių buvo nuspręstą suformuoti kelių skirtingų tipų spinduliuotės detektorius. Mezadarinio tipo GaN p-i-n diodo struktūrai gaminti buvo pasirinktas sausojo ėsdinimo metodas su induktyviai generuojama plazma panaudojant vientisą safyro kaukę. Diodo formavimo procesas buvo suskirstytas į tris pagrindinius technologinius etapus (14 pav.):

1. Ėsdinimui paruošti ruošiniai. GaN p-i-n struktūra su suformuotu ominių p tipo GaN kontaktu (išskaitintu Ni/Au sluoksniu) buvo supjaustoma specialiu deimantiniu disku į $5 \times 8 \text{ mm}^2$ dydžio stačiakampio formos plokšteles. Prieš pjaustymą ruošiniai buvo priklijuojami prie anglinio padėklo su piceinu (klijavimui naudojamas vaškas), kuris veikia kaip klijai. Supjausčius padėklas buvo pakaitintas, piceinui išsilydžius ruošiniai atkibo nuo padėklo. Ruošinių valymui buvo naudojama standartinė puslaidininkių valymo procedūra. Kelias minutes plaunama acetone (tirpinami įvairūs organiniai junginiai), metanolyje, ruošiniai nuskalaujami distiliuotame vandenyje ir džiovinami nupučiant azoto dujomis. Taip nuvalyti GaN ruošiniai dedami į RIE įrenginio kamerą, o dalis jų paviršiaus uždengiama iš safyro išpjautomis stačiakampio formos plokštelėmis.

2. Ėsdinta. Nustačius optimalius parametrus, GaN p-i-n struktūros ėsdintos RIE įrenginiu naudojant Cl_2 ir Ar dujas. Procesas kartais būdavo atliekamas su pertraukomis siekiant įvertinti paviršiaus struktūrą arba nustatyti ėsdinimo greitį.

3. Uždėtas antrasis kontaktas. Ant iki n tipo GaN nuėsdinto sluoksnio buvo dedamas indžio/alavo kontaktas. Kontaktas suformuotas lituokliu iš In/Sn (95 %/5 %) rutuliukų esant $350 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai.



14 pav. Mezadarinio tipo GaN p-i-n diodo formavimo etapai.

RIE ėsdinimo metu atidengto sluoksnio kokybė ir ėsdinimo greitis buvo įvertinami optiniu mikroskopu (Olympus BX51) ir kontaktiniu paviršiaus profilio matuokliu (Taylor-Hobson TalyStep). Ėsdinimui pirmiausia buvo panaudotas receptas (toliau vadinamas standartiniu), iki tol

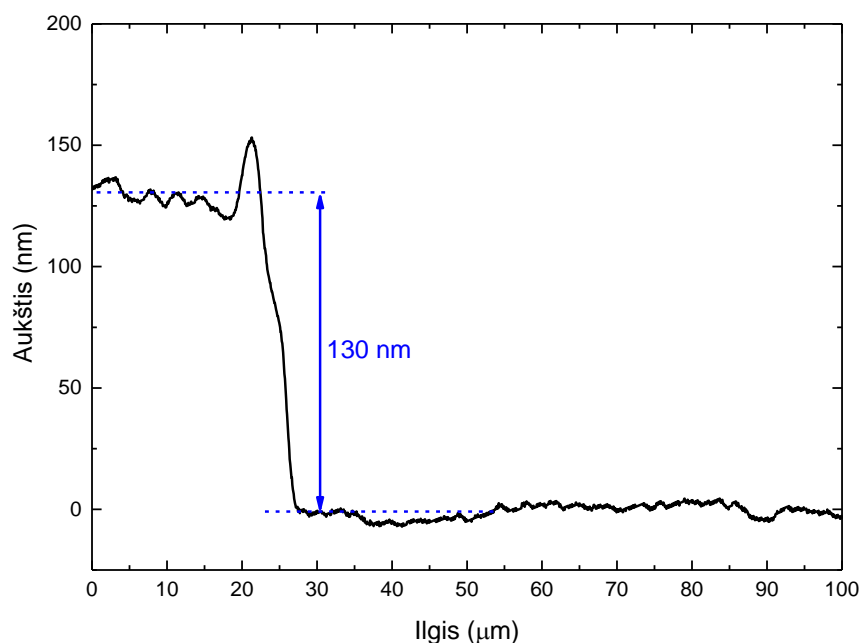
buvęs išbandytas tik plonų GaN sluoksnių ($< 1 \mu\text{m}$) pašalinimui. Kadangi nebuvo aišku, ar šis receptas tinkamas storiems GaN sluoksniams, buvo atlikta serija ėsdinimų bandant nustatyti optimalias sąlygas GaN p-i-n diodo formavimui. Pagrindiniai standartinio RIE recepto parametrai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Standartiniai RIE ėsdinimo parametrai

Kameros slėgis, mTorr (Pa)	RF galia, W	ICP galia, W	Cl ₂ srautas, cm ³ /min	Ar srautas, cm ³ /min
4 (0,533)	100	250	10	5

Pirmuoju ėsdinimu buvo tikėtasi pašalinti maždaug pusę reikiamo storio sluoksnio ($\approx 10 \mu\text{m}$). Ėsdinimo greitis buvo nustatytas panaudojus ploną ($< 1 \mu\text{m}$) GaN ruošinį, kurio storis prieš ir po proceso apskaičiuotas panaudojant plonų dangų šviesos atspindžio intensyvumo spektrą. Apskaičiuota standartinio recepto ėsdinimo sparta – 7 nm/s.

