VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

NEUTRALIZACE NÁBOJE NA POVRCHU NEVODIVÝCH SUBSTRÁTŮ PŘI DEPOZICI IONTOVÝM SVAZKEM

CHARGE NEUTRALIZATION OF THE SUBSTRATE SURFACE DURING DIRECT ION BEAM DEPOSITION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE — LUKÁŠ KEJÍK
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. STANISLAV VOBORNÝ, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství
Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Lukáš Kejík

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

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

Neutralizace náboje na povrchu nevodivých substrátů při depozici iontovým svazkem

v anglickém jazyce:

Charge neutralization of the substrate surface during direct ion beam deposition

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Cílem bakalářské práce je dosáhnout možnosti přípravy ultratenkých vrstev pomocí iontových svazků také na nevodivých substrátech, u kterých je nutné v důsledku nabíjení povrchu dopadajícími ionty tento náboj kompenzovat. Cíle bude dosaženo úpravou stávajících držáků substrátů (paletek) o možnost neutralizace povrchového náboje. Poté budou paletky testovány při depozici gallium-nitridových tenkých vrstev na nevodivé substráty.

Cíle bakalářské práce:

1) Rozbor problematiky neutralizace nevodivých substrátů při depozici tenkých vrstev iontovým svazkem.
2) Úprava paletky pro přímý ohřev pro možnost neutralizace náboje na povrchu nevodivého substrátu a její testování.
3) Úprava paletky s nepřímým ohřevem pro možnost neutralizace náboje na povrchu nevodivého substrátu a její testování.
4) Depozice gallium-nitridových vrstev na nevodivé substráty (sklo, safír) pomocí výše uvedených paletek.

Seznam odborné literatury:

1. D. Marton, Film deposition from low-energy ion beams, J.W. Rabalais (Ed.), Low Energy Ion-Surface Interactions, John Wiley and Sons, Chichester, (1994).
2. R. G. Wilson, G. R. Brewer, Ion Beams, With Applications to Ion Implantation, John Wiley & Sons, New York (1973).
3. L. Vályi, Atom and Ion Sources, Akadémiai Kiadó,Budapest and Wiley, London (1977).

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

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/2013.

V Brně, dne 23.11.2012

L.S.

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

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá možnostmi neutralizace povrchu nevodivých substrátů při depozici iontovým svazkem. V práci byly navrženy tři varianty neutralizačních paletek. Všechny varianty byly otestovány a byly provedeny zkušební depozice GaN na nevodivé substráty. Vzorky byly poté analyzovány pomocí XPS. V bakalářské práci jsou diskutovány možnosti aplikace jednotlivých paletek.

KLÍČOVÁ SLOVA

Neutralizace substrátu, držák vzorku, depozice iontovým svazkem, nitrid gallitý, RTG spektroskopie, safír.

ABSTRACT

Bachelor's thesis deals with possibilities of substrate neutralisation during ion beam deposition. There were designed and tested three sample holders with integrated neutralization filament. Depositions of gallium nitride were done on samples with all configurations, then analyzed by XPS. In this thesis the suitability of all configuration was evaluated and discussed.

KEYWORDS

Substrate neutralization, sample holder, ion beam deposition, gallium nitride, X-ray spectroscopy, sapphire.

KEJÍK, L. *Neutralizace náboje na povrchu nevodivých substrátů při depozici iontovým svazkem*: bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2013. 39 s. Vedoucí práce Ing. Stanislav Voborný, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Neutralizace náboje na povrchu nevodivých substrátů při depozici iontovým svazkem“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Brno ....

(podpis autora)

Poděkování

Převelice děkuji svému vedoucímu Ing. Stanislavu Vobornému, Ph.D. za ochotu, pomoc a cenné rady, které mi pomohly při vzniku této práce. Dále děkuji Ing. Jakubu Zlámalovi, Ph.D. za provedení simulace v programu EOD. Taktéž děkuji rodině za podporu, s níž se vždy pracuje lépe.

OBSAH

Úvod **3**

1 Využití iontových svazků **5**
1.1 Depozice 5
1.2 Analýza 6

2 Depozice GaN iontovým svazkem **7**
2.1 Nitrid gallitý a jeho aplikace 7
2.2 Depozice GaN na ÚFI 9
2.3 Substráty pro depozici GaN 10
2.3.1 Polovodičové substráty 11
2.3.2 Nevodivé substráty 13
2.4 Neutralizace náboje 14

3 Neutralizační paletky **17**
3.1 Úvod do problematiky neutralizace a ohřevu 17
3.2 Návrhy řešení 18
3.2.1 Paletka s neutralizačním vláknem 18
3.2.2 Paletka s PBN tělískem 18
3.2.3 Paletka pro nepřímý ohřev 19
3.3 Testování paletek 21
3.3.1 Paletka s neutralizačním vláknem 21
3.3.2 Paletka s PBN tělískem 23
3.3.3 Paletka s nepřímým ohřevem 24
3.3.4 Porovnání naměřených výsledků 27

4 Depozice GaN na nevodivé substráty **29**
4.1 Paletka s neutralizačním vláknem 30
4.2 Paletka s PBN topným tělískem 32
4.3 Paletka s nepřímým ohřevem 32
4.4 Depozice GaN na safír 34

Závěr **37**

Literatura **38**

ÚVOD

Lidská touha a potřeba zdokonalovat technická zařízení, zvyšovat výkony a překračovat limity aktuálně používaných zařízení byla odjakživa hnací silou nejen technologického pokroku. V elektronice to platí dvojnásob, a proto se stále hledají nová řešení, jak posunu kupředu dosáhnout. Jedním ze způsobů je hledání nových materiálů, mezi nimi i polovodičů, jež mají potenciál zaujmout místo současně nejvyužívanějšího polovodiče - křemíku. Mezi tyto materiály se řadí i nitrid gallitý (GaN), na něhož má tato práce návaznost.

V **první** kapitole je zmíněno využití iontových svazků na Ústavu fyzikálního inženýrství (ÚFI) a to jak k depozici, tak i k analýze.

Druhá kapitola se zabývá nitridem gallitým, jakožto jedním z materiálů, který je na ÚFI zkoumán. Jsou zde zmíněny jeho vlastnosti, způsoby depozice, porovnání substrátů pro jeho depozici a také jsou zmíněny používané způsoby neutralizace povrchu substrátu.

Třetí kapitola popisuje tři navržené neutralizační paletky, které byly různými způsoby testovány, případně simulovány, přičemž byla posuzována jejich použitelnost pro depozici iontovým svazkem.

Ve **čtvrté** kapitole jsou popsány depozice na nevodivé substráty, které s jednotlivými paletkami proběhly. Výsledky experimentů byly následně analyzovány pomocí rentgenové spektroskopie (XPS). Zároveň byl posouzen vliv neutralizace na polohu spektra při analýze nevodivého substrátu v XPS.

1 VYUŽITÍ IONTOVÝCH SVAZKŮ

Ionty zformované do svazku jsou mocným nástrojem, jenž má své místo takřka v každé laboratoři zabývající se zkoumáním povrchů pevných látek. Ionty lze vytvářet několika způsoby, z nichž nejsnazší efektivní cestou je ionizace atomu pomocí srážky s elektronem o dostatečné kinetické energii. Jakmile v komůrce iontového zdroje dojde k ionizaci, tedy vzniku kladného nebo záporného iontu, přiložená extrakční elektroda s nižším potenciálem, než má samotná komůrka zdroje, extrahuje ionty a formuje je do podoby svazku. Ve svazku ovšem dochází v případě nízké energie letících iontů k projevům coulombovské odpudivé interakce vlivem prostorového náboje, což má za následek rozšiřování a případně i zánik svazku. Problematika prostorového náboje je jádrem komplikací, které s sebou použití iontových svazků přináší. Tyto projevy je nutné potlačit, čehož se dosahuje urychlením iontů na velkou energii tak, aby čas potřebný k překonání vzdálenosti k místu určení byl velmi malý, a vliv prostorového náboje se tak minimalizoval. Nedílnou součástí každé optické soustavy je fokusace obvykle ve formě elektrostatických čoček. Další úpravy svazku spojené například s odstraněním nečistot, neutrálních či násobně ionizovaných atomů už jsou prováděny individuálně podle způsobu požadované aplikace.

Kromě vlivu prostorového náboje a nutnosti svazek formovat fokusací, což v praxi znamená využití poměrně komplikované aparatury, je nutné se vypořádat s odvodem náboje z povrchu substrátu, na něž svazek dopadá. Iont samotný takřka okamžitě při kontaktu s povrchem substrátu ztrácí svůj náboj. Je-li substrátem vodič, případně polovodič, a je-li uzemněn, tak se s žádným nežádoucím jevem nesetkáme. Problém nastane v případě využití izolátoru, kdy není možné náboj ze vzorku odvádět a dochází tak k nechtěnému nabíjení povrchu substrátu, které zamezuje dopadu dalších iontů.

Přes všechny výše uvedené nevýhody jsou iontové svazky velmi přínosné a poprávu využívané. Největší výhodou iontových svazků je možnost úplné regulace jejich parametrů (velikost proudu iontů, tedy jejich počet dopadající na substrát, možnost přesného nastavení jejich dopadové energie). Z těchto důvodů jsou iontové svazky vhodným nástrojem k depozici tenkých vrstev či k jejich následné analýze.