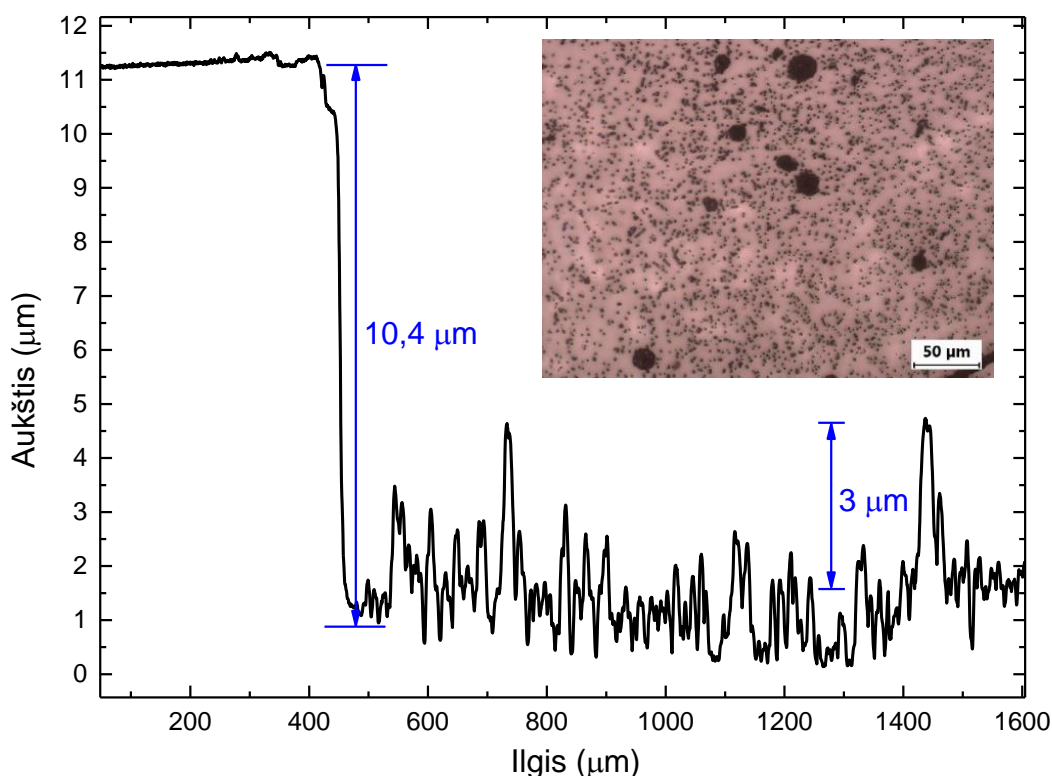
Viena iš problemų naudojant GaN p-i-n ruošinius buvo p tipo GaN padengimas Ni ir Au sluoksniais, kadangi metalų ir GaN ėsdinimo mechanizmai ir greičiai smarkiai skiriasi (tai aptarta 1.3 skyriuje). Dalį Au sluoksnio uždengus vientisa safyro kauke ir atlikus 100 s ICP ėsdinimą išmatuotas sluoksnio profilis ties uždengimo kauke vieta. Nustatytas aukščių skirtumas – 130 nm, taigi ėsdinimo greitis buvo 1,3 nm/s. Pastebėta, kad metalo sluoksnis ėsdinamas gana tolygiai, paviršiaus šiurkštumas panašus arba net mažesnis, nei kauke uždengto sluoksnio (15 pav.). Šis receptas vėliau buvo naudotas metalinio sluoksnio pašalinimui formuojant mezadarinio tipo struktūras.



15 pav. Uždengto ir 100 s ėsdinto Au/Ni sluoksnio profilis.

Toliau sekė storų GaN sluoksnių ęsdinimas RIE su ICP. Pirmiausia buvo naudojamas standartinis receptas. Trimis etapais, su pertraukomis tarp jų, vykdytas GaN p-i-n ruošinio ęsdinimas: pašalintas metalinio kontakto sluoksnis, pašalinta 5 μm GaN (trukmė 714 s), padaryta pertrauka ir pašalinta dar 5 μm GaN (trukmė 714 s). Bendras nuęsdinto sluoksnio storis siekė kiek daugiau nei 10 μm .

Pagal paviršiaus profilio matavimo duomenis nustatyta, kad ęsdinant standartiniu receptu GaN sluoksnio paviršius yra labai netolygus. Vietomis pilnai nenuęsdintų struktūrų aukštis siekia 2–3 μm (16 pav.). Prasta paviršiaus kokybė matoma ir optiniu mikroskopu darytoje nuotraukoje (16 pav. pateiktos diagramos intarpas).



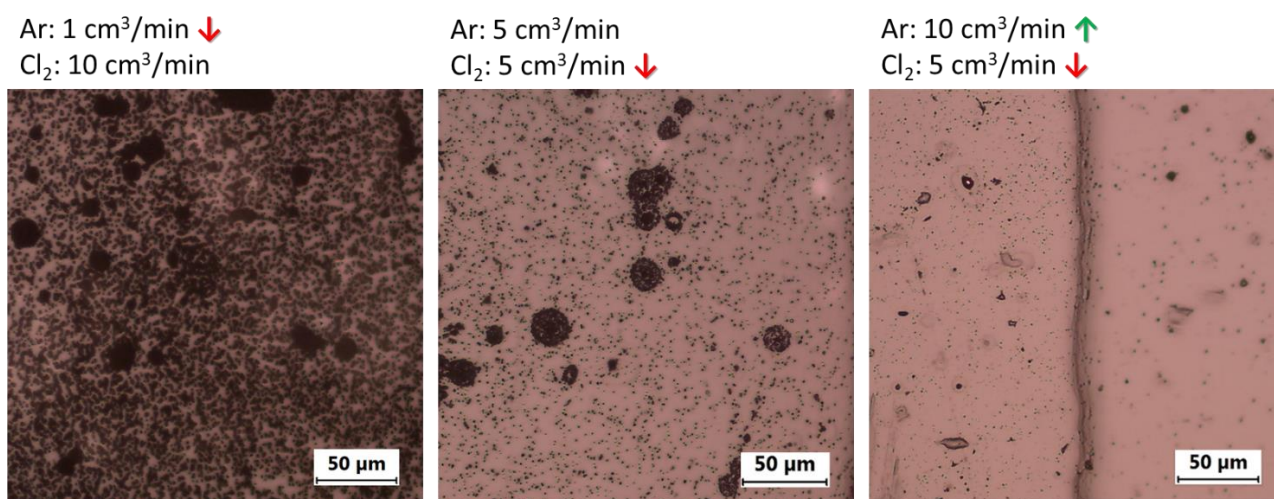
16 pav. Kauke uždengto ir ęsdinto GaN p-i-n ruošinio profilis kartu su optiniu mikroskopu daryta nuotrauka (ęsdinto GaN paviršius) intarpe.

Atidengtame GaN sluoksnyje aiškiai matomos įvairaus diametro tamsios spalvos struktūros, panašios į duobes paviršiuje. Panaudojus ImageJ vaizdų analizavimo programą apskaičiuotas šių struktūrų tankis – $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Šis dydis yra artimas rentgeno spindulių difrakcijos metodu (angl. *X-Ray diffraction*, XRD) nustatytam sraigtnių dislokacijų storuose GaN sluoksniuose ($> 20 \mu\text{m}$) tankiui, kuris yra apie 10^7 cm^{-2} . Taigi tikėtina, jog nuotraukose matomos tamsios sritys yra įdubos, atsirandančios dėl spartesnio GaN cheminio ęsdinimo ties sraigtnėmis dislokacijomis.

Norint nuęsdinti kuo tolygesnį storą GaN sluoksnį buvo nuspręsta pakeisti kelis proceso parametrus, kurie galėtų daryti įtaką sluoksnio struktūrai. Dėl riboto užaugintų GaN p-i-n ruošinių

kiekio šiame darbe nebuvo galimybės išbandyti ėsdinimus keičiant daugybę proceso parametų (pavyzdžiui ICP ir RF galias, darbinės kameros slėgį ir panašiai).

Kadangi buvo manoma, kad sluoksnuose matomas netolygumas yra susijęs su spartesniu GaN sluoksnio cheminiu ėsdinimu ties dislokacijomis, buvo nuspręsta pakeisti cheminio ėsdinimo chloru ir paviršiaus bombardavimo argono jonais intensyvumų santykį nustatant skirtingus šių medžiagų srautus ėsdinimo metu. Po ėsdinimo išanalizavus optiniu mikroskopu darytas nuotraukas pastebėta, kad Cl_2 srauto mažinimas ir Ar srauto didinimas daro teigiamą įtaką paveikto GaN sluoksnio tolygumui. Dvigubai padidinus inertinių dujų kiekį ir tiek pat sumažinus chloro srautą (lyginant su standartiniu receptu) pavyko pasiekti tolygiausią GaN sluoksnį. Optinio mikroskopo nuotraukos, padarytos po kiekvieno ėsdinimo skirtingais srautais, pateiktos 17 paveikslėlyje.

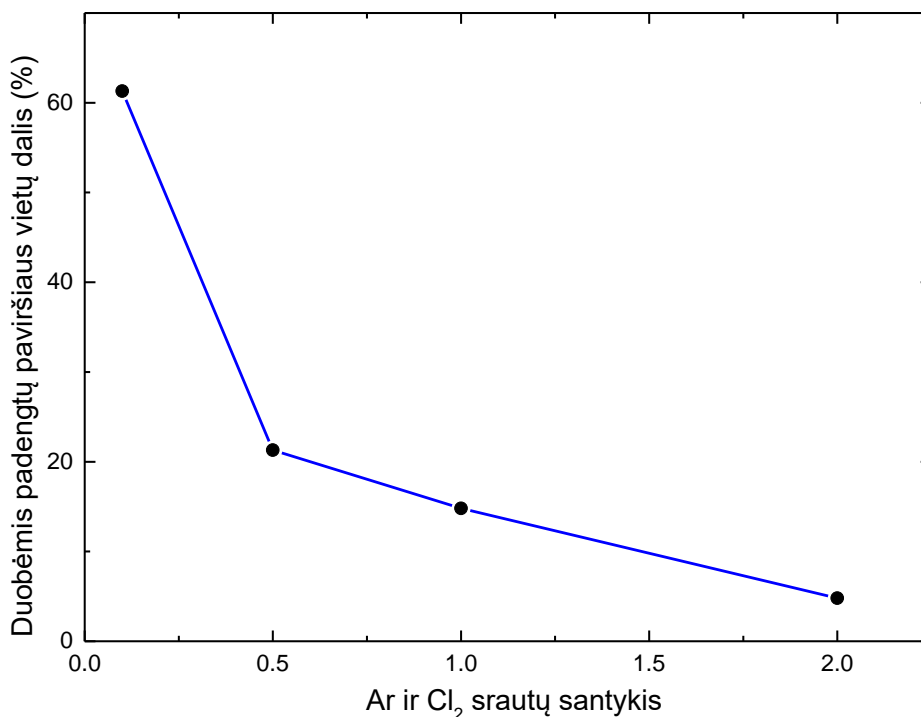


17 pav. Po ėsdinimo skirtingais dujų srautais (sumažinus arba padidinus lyginant su standartiniu receptu) optiniu mikroskopu darytos GaN paviršiaus nuotraukos. Dešiniojoje nuotraukoje matomas vertikalus laiptelis atsirado dėl kaukės poslinkio pertraukos metu.

Pasinaudojus ImageJ vaizdų analizavimo programa ir optiniu mikroskopu darytomis nuotraukomis buvo apskaičiuota, kokia GaN paviršiaus ploto dalis yra padengta duobėmis ar kitomis išsiskiriančiomis struktūromis (nuotraukose matomos tamsios sritys). Nustačius slenkstines kontrasto vertes programa automatiškai aptiko tamsias sritis pateiktose nuotraukose. Toliau buvo apskaičiuotas tamsių sričių ir visos nuotraukos paviršiaus plotas. Šių plotų santykis leido įvertinti, kokia paviršiaus ploto dalis (procentais) yra sudaryta iš duobių ar kitų, šviesą prastai atspindinčių, struktūrų.

Apskaičiuota, kad sluoksnio padengimas duobėmis dvigubai padidinus Ar ir dvigubai sumažinus Cl_2 srautus (srautų santykis $Q_{\text{Ar}}:Q_{\text{Cl}_2} = 2$) sumažėja daugiau nei keturis kartus – nuo 21,3 % iki 4,8 %. Panaši tendencija buvo matoma ir profilio matuokliu tirtuose profiliuose. Iškelta prielaida, kad sumažintas GaN paviršiaus ėsdinimas chloro jonais turėtų pagerinti nuėsdintų sluoksnių tolygumą buvo patvirtinta. Keisti srautų santykio platesniame intervale šiame darbe nebuvo

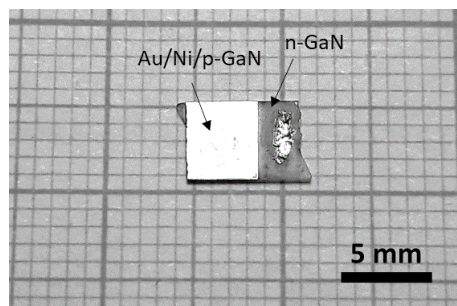
galimybės dėl atsirandančio plazmos energijos nestabilumo. Detalesnė duobėtų paviršiaus vietų ploto dalies priklausomybė nuo dujų srautų santykio pavaizduota 18 paveikslėlyje.



18 pav. Duobėmis padengtų paviršiaus vietų ploto dalies priklausomybė nuo Ar ir Cl₂ dujų srautų santykio ėsdinimo metu.

Ėsdinimo receptas su optimaliais GaN ėsdinimo parametrais buvo toliau naudojamas GaN p-i-n ruošinių ėsdinimui ir prietaiso formavimui. Maždaug pusė 5×8 mm² dydžio stačiakampio formos GaN ruošinio buvo uždengta safyro kauke. Ėsdinimo procesas padalytas į tris etapus, kurių metu tikėtasi nuėsdinti 10 μm + 10 μm + 6 μm storio sluoksnius. Iš viso pašalinus 26 μm būtų pasiekiamas n tipo GaN sluoksnis antrojo kontakto suformavimui.