1.1 Depozice

V laboratořích Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT (dále ÚFI) jsou iontové svazky využívány vícero způsoby. V depoziční komoře ionty slouží k přímému nanášení tenkých vrstev - metoda IBD (Ion Beam Deposition), mnohdy označována specifičtěji jako LEIBD (Low Energy Ion Beam Deposition). Svazek iontů dopadá

na substrát s energiemi odpovídající hodnotám $10^1 - 10^2$ eV, kdy je pravděpodobnost ulpění iontu na povrchu maximální. Při zvyšování dopadové energie ($10^2 - 10^3$ eV) se začíná výrazně projevovat jev zvaný iontové odprašování, při němž v místě dopadu dochází k přerušení vazeb mezi atomy substrátu a ty jsou odprašovány do prostoru. Tento jev je v metodách přímé depozice nežádoucí. Je-li odprášeným atomům do cesty postaven jiný substrát, zachytávají se na něm a započínají tvorbu nové vrstvy. Tímto způsobem fungující proces na ÚFI využívá depoziční vakuová komora s iontovými zdroji Kaufmanova typu. Co se týká energií ještě vyšších, konkrétně v rozmezí $10^4 - 10^5$ eV, ionty proniknou do vnitřní struktury substrátu. Tato iontová implantace, jak bývá proces označován, je využívaná k dopování polovodičů. Ionty o vysokých energiích se mohou při interakci s povrchem také rozptylovat. Tento jev pak využívá k analýze metoda RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy). [1]

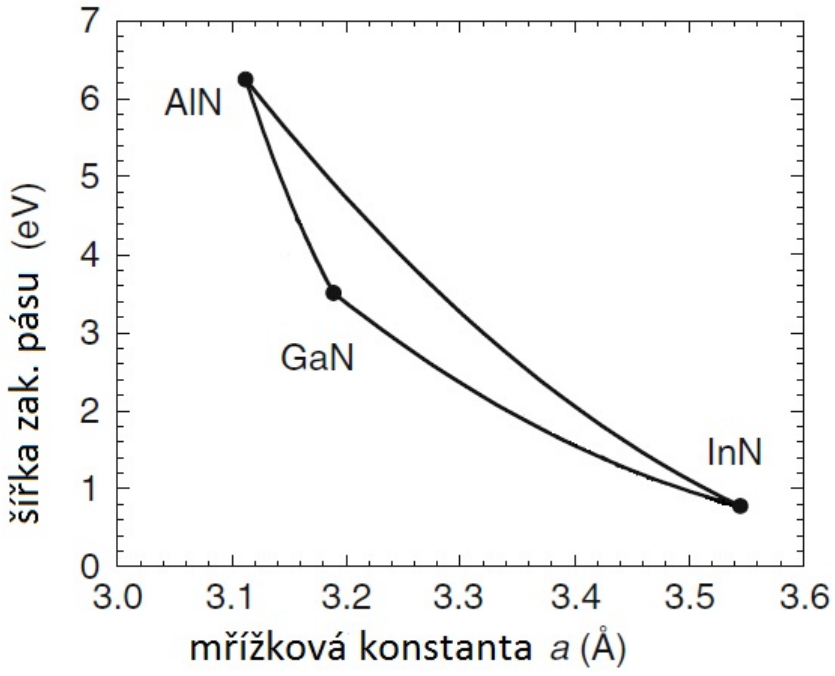
1.2 Analýza

Na ÚFI jsou iontové svazky pro analýzu využity v metodách ToF-LEIS a SIMS, jež jsou instalovány do depoziční komory a umožňují in situ analýzu složení zkoumaného materiálu. Metoda ToF-LEIS (Time of Flight-Low Energy Ion Scattering) využívá iontových projektilů o energiích v rozmezí 0,5 – 10 keV, které interagují s povrchem a po rozptylu jsou podrobeny energiové analýze. Pomocí metody LEIS lze detekovat pouze nabité částice, při využití energiového analyzátoru na bázi ToF-LEIS však lze detekovat i neutrály. Využití nachází metoda v analýze povrchů a to jak co se týče látkového složení, tak i povrchové struktury. Metoda SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) taktéž využívá iontů jako projektilů o energiích 0,2 – 20 keV. Dopadem iontů dochází k odprašování materiálu substrátu, z nichž je část ionizovaná, a tyto tzv. sekundární ionty jsou analyzovány hmotnostním filtrem. Narozdíl od metody ToF-LEIS obvykle nedokáže analyzovat neutrální částice, avšak metoda SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry) ano. V laboratoři jsou výše uvedené metody používány kombinovaně, což umožňuje zvýšit objem informací z analýzy získaných. [2]

2 DEPOZICE GAN IONTOVÝM SVAZKEM

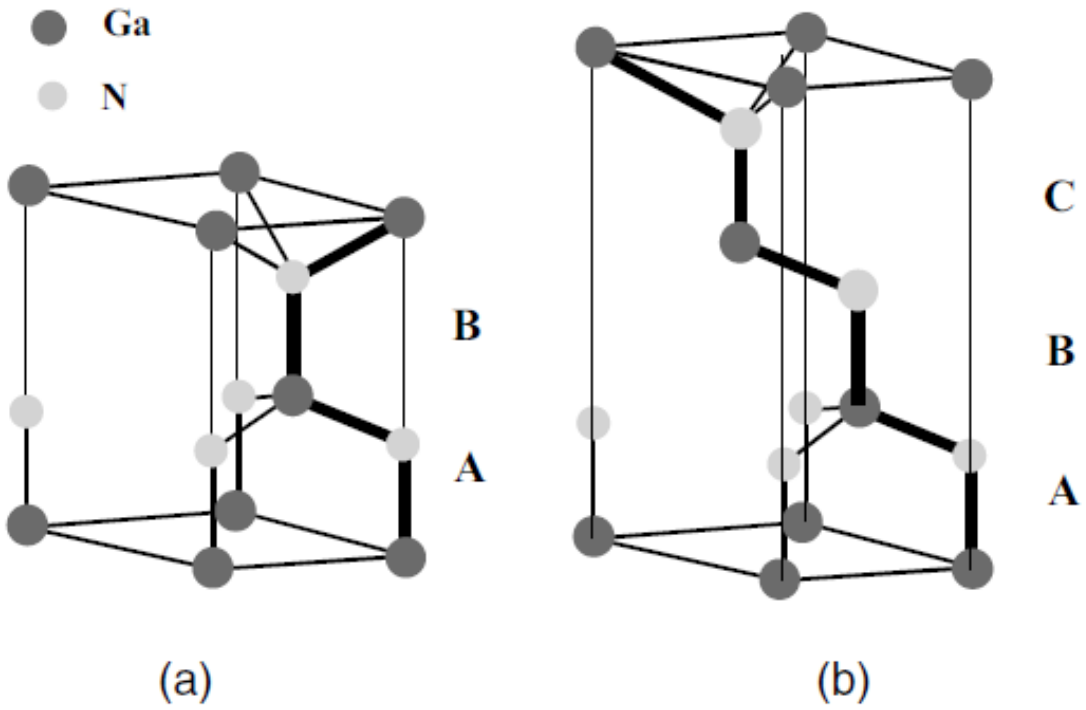
2.1 Nitrid gallitý a jeho aplikace

Polovodiče s širokým zakázaným pásem, jehož energetická šířka je přímo spjata s vlnovou délkou světla, jež je emitováno při přechodu elektronu z vodivostního do valenčního pásu, jsou předurčeny k využití ve výrobě LED (Light Emitting Diode) s krátkou vlnovou délkou emitovaného světla. Z hlediska efektivního využití energie přechodu je velmi důležité, zda jde o polovodiče s přímým či nepřímým přechodem. Při přímém přechodu dojde k emisi fotonu o vlnové délce odpovídající šíři zakázaného pásu, kdežto nepřímý přechod je spjat navíc se vznikem kvazičástice - - fononu, tedy kvanta energie ve formě kmitu krystalové mřížky, jenž způsobuje nechtěné zahřívání součástky. Mezi polovodiče s přímým přechodem patří sloučeniny prvků III. podskupiny s dusíkem, tedy AlN (nitrid hlinitý), GaN (nitrid gallitý) a InN (nitrid inditý), jež byly za posledních dvacet let velmi intenzivně zkoumány.[3] Kombinace těchto polovodičů s různými šířkami zakázaného pásu (obr. 2.1) umožňuje konstrukci zdrojů záření o vlnových délkách v rozmezí od 600 nm do 300 nm - sahá tedy od červené barvy světla, přes modrou až k ultrafialové části spektra. [4]



Obr. 2.1: Závislost šířky zakázaného pásu na velikosti mřížkové konstanty pro InN, GaN a AlN [5].

Na ÚFI je výzkum v oblasti polovodičů zaměřen kromě jiných materiálů i na nitrid gallitý. Může nabývat podoby tří krystalových struktur: wurtzit, sfalerit a halit, z nichž je za normálních podmínek termodynamicky stabilní struktura wurtzitu, jež je tvořena hexagonální krystalovou soustavou. Stabilní sfaleritickou strukturu s kubickou symetrií lze vytvořit růstem na povrchu kubických substrátů. V tomto případě je totiž tendence k formování wurtzititické struktury potlačena kompatibilitou s povrchem substrátu. Oproti dvěma výše popsaným formám GaN (obr. 2.2) je k formování halitického GaN s kubickou strukturou kamenné soli zapotřebí vysokého tlaku [6].



Obr. 2.2: Nejčastější krystalová struktura GaN: a) wurtzit (hexagonální mřížka), b) sfalerit (kubická mřížka) [6].

Zdroje světla na bázi GaN mají obvykle vysokou kvantovou účinnost - nejvyšší (více než 80 %) byla doposud dosažena pro LED vyzařující modré světlo o vlnové délce 450 nm, přičemž tyto modré LED mohou být dále využity pro tvorbu světla bílého. [7] Možnosti využití GaN však nekončí u zdrojů světla. Dochází taktéž ke kvapnému vývoji tranzistorů na bázi GaN. Jedná se zejména o tranzistory typu HEMT (High Electron Mobility Transistor), HFET (Heterostructure Field Effect Transistors) a další druhy tranzistorů nebo jiných elektronických součástek, jež mohou v budoucnu mít velké uplatnění ve vysokofrekvenčních zařízeních a elektronice obecně, až se vyčerpají možnosti křemíkových součástek. [8] Další z výhod GaN je

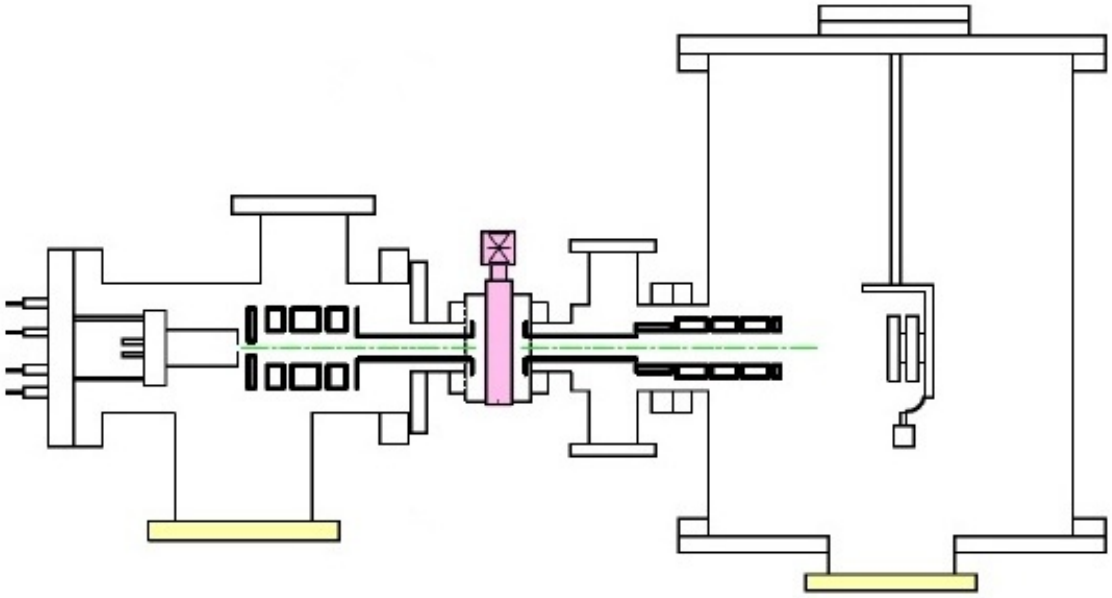
jeho chemická stabilita, díky níž ho lze označit za biokompatibilní, což jej předurčuje k využití i v bioaplikacích, jak ukazuje [9].

2.2 Depozice GaN na ÚFI

Ultratenké vrstvy a nanostruktury na bázi GaN jsou na ÚFI vytvářeny nekonvenční kombinací metody MBE (Molecular Beam Epitaxy) a LEIBD (Low Energy Ion Beam Deposition). MBE metodu ve vakuové komoře Antonín zastupuje atomární zdroj gallia v podobě efúzní cely. Efúzní cela slouží k napařování gallia na povrch substrátu. Ve vodivém kalíšku je umístěno gallium o nízké teplotě tání $T_t = 29,78\,^{\circ}\mathrm{C}$ [10], z jehož povrchu se vypařují jednotlivé atomy. Jelikož je počet vypařovaných částic spjat s teplotou kapalného gallia, bývá jeho objem zahříván na vyšší teplotu. Jedním ze způsobů ohřevu je elektronový bombard. Elektrony emitované z katody jsou urychlovány ke kalíšku s galliem, který je na vysokém kladném potenciálu ($\sim 1000\,\mathrm{V}$), a způsobují tak jeho ohřev. Kontrola a regulace teploty gallia je základem k přesně definovanému toku částic, jehož velikost lze poměrně obtížně určit. K orientačnímu zjištění toku částic slouží ampérmetr, jenž měří proud ionizovaných galliových atomů. Teplota je měřena pomocí termočlánku a reguluje se změnou emisního proudu vlákna, případně změnou potenciálu kalíšku. Směr toku částic opouštějících povrch gallia v různých směrech závisí podle Lambertova zákona na kosinu úhlu mezi daným směrem a normálou povrchu vypařovaného gallia. [1] Homogenní svazek lze získat využitím kolimátoru, jímž projdou pouze částice ze směrů blízkých normále k povrchu. Je tak umožněno rovnoměrné nanášení vrstev. Nedílnou součástí efúzní cely je také aktivní vodní chlazení, jež zamezuje přehřátí systému. [11] K efektivní funkci efúzní cely je vyžadováno vysoké vakuum, nejlépe UHV (Ultra High Vacuum). I v něm však dochází k adsorpci nečistot na povrch kapalného gallia. Tyto nečistoty se v průběhu ohřevu masivně odpařují a mohou způsobit znečištění vzorku. Z tohoto důvodu je před ústí kolimátoru umístěna klapka (tzv. shutter), která zamezuje dopadu částic z cely na substrát a umožňuje definované nanášení multivrstev.

Dusík je na povrch substrátu dopravován pomocí již dříve zmíněného iontového děla (obr. 2.3), tedy metodou LEIBD. Ionizované atomy či molekuly dusíku jsou extrahovány z výbojové komory plazmatického iontového zdroje a zároveň urychleny na transportní energii ($\sim 2500\,\mathrm{eV}$). Svazek je fokusován unipotenciálními čočkami a transportován elektricky odstíněným prostorem k decelerační elektrodě, kde je zpomalen na dopadovou energii odpovídající desítkám eV. Po průletu vychylovacími elektrodami se iontový svazek dostává do prostoru depoziční komory, kde naráží na substrát. Na obrázku lze vidět jednotlivé části používaného iontového děla. Ventil dělí aparaturu na dvě vakuově oddělené části - komoru iontového děla a samotnou

depoziční komoru, z nichž každá má zajištěno diferenciální vakuové čerpání pomocí rotačních a turbomolekulárních pump.



Obr. 2.3: Iontové dělo [1].

2.3 Substráty pro depozici GaN

Substrát, na němž dochází k samotnému růstu tenkých vrstev, má na jejich výslednou podobu a kvalitu naprosto zásadní vliv. Právě substrát totiž předurčuje krystalovou orientaci, strukturní typ, povrchovou morfologii, polaritu, elastické pnutí a také koncentraci defektů ve vrstvě. [12] Rozdílné parametry substrátu a GaN mají na svědomí mnoho nežádoucích jevů, jež se na kvalitě a vlastnostech vrstvy podílejí. Povrchová stupňovitost u neizomorfních substrátů způsobuje neshody ve vrstvení atomových rovin v místě kontaktu různých výšek substrátu. Rozdíly v tepelných vodivostech mají na svědomí teplotou generované napětí ve vrstvě. Při menší chemické stabilitě substrátu vůči vrstvě může docházet k její kontaminaci samotným substrátem. Nejvýznamnější vliv na kvalitu vrstev má vzájemný soulad jejich mřížkových parametrů a koeficientů teplotní roztažnosti. Při velkém rozdílu těchto parametrů dochází ke generaci napětí ve vrstvě a ke vzniku defektů (dislokací) až mikroprasklin, jež se velmi negativně podepisují na kvalitě vrstvy, stejně jako na rychlosti degradace elektronického zařízení, které těchto vrstev využívá. Nejsou to však pouze parametry substrátu, jež způsobují tvorbu dislokací. Velkou měrou se na nízké kvalitě vrstvy podílí také mechanismus růstu vrstvy. GaN na většině substrátů roste tak, že vytváří

Vlastnost	*GaN (wz)*	*Si*	*6H-SiC*	*Al_2O_3*
Mřížková konstanta (nm)				
a	$0,3188$	$0,5431$	$0,3081$	$0,4765$
c	$0,5185$		$1,5117$	$1,2982$
Teplota tání (°C)	2773	1414	2793	2030
Hustota ($g{\cdot}cm^{-3}$)	$6,15$ [6]	$2,33$	$3,21$	$3,98$
Koeficient teplotní roztažnosti (K^{-1})[6]				
$\Delta a/a$	$5,59 \cdot 10^{-6}$	$2,62 \cdot 10^{-6}$	$4,46 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$ [14]
$\Delta c/c$	$3,17 \cdot 10^{-6}$		$4,16 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$ [14]
Tepelná vodivost ($W{\cdot}cm^{-1}{\cdot}K^{-1}$)	$2,1$	$1,56$	$4,9$	$0,25;\ 0,23$
Tepelná kapacita ($J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$)	$35,3$	$0,70$	$0,71$	$77,9$
Šířka zakázaného pásu (eV)	$3,44$	$1,12$	$3,02$	8,1–8,6
Rezistivita ($\Omega{\cdot}cm$)	0,08–0,17 [4]	$< 5 \cdot 10^4$	10^2–10^3	$> 10^{11}$
Přibližná cena 2"($) [15]	216–350 [1]	19,9–84,9	327,8–1132,4	72,9–200

Tab. 2.1: Vlastnosti GaN a nejpoužívanějších substrátů. Hodnoty parametrů jsou udávány pro teplotu 300 K. Až na uvedené převzato z [12].

malé či větší ostrůvky materiálu, které postupně zvětšují svůj objem. Při následné koalescenci, tedy srůstu těchto ostrůvků dohromady, dochází na hranici opět ke generaci napětí a k tvorbě dislokací. Informace o této kapitole byly čerpány především z [12] a [13].

Substráty lze dělit podle více kritérií, nicméně při depozici iontovým svazkem hraje velmi důležitou roli dělení podle elektrické vodivosti a to na polovodiče a izolátory. Nejčastěji využívanými polovodičovými substráty jsou křemík (Si) a karbid křemíku (6H-SiC). Mezi izolátory patří oxid hlinitý ve formě safíru (Al_2O_3). Vlastnosti těchto tří nejvýznamnějších jsou shrnuty v tabulce 2.1 spolu s nitridem gallitým ve formě wurtzitu, jenž může být rovněž použit jako substrát, v tomto případě pro homoepitaxi.

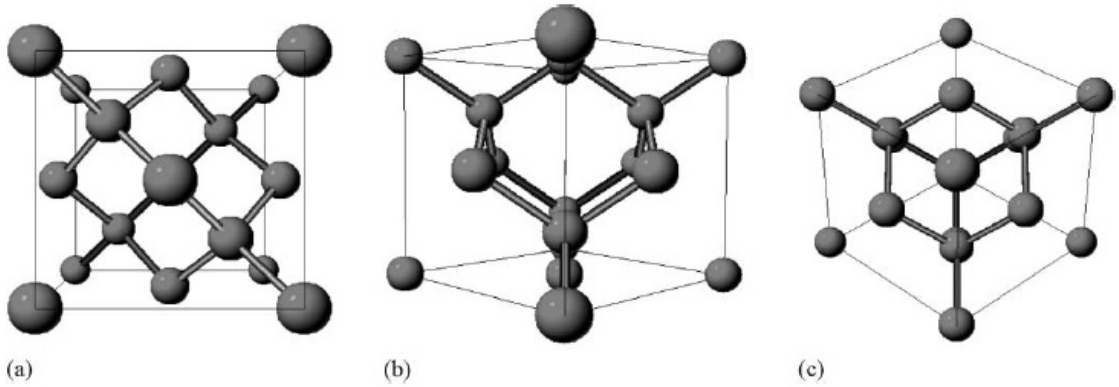
2.3.1 Polovodičové substráty

Křemík

Křemík krystalizuje s diamantovou strukturou, která je tvořena dvěma prolínajícími se FCC mřížkami (obr. 2.4). K růstu hexagonálního GaN se nejvíce využívá krystalová rovina (1 1 1) [6]. Použití křemíku jako substrátu pro epitaxi GaN by bylo nejsnazším řešením z hlediska implementace do stávajících elektronických zařízení. Mnohaletý technologický vývoj zařízení pro výrobu křemíkových substrátů zaručuje

[1] Jedná se o GaN nanesené na safíru.

jeho prvotřídní kvalitu, snadnou dostupnost ve waferech o průměru až 300 mm a relativně nízkou cenu. Jsou to ale excelentní fyzikální vlastnosti, jež mu tuto neotřesitelnou pozici v elektronice vydobyly. Křemík je prvek se čtyřmi valenčními elektrony, které sdílí s dalšími čtyřmi křemíkovými atomy. Elektrické vlastnosti čistého křemíku lze měnit poměrně snadno pomocí příměsí. Poměrně nízká vlastní vodivost je zvýšena přidáním pětimocného nebo trojmocného dopantu. Tak se dosáhne převažující elektronové, resp. děrové vodivosti a tím vzniku polovodiče typu N či polovodiče typu P, které se pro depozice používají častěji než čistý křemík. Co se však týká kvality vrstev GaN rostoucích na křemíku, nelze přímo dosáhnout epitaxního růstu. Na povrchu se vytváří polykrystaly s velkým množstvím defektů na rozhraních. Je tomu tak nejen kvůli rozdílu v mřížkových parametrech a v teplotních roztažnostech, ale také díky tendenci dusíku vytvářet chemickou vazbu s atomem substrátu za vzniku amorfního SiN. To vše ústí ve vysokou koncentraci defektů ve výsledné vrstvě, tudíž křemík samotný prozatím neumožňuje tvorbu kvalitních vrstev GaN.