GaN ėsdinimui buvo naudojami 1 lentelėje pateikti pagrindiniai proceso parametrai pakeitus Cl₂ (5 cm³/min) ir Ar (10 cm³/min) dujų srautus. Nustatytas ėsdinimo greitis – 4,2 nm/s. Procesas truko 1 valandą ir 43 minutes. Suformuoto GaN p-i-n mezadarinio nuotrauka pateikta 19 paveikslėlyje.



19 pav. GaN p-i-n mezadarinys.

Išmatuoti laiptelio tarp ęsdintos ir neęsdintos vietų profilio matuokliu nebuvo galimybės dėl per didelio aukščių tarp šių sričių skirtumo (profilio matuoklio aukščių skirtumo riba – 12 μm).

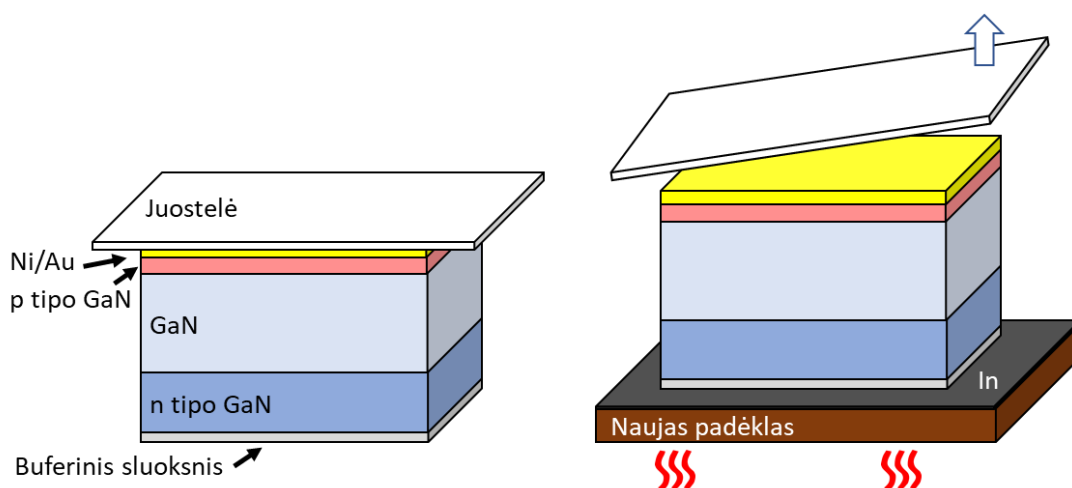
3.4 Jutiklio formavimas sluoksnio lazerinio nukėlimo būdu

Iš užaugintų GaN ruošinių nuspręstą suformuoti ir sluoksninio tipo spinduliuotės detektorius. Dalis GaN p-i-n ruošinių buvo nukelti nuo safyro padėklo LLO metodu, aprašytu 1.2 skyriuje (nukėlimo schema pateikta 1.2 skyriuje, 3 pav.). Kadangi GaN sluoksniai buvo ploni ($\approx 30 \mu\text{m}$) ir todėl labai trapūs, numatyta juos perkelti nuo lanksčios polimerinės juostelės ant kieto padėklo.

Kontaktinio sluoksnio sudarymui su n tipo GaN buvo pasirinktas indis, kurio lydymosi temperatūra yra 157 $^{\circ}\text{C}$ [49]. Tokia sąlyginai nedidelė temperatūra leido technologiškai nesudėtingai padengti šiuo metalu naujus metalinius padėklus. Padėklo medžiagos pasirinkimą lėmė drėkinimo tarp sluoksnio ir skysto In savybės. Buvo išbandyti keli skirtingi metalinių padėklų ruošiniai, kurių storis apie 0,5 mm:

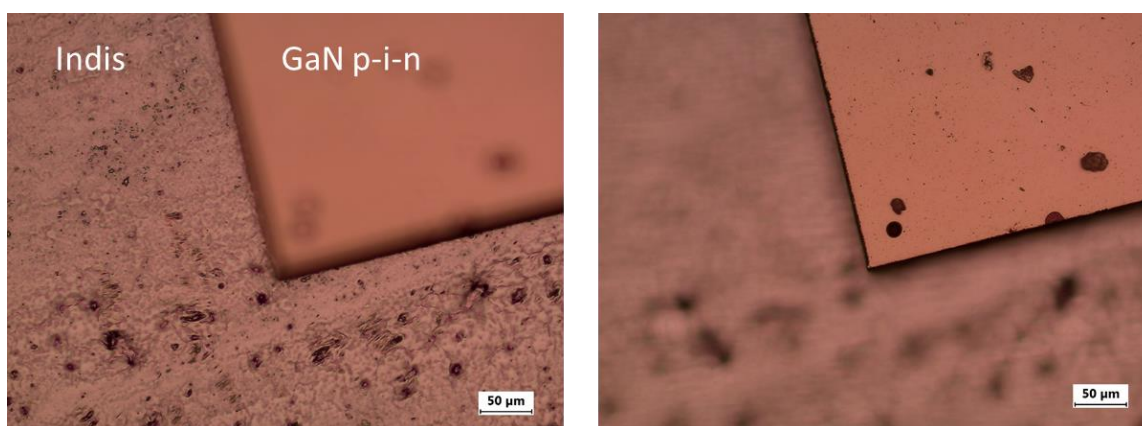
1. Varinis padėklas;
2. Nerūdijančio plieno padėklas;
3. c-krypties safyro padėklas;
4. Silicio (100) padėklas šlifluota puse (angl. *epi-ready*);
5. Silicio (100) padėklas nešlifluota puse.

Geriausios drėkinimo savybės ir tolygiausias sluoksnio padengimas buvo pasiekti pasirinkus varį. Prieš tai 15 mm \times 12 mm dydžio varinės plokštelės buvo nušlifluotos šveičiamu popieriumi siekiant pašalinti ore susidariusį oksido sluoksnį ir padidinti paviršiaus šiurkštumą geresnei adhezijai pasiekti. Po to padėklai buvo dedami ant kaitlentės ir kaitinami iki 200 $^{\circ}\text{C}$ temperatūros. Ant karštų padėklų uždėjus In rutuliukus jie išsilydydavo ir skystas sluoksnis būdavo mentele paskirstomas po visą paviršių. Suformuoti ploni, bet vis dar tolygūs kontaktiniai In sluoksniai. Virš šių karštų sluoksnių prinešus ant juostelės nukeltus ir prilipintus GaN p-i-n sluoksnius temperatūrai jautri juostelė prarasdavo savo sukibimo savybes ir GaN sluoksniai nukrisdavo ant karšto indžio sluoksnio n tipo GaN puse. Supaprastinta ruošinio ir jo perkėlimo ant naujo padėklo schema pavaizduota 20 paveikslėlyje.