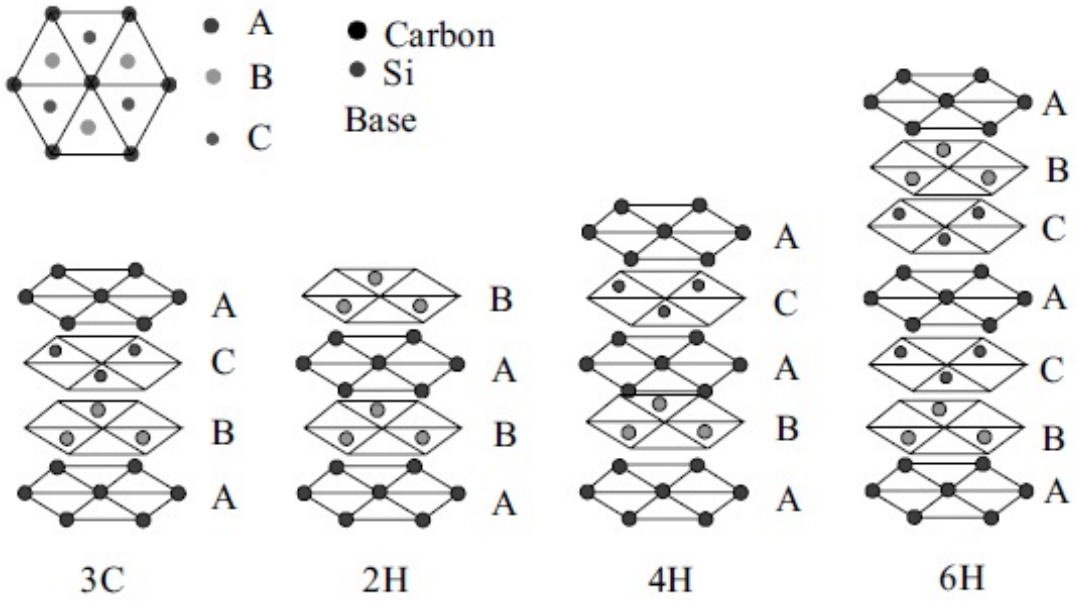


Obr. 2.4: Krystalová struktura Si při pohledu ze směru: a) [0 0 1], b) [0 1 1], c) [1 1 1] [13].

Karbid křemíku

Karbid křemíku existuje v podobě asi 250 polytypů, které se liší vrstvením atomových rovin, z nichž každý má své unikátní vlastnosti. Nejvýznamnější polytypy jsou znázorněny na obrázku 2.5. Speciálně polytyp 6H-SiC, který je pro růst GaN používán nejčastěji, krystalizuje s hexagonální strukturou. Nejvhodnější směr pro růst GaN na 6H-SiC je [0 0 0 1], v němž je rozdíl mřížkových parametrů nejmenší (3,1 %). Ač se zdá tento rozdíl takřka zanedbatelný, stále v rostlé vrstvě způsobuje vznik napětí a dislokací. Z pohledu rozdílu mřížkových parametrů, tepelné vodivosti

a teplotní roztažnosti je však SiC pravděpodobně nejvhodnější substrát pro epitaxní růst GaN. Elektrické vlastnosti jsou v mnohém podobné křemíku - především se jedná o polovodič, kde je opět možnost příměsemi regulovat typ vodivosti. SiC ovšem neposkytuje samá pozitiva. Jeho nevýhodou je fakt, že GaN nesmáčí jeho povrch, tudíž se na něj špatně váže. Je třeba využít nanášení mezivrstev, které se na substrát uchytí a na nichž je poté GaN schopno růst bez problémů. Další nevýhodou je problematická příprava substrátu s kvalitním povrchem. Prozatím je kvalita povrchu oproti dalším dvěma substrátům o mnoho nižší. Jeho komplikovaná výroba s sebou navíc přináší vysokou cenu a poměrně malé průměry vyrobitelných waferů.



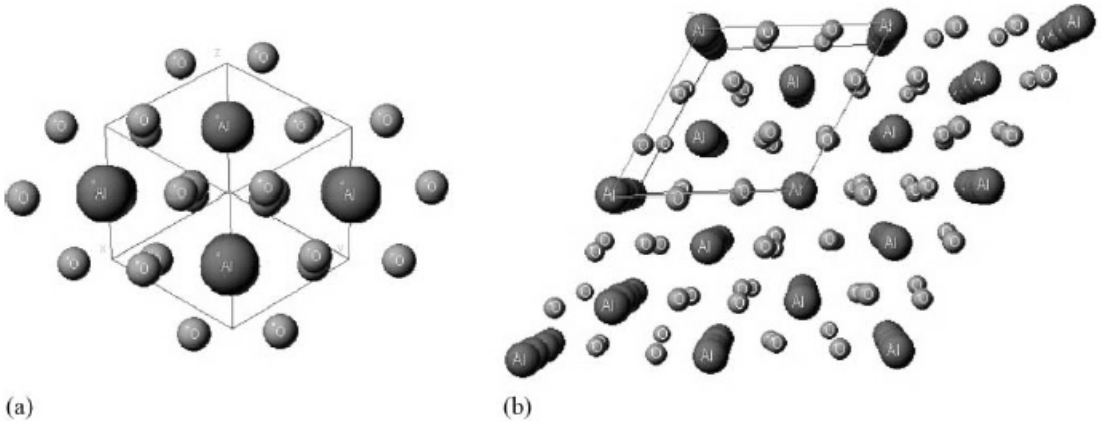
Obr. 2.5: Znázornění rozdílů ve vrstvení atomových rovin pro nejvýznamnější polytypy SiC [13].

2.3.2 Nevodivé substráty

Safír

Safír, jakožto monokrystal oxidu hlinitého, může být popsán jak pomocí trigonální (romboedrické), tak i hexagonální mřížky, jak lze pozorovat na obrázku 2.6. Safír byl jedním z prvních substrátů využitých pro epitaxi GaN a stále je pro jeho růst nejvyužívanější. Rovinou, na níž se GaN nechává růst, je rovina (0 0 0 1) [16]. Je nejvyužívanější i přes to, že rozdíl v mřížkových parametrech je přibližně 15 %, z čehož pramení velké pnutí a vysoká hustota dislokací ($10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$], na čemž se také opět podílí i rozdílný koeficient teplotní roztažnosti. Nicméně oproti křemíku má

podobnou krystalovou strukturu jako GaN, vrstvy jsou o něco kvalitnější. Oproti SiC je snazším způsobem vyrobitelný a cenově přijatelný, je také průhledný pro velkou část spektra elektromagnetického záření, jež lze pomocí nitridů vyzařovat. Z hlediska elektrických vlastností je hlavním rysem to, že se jedná o izolátor. To má poměrně zásadní vliv nejen na tvorbu vrstev pomocí iontového svazku, ale také na jeho následnou integraci do elektronických obvodů, které je možné pouze připojením kontaktů k vrstvě, čímž je zmenšena pracovní plocha a zkomplikována výroba zařízení samotného.



Obr. 2.6: Krystalová struktura safíru ve směru [0 0 0 1]: a) trigonální mřížka, b) hexagonální mřížka [13].

Při růstu vrstvy GaN na některém ze substrátů se vygeneruje poměrně velký počet dislokací, které nejsou žádoucí. Řešením tohoto problému by mohlo být využití tzv. mezivrstev (buffer layers), na nichž jsou podmínky pro růst přijatelnější. Lze tak dosáhnout výrazného zvýšení kvality výsledné vrstvy. Tyto mezivrstvy mohou být tvořeny GaN, jinými nitridy, SiC a dalšími. Nicméně přidávání mezivrstev zvyšuje, mnohdy výrazně, cenu konečného elektronického zařízení.

2.4 Neutralizace náboje

Nutnost neutralizovat náboj je spojena s využitím nevodivých substrátů pro dopad iontových svazků. Ionty dopadají na povrch, interagují s ním, přičemž iont předá atomu substrátu svůj náboj. Tento náboj zůstává kvůli takřka nulové elektrické vodivosti nepohyblivý. Takto dochází k lokálnímu povrchovému nabíjení. Lokalizované nabíjení nevodivých substrátů však může samo o sobě mít také využití například pro selektivní navázaní určité látky, čehož lze využít v senzorických zařízeních zejména v oblasti biochemie [17].

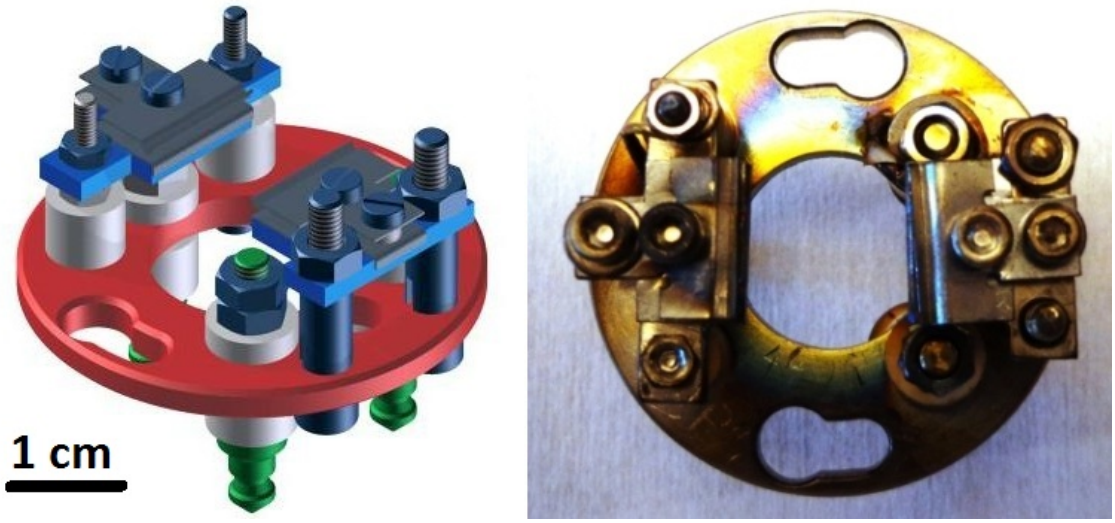
Při energiích iontů vyšších než 100 eV dochází, mimo jiné, také k uvolnění nízkoenergiových (sekundárních) elektronů, jež činí nabíjecí proces ještě znatelnějším. Vlivem zvyšujícího se potenciálu na substrátu je pro elektrony stále obtížnější materiál trvale opustit. Platí-li pro kinetickou energii elektronu $E_k = m_e v^2/2 < e\Phi$, kde m_e značí hmotnost elektronu, v jeho rychlost, s níž opouští povrch substrátu, e elementární náboj a Φ velikost potenciálu na substrátu, přičemž výraz vpravo vyjadřuje energii elektronu potřebnou k vystoupení z vlivu potenciálu Φ, pak je elektron opět přitažen k materiálu. Při jisté úrovni nabití, která přibližně odpovídá napětí úměrnému dopadové energii svazku, dojde k jeho ustálení. Další ionty jsou tedy substrátem odpuzovány a nedopadají na něj. V případě nízkoenergiových iontů (LEIBD) sekundární elektrony roli prakticky nehrají, nicméně substrát se nabíjí samotnými ionty a to také až k hodnotě napětí úměrnému dopadové energii svazku. Depozice je takto znemožněna. Existují však různé způsoby, jak projevům nabíjení zabránit. V případě využití záporných iontů je nabití povrchu automaticky regulováno emisí sekundárních elektronů [18]. Neutralizace může být dosažena také pomocí elektronového zdroje, z něhož vyletují elektrony na substrát nebo do jeho blízkosti a neutralizují kladný povrchový náboj. Ten je také částečně vyrovnáván elektrony nasávanými z prostoru vakuové komory - v případě iontových svazků je však tato neutralizace obvykle nedostatečná. Další možností neutralizace, která se využívá, je přímo neutralizace iontového svazku. V tomto případě jsou elektrony dodávány do svazku pomocí zdroje elektronů v podobě vlákna, z něhož jsou urychleny k mřížce na nižším potenciálu tak, že mají stejnou rychlost jako ionty. Elektrony také mohou být urychleny působením elektrického pole generovaného prostorovým nábojem kladných iontů. Při dostatku elektronů je vytvořen svazek, který obsahuje přibližně stejný počet iontů a elektronů, negeneruje tedy žádné elektrické pole a je tak potlačen vliv prostorového náboje. Zároveň přenáší nulový elektrický proud, takže takový svazek substrát nenabíjí. [19].

Popsané možnosti neutralizace vyžadují nákladná zařízení (elektronový zdroj), případně vyžadují zásadní změnu ve funkcionalitě stávajícího iontového děla (neutralizovaný iontový svazek). Obsahem bakalářské práce tedy bylo nalézt přívětivější varianty, u nichž však, jak vyplyne z následujících kapitol, není zaručena bezproblémová funkce.

3 NEUTRALIZAČNÍ PALETKY

3.1 Úvod do problematiky neutralizace a ohřevu

K řešení problému neutralizace bylo třeba dosáhnout maximálního využití stávajícího systému, jež je v laboratoři na ÚFI provozován. Nejsnazší dostupná možnost jak neutralizace a zároveň i ohřevu dosáhnout, spočívala v modifikaci stávající paletky (obr. 3.1), která slouží k uchycení vzorku, jeho přenosu v prostorech vakuové aparatury a k elektrickému spojení s venkovními zdroji napětí.



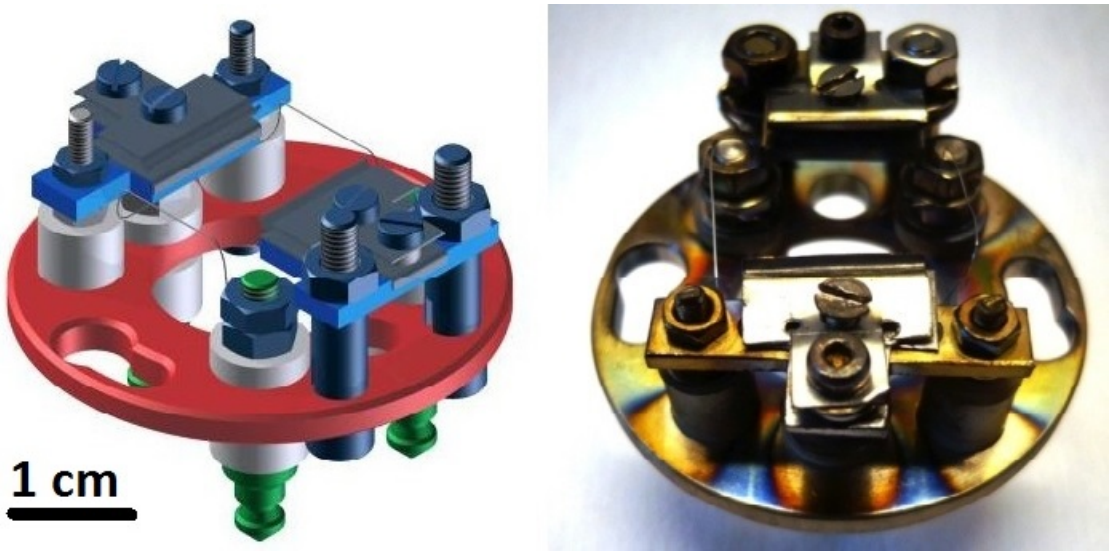
Obr. 3.1: Dosavadní podoba paletek pro uchycení vzorků

Základní částí paletky je nerezové tělo, do něhož jsou zasazeny tři piny, jež umožňují elektrické spojení s keramickými průchodkami ústícími ven z komory. Tyto piny jsou odizolované od těla paletky pomocí keramiky. Na dvou váleč cích je upevněn nerezový nosný plech s otvory snižujícími odvod tepla ze vzorku. Na plechu je vždy položen tantalový plíšek. Tantal je velmi tepelně a chemicky stabilní materiál a jeho atomy nemají tendenci difundovat do vzorku. Z horní strany je vzorek dotlačován tantalovými svěrkami. Klasická podoba paletky využívá pouze dva ze tří elektrických kontaktů, které slouží k ohřevu vzorku přímým průchodem proudu. Tento způsob ohřevu je nejsnáze realizovatelný. Měření teploty je nejčastěji prováděno pomocí pyrometru, který poměrně přesně ukazuje teploty až od více než 300 °C, což je teplota vyšší, než se běžně pro depozici GaN využívá. Je možné využít také termočlánku, jenž umožňuje měření nižších teplot, je však dostupný jen na několika málo paletkách. Ohřev přímým průchodem proudu však není u nevodivých substrátů možný. Je třeba nalézt jiné způsoby, které depozici za zvýšené teploty umožní i pro nevodivé substráty. Hlavním problémem však zůstává neutralizace povrchového náboje.

3.2 Návrhy řešení

3.2.1 Paletka s neutralizačním vláknem

Pro řešení výše uvedených problémů byly navrženy 3 varianty paletek. Nejjednodušší z nich spočívá v úpravě stávající paletky a přidání neutralizačního vlákna (obr. 3.2). Z důvodu provozu v UHV (Ultra High Vacuum) bylo vlákno důkladně očištěno v isopropanolu (IPA). Základem bylo elektrické oddělení jednotlivých pinů, aby bylo možné využít každý z nich individuálně, přičemž jeden z nich je vodivě spojen s tělem paletky, aby byl náboj na ni dopadený odveden do země. K tomuto uzemněnému pinu jsou vztahovány potenciály zdrojů určených jak ke žhavení vlákna, tak k ohřevu vzorku. Wolframové vlákno ($\phi = 130\mu$m) je natvarované podél vzorku tak, aby bylo přibližně v úrovni vzorku kvůli možnému znečištění vzorku atomy wolframu, jež se z něho odpařují. Vlákno se nesmí dotýkat žádné z částí paletky kromě dvou pinů, z nichž je vyvedeno. Při průchodu proudu vláknem dochází k jeho ohřevu a tím i k emisi elektronů, jež by měly neutralizovat nabíjející se povrch. Ohřev vzorku je zprostředkován přímým průchodem proudu křemíkem, od něhož se ohřívá přiložený nevodivý substrát.

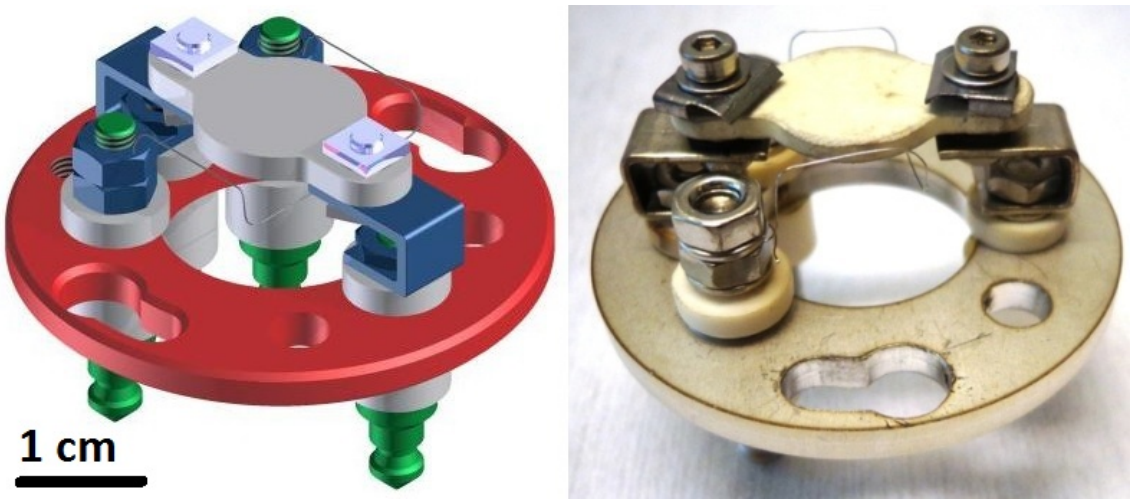


Obr. 3.2: Paletka s neutralizačním vláknem.

3.2.2 Paletka s PBN tělískem

Druhá varianta paletky (obr. 3.3) opět využívá neutralizace pomocí elektrony emitujícího vlákna. To je opět připevněno mezi dva piny, z nichž jeden je spojen s tělem paletky. K ohřevu je zde využito topného tělíska z pyrolitického nitridu boru (PBN).

Jeho využití byla podřízena konstrukce celé paletky. Nerezová základna spolu s odizolovanými piny zůstala stejná jako u původní verze paletky. Bylo však třeba zkonstruovat součástky umožňující upevnění PBN tělíska, a to pokud možno takovým způsobem, aby vzorek ležel stejně vysoko nad základnou, jak je tomu u klasické paletky ($\sim 10{,}2\,\mathrm{mm}$). Byla tedy navržena a vyrobena nosná konstrukce pro tělísko spolu s tantalovými svěrkami, které zajišťují dobré vedení tepla mezi tělískem a vzorkem. Sestavení paletky předcházelo čištění veškerých součástek (včetně PBN). Byl využit aceton (10 min), poté IPA (10 min) za působení ultrazvukové lázně, aby došlo k odstranění mastnoty a nečistot. Po oplachu v demineralizované vodě byly součástky vyhřívány na topné desce (30 min). Pro uchycení topného tělíska je doporučeno využití tantalových závitových tyčí spolu s molybdenovými matičkami. Součástky byly objednány, ale z časových důvodů bylo prozatím použito součástek z nerezové oceli. Využilo se také speciálních grafitových podložek, jež tvořily součást balení spolu s PBN topným tělískem.