20 pav. Nukelto GaN p-i-n ruošinio sandara ir perkėlimo ant kito padėklo schema.

Po kiekvieno GaN p-i-n sluoksnių perkėlimo būdavo vizualiai įvertinama ar In metalinis sluoksnis nėra patekęs ant p tipo GaN ir nesudarys labai laidaus srovės kanalo (netrumpins) per šoną. Optiniu mikroskopu darytos perkeltos sluoksnio nuotraukos pavaizduotos 21 paveikslėlyje. Vizualiai indžio patekimo ant p tipo GaN sluoksnio (Ni/Au kontakto) nebuvo matyti.



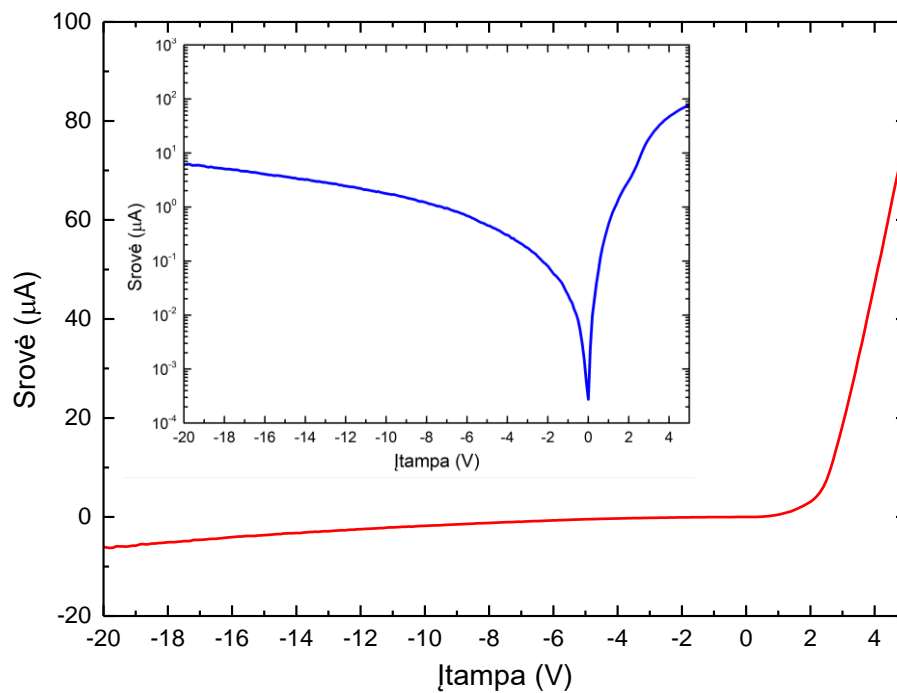
21 pav. Perkeltos ant In sluoksninio GaN p-i-n ruošinio nuotraukos. Kairėje fokusuojant į padėklą, dešinėje – į GaN ruošinį.

Po LLO nukėlimo buvo nustatyta, kad likęs plonas buferinis sluoksnis buvo pakankamai laidus (lyginant su kitais sluoksniais). Net ir nelegiruotas GaN pasižymi savuoju n tipo laidumu dėl MOCVD auginimo metu į sluoksnį neišvengiamai įsiterpiančių priemaišų (pvz. O_2), tai pat laidūs kanalai sluoksnyje sudaromi atsiradus dislokacijoms.

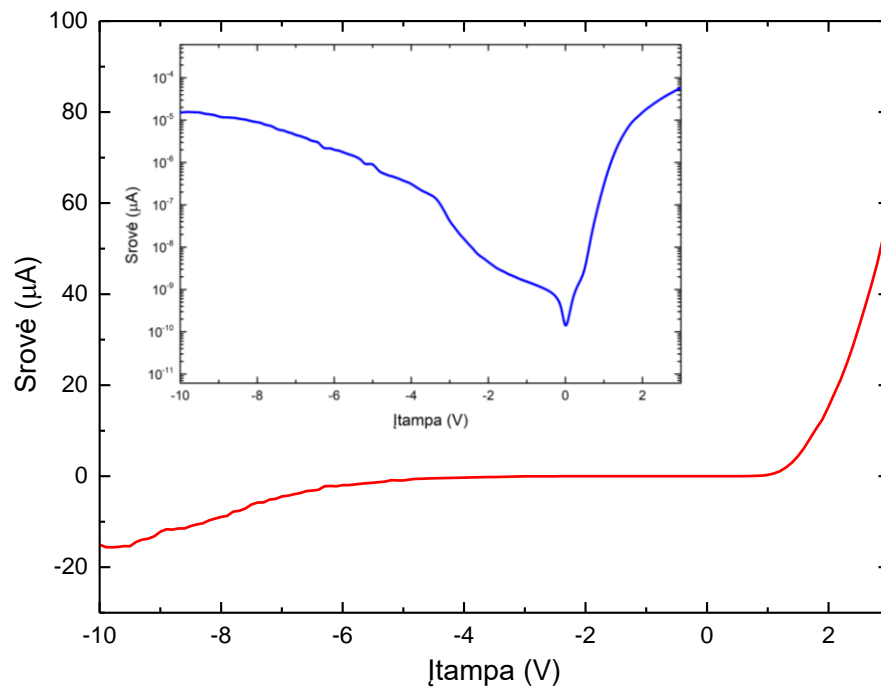
Sėkmingai suformuoti sluoksninio tipo GaN p-i-n diodai buvo toliau tiriami – matuojamos jų elektrinės savybės. Tyrimui rezultatai pateikiami sekančiame skyriuje.

3.5 Elektriniai matavimai

Suformavus kelių skirtingų tipų (sluoksninės struktūros ir mezadarinio) GaN p-i-n jutiklius reikėjo nustatyti ar jie veikia ir pasirinkti apdirbimo būdai yra tinkami naudoti tolesniuose tyrimuose. Buvo išmatuotos jutiklių voltamperinės charakteristikos. Pagal I - V charakteristikas nustatyta, kad tiek sluoksninės struktūros, tiek mezadarinio tipo jutikliai pasižymi diodinėmis savybėmis. Tai reiškia, kad I - V charakteristikos yra nesimetriškos nulinės įtampos atžvilgiu, stebima palyginus maža srovė užtvarine kryptimi ir staigus srovės padidėjimas (ties 1 V–3 V) tiesiogine kryptimi diodui atsidarant. Kambario šviesoje išmatuotos dviejų skirtingų jutiklių voltamperinės charakteristikos tiesiniame ir pusiau logaritminiame (pavaizduotos srovės stiprio modulio vertės) masteliuose pateiktos 22 ir 23 paveikslėliuose.