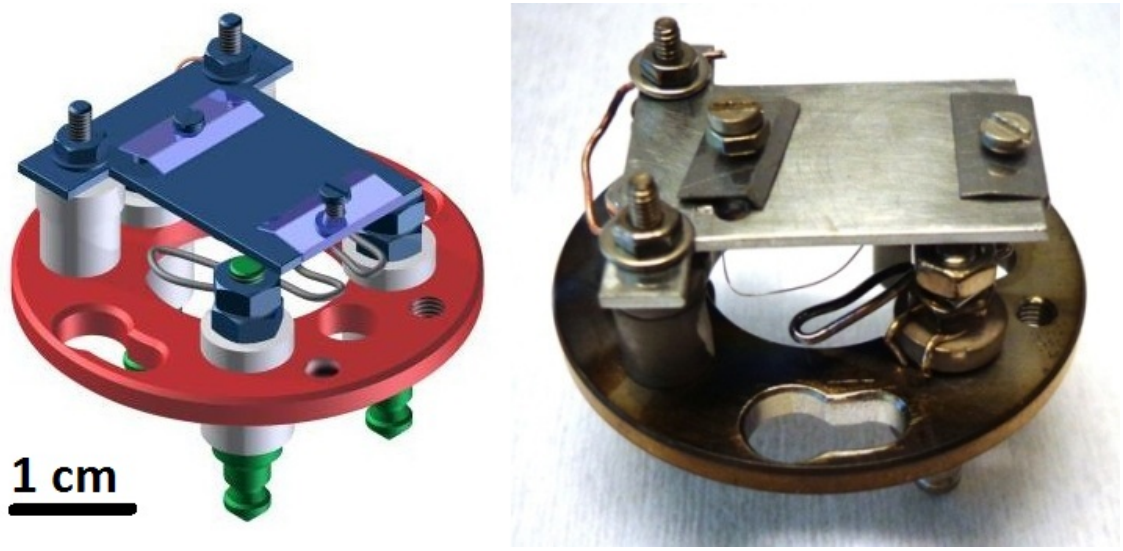


Obr. 3.3: Paletka s PBN topným tělesem.

3.2.3 Paletka pro nepřímý ohřev

Poslední variantou pro neutralizaci a ohřev je modifikace paletky, kterou v rámci své diplomové práce vytvořil Zdeněk Nováček [20]. Paletka byla testována pro nepřímý ohřev nevodivého vzorku. Nynější varianta na obr. 3.4 však počítá s využitím i pro neutralizaci náboje, a to buď přímým dopadem elektronů z vlákna nebo sekundárními elektrony, které se uvolní po dopadu vysokoenergetických primárních. Nepřímý ohřev je zprostředkován elektronovým bombardem. Základem je důkladně očištěné wolframové vlákno, z něhož pomocí termoemise vyletují elektrony. Elektrony jsou urychleny směrem k molybdenové destičce, která se jejich dopadem ohřívá. Původní kon-

cept Zdeňka Nováčka spočíval v přiložení vysokého kladného potenciálu (∼ 800 V) na molybdenovou destičku, tudíž elektrony, jež vyletovaly z vlákna na nulovém potenciálu, byly k destičce urychleny. Tato konfigurace však neumožňuje využití stávajícího nastavení iontového děla, z něhož vyletují ionty o kinetické energii 30 eV, takže nemají dostatek energie k dopadu na vzorek umístěný na molybdenové destičce. Lepším řešením se zdá být připojení destičky na nulový potenciál, tudíž by ionty měly bez problémů dopadat na vzorek. Aby však stále docházelo k ohřevu destičky, bylo nutné připojit wolframové vlákno na vysoký záporný potenciál. K tomu bylo zapotřebí využít vysokonapěťového záporného zdroje, který umožnil vytvoření tzv. plovoucí země (floating potential), z níž je poté možné napájet žhavení vlákna. Referenční potenciál vlákna tedy není nulový, ale je „ponořen“ do záporných hodnot (∼ - 800 V), tudíž jsou elektrony napětím urychleny směrem k destičce, která je jejich dopadem ohřívána. Významnou roli hraje otázka zapojení základny paletky. Je možné ji spojit s molybdenovou destičkou (0 V) nebo připojit na plovoucí potenciál vlákna (∼ - 800 V). Byly testovány a simulovány obě varianty, výsledky jsou uvedeny v další podkapitole. Základní konstrukcí paletky je opět nerezová základna spolu s odizolovanými piny. Jeden z nich je připojen k molybdenové destičce, další dva slouží ke žhavení vlákna. Molybdenová destička je upevněna z jedné strany na závitových tyčkách, které jsou pomocí keramik odizolovány od základny. Výška molybdenové destičky nad tělem paletky byla upravena podložkami tak, aby byl vzorek ve standardní výšce (∼ 10,2 mm), přičemž vlákno je umístěno v polovině této výšky. Jeho uchycení je zprostředkováno vyrobenými natvarovanými tantalovými plíšky.



Obr. 3.4: Paletka s nepřímým ohřevem.

Zdroj napájený z plovoucí země bylo třeba z bezpečnostních důvodů (vysoké záporné napětí na těle zdroje) opatřit plastovým boxem (obr. 3.5), díky němuž je

elektricky izolován od okolí. Box byl smontován z nařezaných plátů PVC a opatřen otvory umožňujícími chlazení zdroje. Přední plocha s otvory na ovládání byla uříznuta z plexiskla a umožňuje tak pomocí nevodivé tyčky pohodlné a hlavně bezpečné ovládání zdroje.

Obr. 3.5: Izolační plastový box.

3.3 Testování paletek

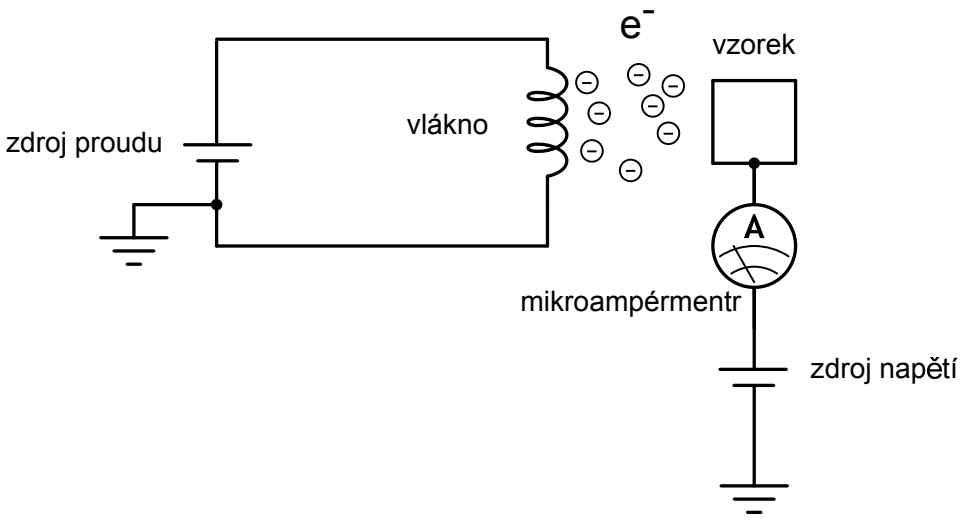
Pro každou z paletek byla provedena série testů, jež měly ukázat, zda mohou sloužit k depozici GaN na nevodivý substrát. Jednalo se zejména o testování emisních charakteristik neutralizačních vláken a teplotní závislosti vzorku.

K měření teplotních charakteristik měla být využita paletka, která měla zabudovaný termočlánek a umožňovala tedy poměrně přesná měření i pro teploty do 300 °C. Paletka však bez našeho přičinění pravděpodobně spadla do prostoru komory a měření teploty termočlánkem nemohlo být provedeno. Měření teploty bylo tedy prováděno pyrometrem (Land System 4) s rozsahem teplot 600/1600 °C pracující s infračerveným zářením o vlnové délce 1 μm. Před měřením je nutné v přístroji vždy nastavit emisivitu pro měřený materiál.

3.3.1 Paletka s neutralizačním vláknem

Experiment byl tedy proveden s paletkou s neutralizačním vláknem. Žhavení vlákna bylo prováděno zdrojem STATRON (32 V /34 A), přičemž záporná svorka zdroje byla uzemněna, třetí pin byl připojen ke křemíkovému vzorku, na něhož dopadaly elektrony vyletující z vlákna. Tento pin byl přes ampérmetr, který ukazoval, jak velký

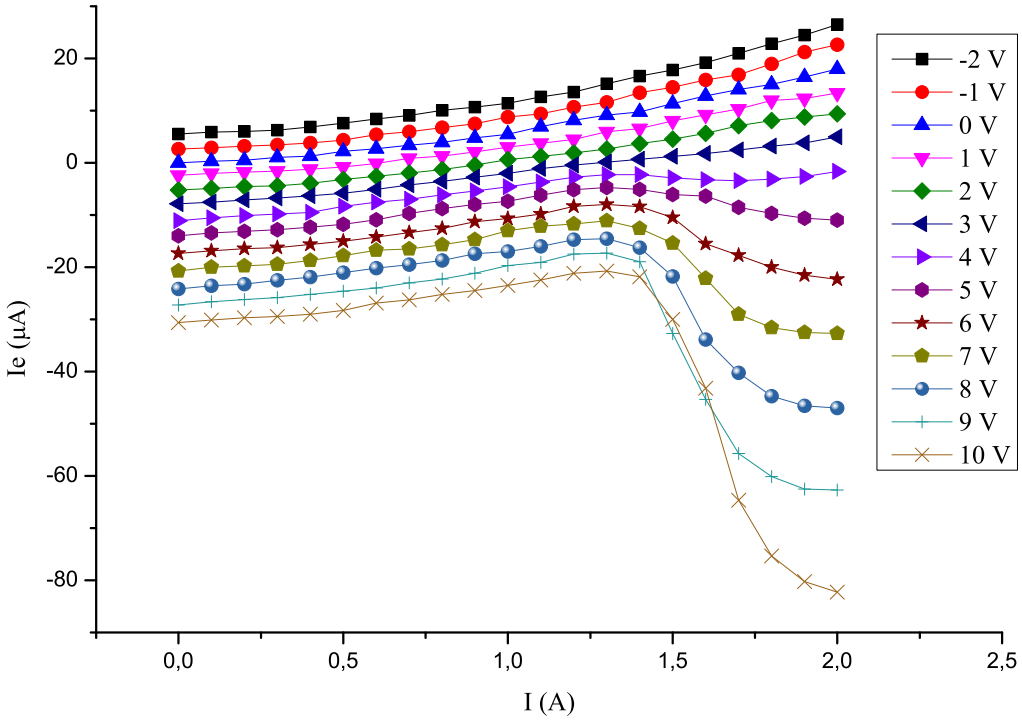
proud elektronů dopadá na křemík, uzemněn ke kostře aparatury. Poté byl zdrojem napětí postupně navyšován potenciál na křemíku, aby byla simulována situace, kdy je povrch substrátu kladně nabit a opět byly proměřeny proudy elektronů dopadajících na křemík pro různé velikosti žhavicího proudu. Na obrázku 3.6 je schéma elektrického zapojení, s nímž byl test proveden.



Obr. 3.6: Uspořádání aparatury využité pro testování emise vlákna.

Graf na obrázku 3.7 ukazuje, že pokud je potenciál na vzorku různý od nuly, tak i bez emise elektronů vláknem ukazuje nenulovou hodnotu. Za tvar grafů jsou zodpovědné zejména dva jevy - zkratový proud a elektrický potenciál vlákna v místě emise elektronu. Zkratový proud je proud přes vodivý spoj mezi vláknem, jehož uzemněný konec je spojen s tělem paletky, a pinem, na něhož je připojen vzorek. Na keramikách, které je oddělují, byla z dřívějšího používání nanesena tenká vodivá vrstva, která částečný průchod proudu umožnila. Odpor tohoto vodivého spoje byl z naměřených dat přibližně vyčíslen jako $R = U/I = 0,9\,\mathrm{V}/2{,}18{\cdot}10^{-6}\,\mathrm{A} = 413\,\mathrm{k\Omega}$. Toto odpovídá případu, kdy elektrony z vlákna na potenciálu v rozmezí mezi 0 V a 0,9 V jsou od vzorku na potenciálu 0 V z naprosté většiny odpuzovány a nepřispívají pak k měřenému proudu mezi vláknem a vzorkem. Dalším vlivem je fakt, že potenciál vlákna je kontinuálně rozložen od hodnoty 0 V (přizemněný konec) do napětí ukazovaného na žhavicím zdroji (druhý konec vlákna). Některé elektrony jsou tedy k vzorku přitahovány, jiné od něj odpuzovány.

Měření teploty nevodivého substrátu na povrchu křemíku, který je ohříván přímým průchodem proudu, bylo prováděno pomocí interpolace. Vzorek byl ohřát na teplotu okolo 500 °C, kterou lze pyrometrem poměrně přesně změřit. Zároveň byla odečtena velikost odpovídajícího proudu, který jím prochází. Nulovému proudu odpovídá pokojová teplota. Závislost teploty na proudu považujeme za lineární, tudíž



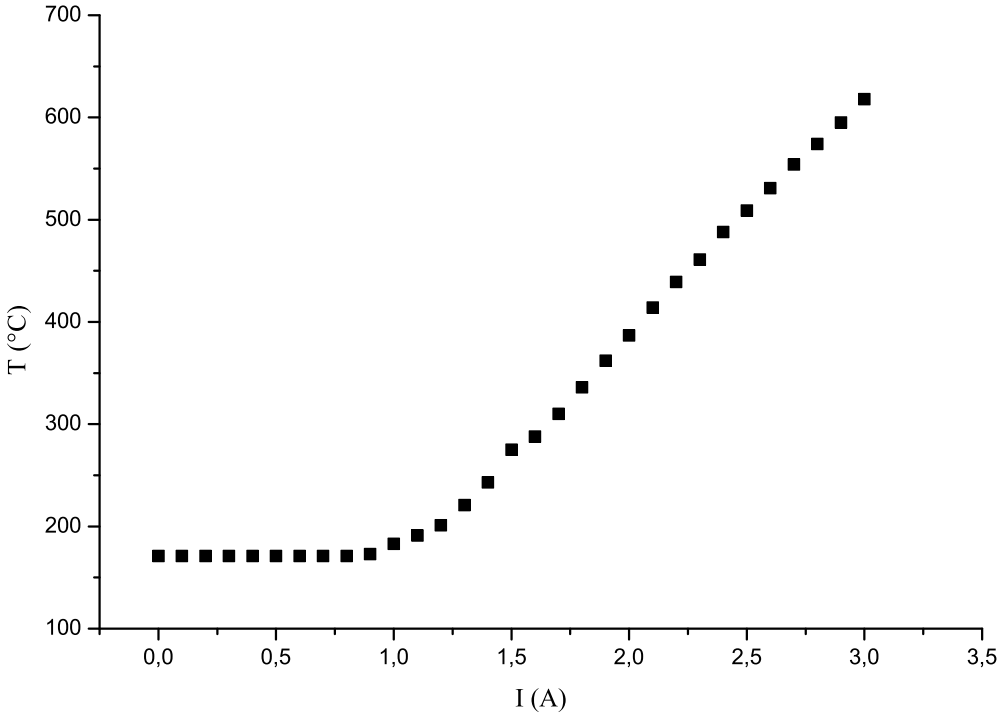
Obr. 3.7: Závislost emisního proudu elektronů na velikosti žhavicího proudu pro různé potenciály vzorku.

lze z rovnice přímky, vzniklé spojením těchto dvou bodů, určit velikost proudu odpovídajícího potřebné depoziční teplotě okolo 300 °C. Tento postup je však pouze přibližný a nezohledňuje emisní charakteristiku křemíku v závislosti na teplotě. Problém pak nastává při žhavení neutralizačního vlákna, které zářením vzorek dodatečně ohřívá a navíc výrazně zkresluje teplotu, kterou ukazuje pyrometr. Pro určení skutečné teploty bylo třeba vypnout žhavení a sledovat, na jakou hodnotu se teplota skokem snížila, ještě než začalo pozvolnější chladnutí.

3.3.2 Paletka s PBN tělískem

U této paletky emise elektronů nebyla testována, jelikož bylo využito vlákna o stejném průměru jako u předchozí varianty, pouze jiné délky. Větší důraz byl kladen na měření teploty křemíkového vzorku na ohřívaném PBN tělísku. Měřilo se s krokem 0,1 A, přičemž bylo odečítáno odpovídající napětí. Teplota měřená pyrometrem byla odečtena vždy za 4 min od nastavení parametrů ohřevu z důvodu tepelné setrvačnosti keramického tělíska. Závislost teploty PBN na proudu, který jím prochází je uvedena obrázku 3.8. Závislost nezačíná na nulové teplotě kvůli teplotnímu rozsahu pyrometru, který byl kompletně zastíněn, aby se zamezilo vnějším vlivům (sluneční

paprsky). Poté už lze závislost považovat za téměř lineární. Jak si lze všimnout, teplota byla měřena pouze do cca 600 °C, přestože tělísko umožňuje teploty 1500 °C a výše [21]. Experiment nepokračoval kvůli zhoršenému tlaku ve vakuové aparatuře (10^{-5} Pa) - pravděpodobně kvůli nedostatečně vypečenému tělísku nebo křemíku, jenž byl na něm přichycen.



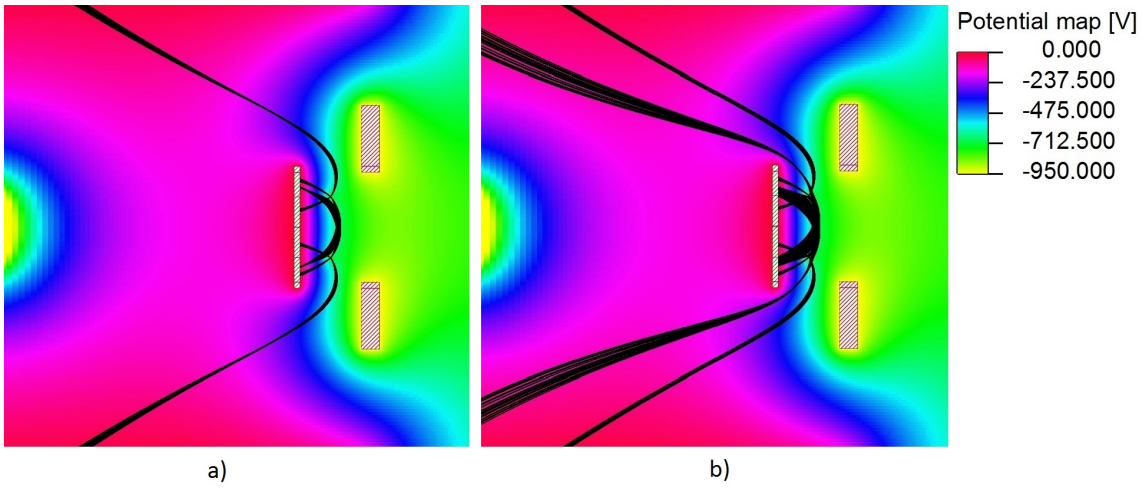
Obr. 3.8: Závislost teploty PBN tělesa na velikosti proudu jím procházejícím.

3.3.3 Paletka s nepřímým ohřevem

U této paletky bylo otázkou, na jaký potenciál připojit tělo paletky - zda na potenciál Mo destičky (0 V) či na plovoucí potenciál vlákna (- 950 V). Byly tedy provedeny simulace obou zapojení v programu SIMION, z nichž varianta s tělem na plovoucím potenciálu dopadla lépe. Všechny elektrony pak dopadají na destičku a měly by způsobit její ohřev. Simulace byla vyzkoušena i pro druhou variantu, kdy však na destičku při stávající geometrii nedopadaly žádné nebo velmi málo elektronů, které tak mohou ohřívat okolní části aparatury a způsobovat odpařování materiálu (elektrony indukovaná desorpce), jež je spojeno se zhoršováním tlaku.

Simulace ukázala, že je vhodnější varianta s tělem paletky na plovoucím potenciálu. Jelikož SIMION nebere v potaz vliv prostorového náboje, byla paletka

s tělem na plovoucím potenciálu dodatečně simulována v programu EOD (obr. 3.9), který již tuto možnost má. Simulace proběhla v geometrii s válcovou symetrií. Je patrný jistý rozdíl mezi obrázky. V případě započtení vlivu prostorového náboje je plocha destičky, na niž elektrony dopadají větší než u varianty bez prostorového náboje, podle níž elektrony dopadají lokalizovaně na malou plochu, přičemž mohou lokálně způsobit ohřev a následně odpařování materiálu a zhoršovat tlak v komoře.