22 pav. Sluoksninės GaN p-i-n struktūros voltamperinė charakteristika. Raudona kreivė pavaizduota tiesinėje skalėje, mėlyna – pusiau logaritminėje.



23 pav. GaN p-i-n mezadarinio voltamperinė charakteristika. Raudona kreivė pavaizduota tiesinėje skalėje, mėlyna – pusiau logaritminėje.

Kadangi prietaisų I - V charakteristikos pasižymėjo diodinėmis savybėmis, ateityje bus tiriamas suformuotų GaN p-i-n jutiklių atsakas į jonizuojančią spinduliuotę.

4. Pagrindinių rezultatų aptarimas

Atliekant šį magistro studijų baigiamąjį darbą buvo išmokta taikyti kelias skirtingas puslaidininkių formavimo technologijas. Išbandytas sąlyginai storo ($32\ \mu\text{m}$) GaN auginimas naudojant pertraukiamą MOCVD procesą. Jutiklio storis lemia GaN sąveikos su jonizuojančia spinduliuote tūrį, todėl bandyta užauginti net keliasdešimties mikrometrų storio ruošinius. Nors įprastai MOCVD metodas naudojamas epitaksinių struktūrų, kurių storis siekia kelis mikrometrus ar mažiau, formavimui. Išauginti nesuskilę ir vizualiai apžiūrint skaidrūs GaN ruošiniai, panaudoti tolesniam apdirbimui. Taigi šis metodas ir parašytas receptas storų GaN sluoksnių auginimui bus taikomas ir ateityje.

Elektronų pluoštelio garinimo metodu sėkmingai suformuotas ominis kontaktas su p tipo GaN. Pastebėta teigiama iškaitinimo su azotu ir deguonimi įtaka kontaktinės varžos sumažėjimui. Išsiaiškinti galimi laidumo padidėjimo mechanizmai – metalinių sluoksnių kristalizavimasis ir deguonies difuzija, lemianti laidaus oksido (NiO) susiformavimą. Be to, pastebėtas teigiamas iškaitinimo poveikis Mg akceptorijų, esančių p tipo GaN sluoksnyje, aktyvacijai. Iki pradedant vykdyti šio darbo uždavinius, elektriškai neutralių Mg–H kompleksų suardymui p tipo GaN sluoksnyje buvo naudojamas tik iškaitinimas reaktoriuje, azoto aplinkoje. Atliktas papildomas iškaitinimas pagerino šiame darbe formuotų prietaisų laidumą ir bus taip pat naudojamas tolesniuose GaN p-i-n struktūrų formavimo eksperimentuose.

Atliekant darbą išmokta naudotis reaktyvaus joninio ėsdinimo įrenginiu. Nors iš pradžių susidurta su problema – dideliu sluoksnio netolygumu, atliekant ėsdinimo eksperimentus su skirtingais Ar ir Cl_2 dujų srautais, pavyko pagerinti sluoksnio tolygumą tuo pačiu metu išlaikant plazmos energijos stabilumą. Parašytas RIE su ICP receptas, nustatantis $10\ \text{cm}^3/\text{min}$ srautą Ar ir $5\ \text{cm}^3/\text{min}$ srautą Cl_2 dujoms, panaudotas keleto mezadarinio tipo GaN p-i-n struktūrų formavimui. Šis receptas bus naudojamas ir ateityje ėsdinant keliasdešimties mikrometrų storio GaN sluoksnius.

Sukurta ir pademonstruota GaN p-i-n sluoksnių lazerinio nukėlimo ir perkėlimo technologija. Kadangi nukeltos dangos buvo trapios, o jų perkėlimas vykdytas rankomis, procesui atlikti buvo reikalingas ypatingas kruopštumas. Visgi pavyko pademonstruoti GaN p-i-n sluoksninės struktūros jutiklių prototipus. Vienos didžiausių rizikų perkeliant sluoksnius buvo jų sutrūkinėjimas atsiklijuojant terminei juostelei ir skysto indžio patekimas ant GaN p-i-n struktūros šono ir laidaus metalinio kanalo sudarymas. Išmatuotos voltamperinės charakteristikos pasižymėjo diodų *I-V* būdingomis savybėmis. Vos kelių mikroamperų dydžio nuotėkio srovė esant keliasdešimties voltų įtampai užtvarine kryptimi patvirtino, kad indis nebuvo patekęs ant sluoksninės struktūros šono ir netrumpino diodo.

Nors mezadarinio tipo GaN p-i-n jutiklio formavimo technologiniai procesai yra paprastesni ir atimantys mažiau laiko, kol kas sunku pasakyti kurie, sluoksninio ar mezadarinio tipo jutikliai, yra pranašesni. Visų jutiklių prototipų, sukurtų atliekant šį darbą, elektrinis atsakas bus patikrintas prijungus p-i-n struktūras prie įtampos užtvarine kryptimi ir apšvitinus protonais.

Išvados

1. Nustatytos optimalios 30 nm Ni ir 120 nm Au omino kontakto su p tipo GaN sluoksniu iškaitinimo sąlygos. TLM metodu nustatyta, kad mažiausia savitoji kontaktinė varža pasiekama ruošinį kaitinant 5 min iš azoto (75 %) ir deguonies (25 %) sudarytoje atmosferoje.
2. Nustatyta, kad p tipo GaN iškaitinimas MOCVD reaktoriuje yra nepakankamas Mg akceptorių aktyvavimui. Papildomas iškaitinimas atmosferoje su deguonimi padidina p tipo GaN sluoksniu laidumą.
3. Galio nitridą ęsdinant standartiniu reaktyviojo joninio ęsdinimo receptu pasireiškia spartesnis GaN ęsdinimas ties dislokacijomis, todėl GaN paviršius tampa netolygiu. Nustatyta, kad padidinus Ar ($10 \text{ cm}^3/\text{min}$) ir sumažinus Cl_2 ($5 \text{ cm}^3/\text{min}$) dujų srautus vyrauja chemiškai neselektyvus ęsdinimas, kuris lemia lygesnę paviršiaus struktūrą.

Summary

Kazimieras Badokas

MOCVD Growth and Processing of Nitride p-i-n Structures for Radiation Detectors

Gallium nitride (GaN) is a promising material for next generation electronic and photonic devices. GaN has a wide direct bandgap (3,4 eV) which is tunable from infrared to ultraviolet spectrum by mixing nitride with additional group III elements. Its superior material properties such as high breakdown electric field and good thermal conductivity make it suitable for high-temperature, high-frequency and high-power device applications. Acceptable resistance to ionizing radiation enables GaN-based devices to be exploited in extreme environments and even function as radiation sensors.

GaN technology is still relatively new and there has been a lot of effort to optimize it. Different sensor geometries are proposed and evaluated by numerous groups. In this work the growth and processing of GaN p-i-n diodes are demonstrated. Relatively thick (32 μm) GaN layers were grown using metalorganic chemical vapor deposition technique with process interruptions. Thick GaN as well as doped p and n-type GaN layers were grown on sapphire substrates.

Two distinct sensor geometries were chosen for further device fabrication – mesa type and sandwich type. Many manufacturing processes were carried out to achieve desired shapes and geometries. Laser lift-off was used to separate GaN from the substrate. Different transfer techniques were tested. Dry etching was employed to fabricate mesa structures. E-beam deposition and wet etching were performed for fabrication of metal contact layers.

To find out optimal parameters for each processing step, variety of measurements were carried out. Transmission line model (TLM) were used to determine sheet and specific contact resistances. It was found that post-growth contact annealing in oxygen-containing atmosphere facilitates in activating Mg dopants and increasing p-type GaN electrical conductivity. Optical microscopy and image analysis revealed how inert and halogen gases influence uniformity of dry etching.

Two sets of sensors (mesa and sandwich type) were fabricated using optimized processing conditions. Electrical measurements revealed diode-like current-voltage characteristics of GaN p-i-n devices. Fabricated sensors are now ready for further testing in increased radiation environment.

Literatūros sąrašas

- [1] J. Grant, R. Bates, W. Cunningham, A. Blue, J. Melone, F. McEwan, J. Vaitkus, E. Gaubas, V. O'Shea, GaN as a radiation hard particle detector, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **576**, 60–65 (2007).
- [2] H. M. Manasevit, W. I. Simpson, The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials, *Journal of The Electrochemical Society* **116** (12), 1725–1732 (1969).
- [3] L. Jinmin, L. Zhe, L. Zhiqiang, Y. Jianchang, W. Tongbo, Y. Xiaoyan, W. Junxi, Advances and prospects in nitride-based light-emitting-diodes, *Journal of Semiconductors* **37** (6), 061001 (2016).
- [4] Z. J. Liu, T. Huang, J. Ma, C. Liu, K. M. Lau, Monolithic integration of AlGaIn/GaN HEMT on LED by MOCVD, *IEEE Electron Device Letters* **35** (3), 330–332 (2014).
- [5] J. S. Wright, W. Lim, D. P. Norton, S. J. Pearton, F. Ren, J. L. Johnson, A. Ural, Nitride and oxide semiconductor nanostructured hydrogen gas sensors, *Semiconductor Science and Technology* **25**, 024002 (2010).
- [6] D. G. Zhao, D. S. Jiang, J. J. Zhu, Z. S. Liu, S. M. Zhang, H. Yang, J. W. Liang, The influence of V/III ratio in the initial growth stage on the properties of GaN epilayer deposited on low temperature AlN buffer layer, *Journal of Crystal Growth* **303**, 414–418 (2007).
- [7] Z. Zhang, Z. Liu, H. Fang, Influences of growth parameters on the reaction pathway during GaN synthesis, *Journal of Crystal Growth* **482**, 44–55 (2018).
- [8] A. C. Jones, M. L. Hitchman, *Chemical Vapor Deposition: Precursors, Processes and Applications*, Royal Society of Chemistry, 2009, 3–27 p., ISBN 978-0-85404-465-8.
- [9] J. Chun, Y. Hwang, Y. S. Choi, T. Jeong, J. H. Beak, H. C. Ko, S. J. Park, Transfer of GaN LEDs from sapphire to flexible substrates by laser lift-off and contact printing, *IEEE Photonics Technology Letters* **24** (23), 2015–2018 (2012).
- [10] Y. Kim *et al.*, Remote epitaxy through graphene enables two-dimensional material-based layer transfer, *Nature* **544**, 340–343 (2017).
- [11] R. Delmdahl, R. Patzel, J. Brune, Large-area laser-lift-off processing in microelectronics, *Physics Procedia* **41**, 241–248 (2013).
- [12] B. V. L'vov, Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of GaN, *Thermochimica Acta* **360**, 85–91 (2000).
- [13] T. Ueda, M. Ishida, M. Yuri, Separation of thin GaN from sapphire by laser lift-off technique, *Japanese Journal of Applied Physics* **50**, 041001 (2011).
- [14] W. M. Liu, R. Y. Zhu, S. X. Qian, S. Yuan, G. Y. Zhang, Ablation of GaN using femtosecond laser, *China Physics Letters* **19** (11), 1711–1713 (2002).
- [15] S. A. Campbell, *Fabrication Engineering at the Micro and Nanoscale*, Oxford University Press, 2008, 291–292 p., ISBN 978-0-19-532017-6.

- [16] K. Nojiri, *Dry Etching Technology for Semiconductors*, Springer International Publishing, 2015, 16–18 p., ISBN 978-3-319-10294-8.
- [17] J. S. Yoo, I. O. Parm, U. Gangopadhyay, K. Kim, S. K. Dhungel, D. Mangalaraj, J. Yi, Black Silicon layer formation for application in solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 3085–3093 (2006).
- [18] C. Dorrer, J. Ruhe, Wetting of silicon nanograss: from superhydrophilic to superhydrophobic surfaces, *Advanced Materials* **20** (1), 159–163 (2008).
- [19] Y. Zhao, H. Wang, W. Zhang, J. Li, Y. Shen, Z. Huang, J. Zhang, A. Dingsun, Controllable process of nanostructured GaN by maskless inductively coupled plasma (ICP) etching, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **27**, 115004 (2017).
- [20] T. A. Green, Gold etching for microfabrication, *Gold Bulletin* **47**, 205–216 (2014).
- [21] K. B. Jung, H. Cho, K. P. Lee, J. Marburger, F. Sharifi, R. K. Singh, D. Kumar, K. H. Dahmen, S. J. Pearton, Development of chemically assisted dry etching methods for magnetic device structures, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **17**, 3186–3189 (1999).
- [22] H. N. Cho, S. R. Min, H. J. Bae, J. H. Lee, C. W. Chung, High density plasma etching of nickel thin films using a Cl₂/Ar plasma, *Journal of Industrial and Engineering chemistry* **13** (6), 939–943 (2007).
- [23] J. Cho, J. H. Park, J. K. Kim, E. F. Shubert, White light emitting diodes: history, progress and future, *Laser and Photonics Reviews* **11** (2), 1600147 (2017).
- [24] M. T. Hardy, D. F. Feezell, S. P. DenBaars, S. Nakamura, Group III-nitride lasers: materials perspective, *Materials Today* **14** (9), 408–415 (2011).
- [25] H. X. Guang, Z. D. Gang, J. D. Sheng, Formation of two-dimensional electron gas at AlGaIn/GaN heterostructure and the derivation of its sheet density expression, *Chinese Physics B* **24** (6), 067301 (2015).
- [26] G. Wang, K. Fu, C. S. Yao, D. Su, G. G. Zhang, J. Y. Wang, M. Lu, GaN-based PIN alpha particle detectors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **663**, 10–13 (2012).
- [27] J. Wang, P. Mulligan, L. Brillson, L. R. Cao, Review of using gallium nitride for ionizing radiation detection, *Applied Physics Reviews* **2**, 031102 (2015).
- [28] S. Strite, H. Markoc, GaN, AlN and InN: a review, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **10**, 1237 (1992).
- [29] F. Shi, *GaN Nanowires Fabricated by Magnetron Sputtering Deposition*, Nanowires – Fundamental Research, 2001, 225 p. ISBN: 978-953-307-327-9.
- [30] J. P. Grant, *GaN radiation detectors for particle physics and synchrotron applications*, University of Glasgow (United Kingdom), 2007, 61–65 p.
- [31] C. C. Hu, *Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits*, 2009, 136 p., ISBN: 978-0136085256.
- [32] J. O. Song, J. S. Ha, T. Y. Seong, Ohmic-contact technology for GaN-based light emitting diodes: role of p-type contact, *IEEE Transactions on Electronic devices* **57** (1), 42–59 (2010).

- [33] Y. Koide, H. Ishikawa, S. Kobayashi, S. Yamasaki, S. Nagai, J. Umezaki, M. Koike, M. Murakami, Dependence of electrical properties on work functions of metals contacting to p-type GaN, *Applied Surface Science* **117** (118), 373–379 (1997).
- [34] S. Y. Moon, J. H. Son, K. J. Choi, J. L. Lee, H. W. Jang, Indium as an efficient ohmic contact to n-face n-GaN of GaN-based vertical light emitting diodes, *Applied Physics Letters* **99**, 202106 (2011).
- [35] C. Z. Jun, S. H. Sheng, C. X. Yuan, L. Bo, F. Z. Hong, Demonstration of a high open-circuit voltage GaN betavoltaic microbattery, *China Physics Letters* **28** (7), 078401 (2011).
- [36] C. Yao, K. Fu, G. Wang, G. Yu, M. Lu, GaN-based p-i-n X-Ray detection, *Physica Status Solidi A* **209** (1), 204–206 (2012).
- [37] K. Atsumi, Y. Inoue, H. Mimura, t. Aoki, T. Nakano, Neutron detection using boron gallium nitride semiconductor material, *APL materials* **2**, 032106 (2014).
- [38] S. J. Pearton, R. Deist, F. Ren, L. Liu, A. Y. Polyakov, J. Kim, Review of radiation damage in GaN-based materials and devices, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **31** (5), 050801 (2013).
- [39] X. Sun, D. Li, Z. Li, H. Song, H. Jiang, Y. Chen, G. Miao, Z. Zhang, High spectral response of self-driven GaN-based detectors by controlling the contact barrier height, *Scientific Reports* **5**, 1–7 (2015).
- [40] S. Nakamura, GaN growth using GaN buffer layer, *Japanese Journal of Applied Physics*, **30** (10A), 1705–1707 (1991).
- [41] M. E. Lin, B. N. Sverdlov, S. Strite, H. Morkoc, A. E. Drakin, Refractive indices of wurtzite and zinblende GaN, *Electronic Letters* **29** (20), 1759–1761 (1993).
- [42] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, A Wiley-Interscience Publication, 2006, 138–149 p., ISBN: 978-0-471-73906-7.
- [43] J. Smalc-Koziorowska, S. Grzanka, E. Litwin-Staszewska, R. Piotrkowski, G. Nowak, M. Leszczynski, P. Perlin, E. Talik, J. Kazubwski, S. Krukowski, Ni-Au contacts to p-type GaN – structure and properties, *Solid-State Electronics* **54**, 701–709 (2010).
- [44] L. C. Chen, F. R. Chen, J. J. Kai, L. Chang, J. K. Ho, C. S. Jong, C. C. Chiu, C. N. Huang, C. Y. Chen, K. K. Shih, Microstructural investigation of oxidized Ni/Au ohmic contact to p-type GaN, *Journal of Applied Physics* **86** (7), 3826 – 3832 (1999).
- [45] J. K. Ho, C. S. Jong, C.C. Chiu, C. N. Huang, K. K. Shih, L. C. Chen, F. R. Chen, J. J. Kai, Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN achieved by oxidation of Ni/Au films, *Journal of Applied Physics* **86**, 4491–4497 (1999).
- [46] T. C. Wen, S. C. Lee, W. I. Lee, T. Y. Chen, S. H. Chan, J. S. Tsang, Activation of p-type GaN in a pure oxygen ambient, *Japanese Journal of Applied Physics* **40**, 495–497 (2001).
- [47] E. Azimah, N. Zainal, A. Shuhaimi, Z. Hassan, Effect of using two-step thermal annealing with different ambient gas on Mg activation and crystalline quality in GaN, *Superlattices and Microstructures* **82**, 592–598 (2015).

- [48] B. A. Hull, S. E. Mohny, H. S. Venugopalan, J. C. Ramer, Influence of oxygen on the activation of p-type GaN, *Applied Physics Letters* **76**, 2271–2273 (2000).
- [49] Interaktyvus šaltinis (internetinis puslapis) <https://en.wikipedia.org/wiki/Indium> [žiūrėta 2018-05-16].

BADOKAS, Kazimieras. MOCVD nitridinių p-i-n struktūrų formavimas spinduliuotės jutikliams: Optoelektronikos medžiagų ir technologijų magistrantūros studijų programos baigiamasis darbas. Vad. dr. Tadas Malinauskas. Vilnius: Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, 2018, 44 p.

Šis darbas skirtas galio nitrido pagrindu veikiančių ultravioletinių ir jonizuojančios spinduliuotės jutiklių technologijos kūrimui. Darbe buvo atliekami galio nitrido auginimai metalorganinio nusodinimo iš garų fazės būdu, formuojami kontaktai. Sluoksnių ęsdinimai vykdyti reaktyvaus joninio ęsdinimo metodu. Nustatyti optimalūs technologinių procesų parametrai ir pademonstruoti suformuoti jutikliai.