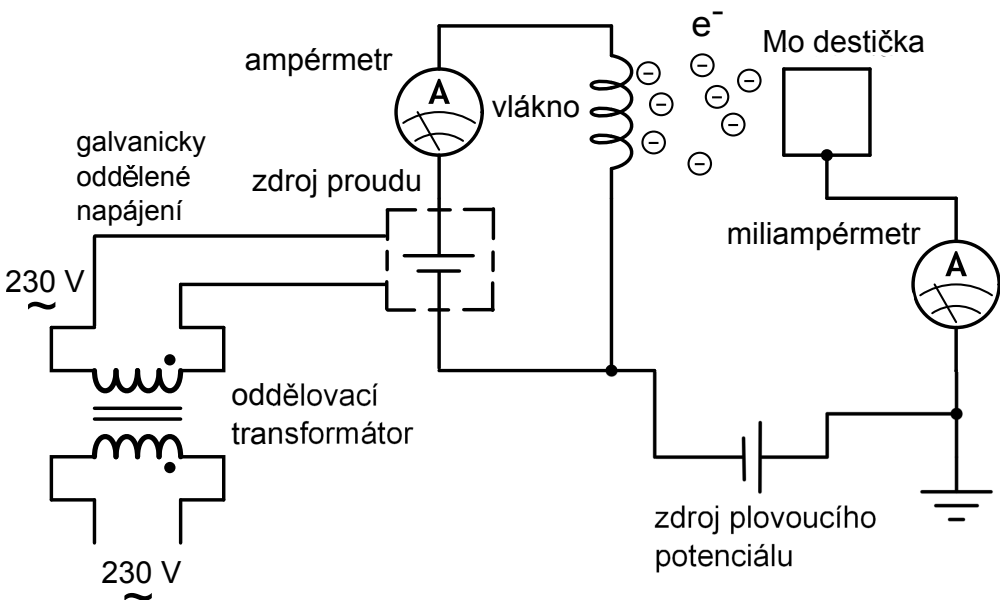
Obr. 3.9: Simulace v programu EOD: a) bez vlivu prostorového náboje, b) se započteným vlivem prostorového náboje. [2]

Testovány byly obě výše zmíněné varianty. Měření probíhalo s uspořádáním znázorněným na obrázku 3.10. Galvanicky oddělený zdroj proudu (Mesit - 40 V / 10 A), napájený z plovoucí země vytvořené zdrojem vysokého napětí (Glassman - - 1000 V / 100 mA), žhaví vlákno emitující elektrony. Ty jsou urychleny k Mo destičce, která je na vyšším (nulovém) potenciálu. Proud elektronů byl odváděn přes ampérmetr do země.

Naměřené emisní charakteristiky pro obě zapojení těla paletky jsou znázorněny na obr. 3.11. Při testování docházelo k různým nežádoucím jevům. Jednak na počátku ohřevu, po důkladném odplynění vlákna, se rapidně zhoršoval tlak ve vakuové komoře. Proto bylo třeba nastavit malý ohřev, čekat na zlepšení tlaku a poté byl ohřev opět navýšen. Vypékání probíhalo i přes noc, po níž bylo možné měření emisních proudů elektronů ve větším rozsahu provést.

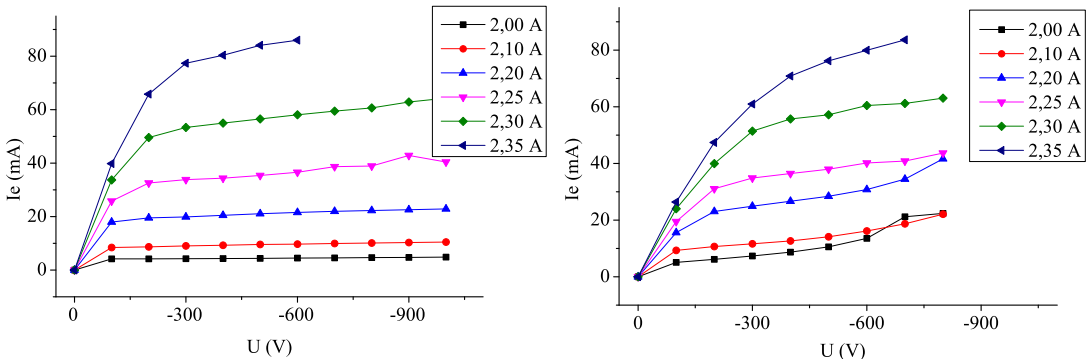
První měření bylo provedeno s nulovým potenciálem na těle paletky, přičemž v poslední sérii měření už zdroj Glassman nepovoloval zvýšení napětí, kvůli proudovému omezení, které má. U testů druhého zapojení při plovoucím napětí větším než 800 V docházelo k výbojům v místech, kde je největší intenzita elektrického

[2]Simulace byla provedena Ing. Jakubem Zlámalem, Ph.D. .



Obr. 3.10: Uspořádání pro měření charakteristik paletky s nepřímým ohřevem.

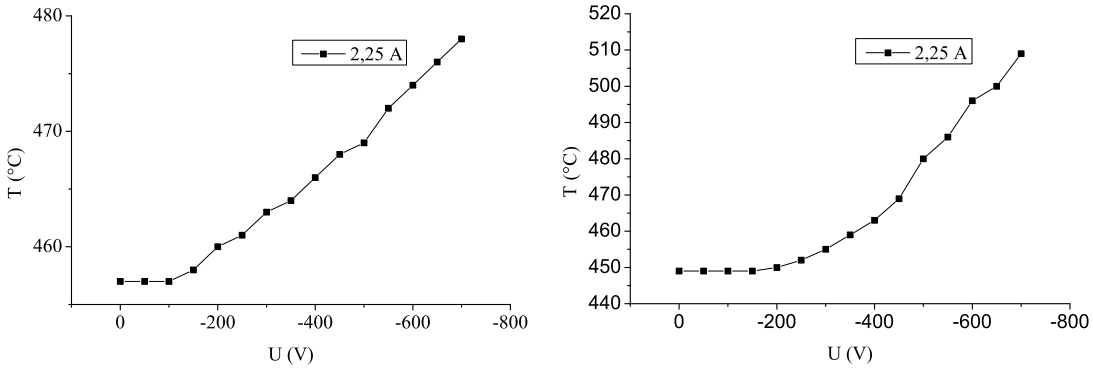
pole. Poté se opět projevilo proudové omezení zdroje Glassman. Měření probíhala za stálého žhavicího proudu tak, že byl od 0 V snižován potenciál plovoucí země, pokud to situace dovolila, až do - 1000 V. Tato závislost byla proměřena pro různé žhavicí proudy, přičemž lze vidět, že emise elektronů s rostoucím žhavení roste. Po počátečním prudkém nárůstu emisního proudu s napětím se proud saturuje, přičemž v případě a) je saturace znatelnější.



Obr. 3.11: Závislost emisního proudu na plovoucím potenciálu: a) tělo paletky na nulovém potenciálu, b) tělo paletky na plovoucím potenciálu.

Teplota (obr. 3.12) byla měřena pyrometrem. Kvůli rostoucímu tlaku byl žhavicí proud byl zvolen tak, aby tlak příliš nepřekročil hodnotu $1{\cdot}10^{-5}$ Pa. Napětí bylo zvyšováno s krokem 50 V a vždy za 4 min byla odečtena teplota z pyrometru. Na

počátku grafů je patrný vliv záření z vlákna, které znemožňuje měření nižších teplot. V případě a) je ohřev pozvolnější i přesto, že emisní proud byl téměř stejný jako u varianty b). Je to způsobeno zapojením, kdy bylo tělo paletky spojeno s pinem, který odváděl náboj z Mo destičky, čímž nebyl odlišen proud elektronů dopadajících na destičku od proudu elektronů, který sbíralo tělo paletky. Ohřev destičky způsobovala pouze část z celkového emisního proudu elektronů. Po sérii měření s touto paletkou byla na keramikách patrná kovová vrstvička nanesená z wolframového vlákna, případně z molybdenu, který se mohl odpařit dopadem vysokoenergetických elektronů.



Obr. 3.12: Závislost teploty na plovoucím potenciálu: a) tělo paletky na nulovém potenciálu, b) tělo paletky na plovoucím potenciálu.

3.3.4 Porovnání naměřených výsledků

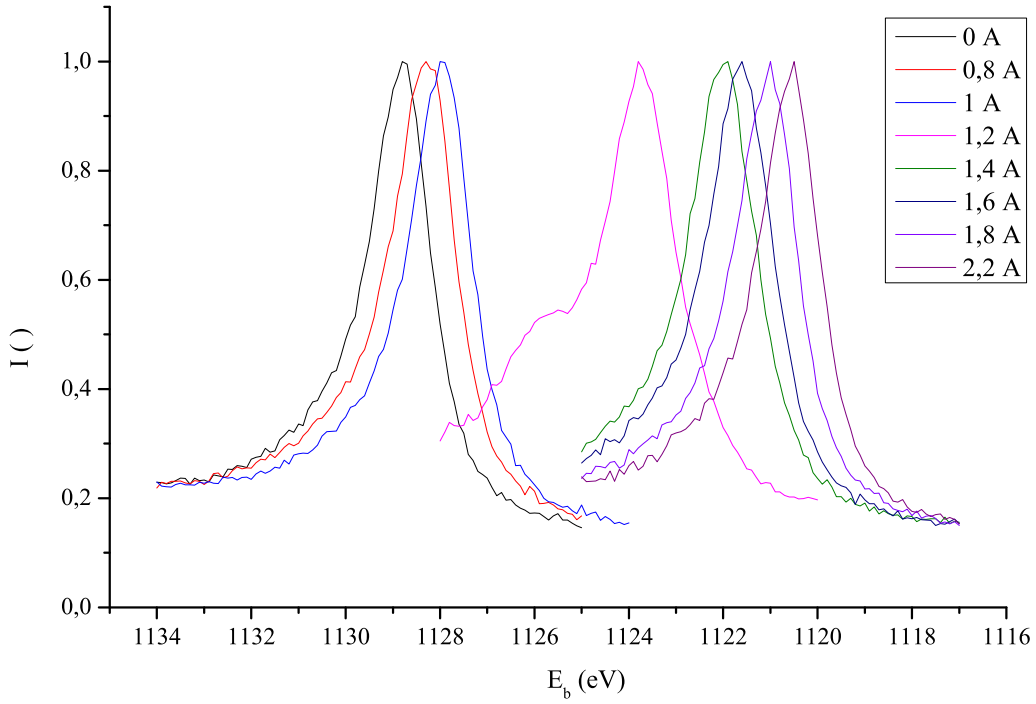
Sérií měření vlastností paletek bylo otestováno chování jednotlivých konfigurací. Měření emise elektronů v případě měření na paletce s neutralizačním vláknem ukázala, že proudy elektronů jsou dostatečné k tomu, aby mohly neutralizovat povrch substrátu nabíjeného proudem iontů o velikosti cca $3\,\mu$A [1]. Zároveň byla přibližně určena minimální velikost žhavicího proudu, aby emitovalo dostatek elektronů. Ohřev průchodem proudu přes křemík je dlouhodobě využíván. Paletka s PBN topným tělískem umožňuje spolehlivý ohřev, přičemž z naměřených dat byla určena velikost proudu procházející tělískem odpovídající teplotě cca 300 °C. Neutralizace funguje stejně jako u předcházející paletky. Na teplotu má však vliv i záření emitované žhaveným vláknem. Paletka využívající nepřímého ohřevu s sebou přinášela řadu problémů. Při ohřevu i po dlouhém vypékání se při jejím využívání poměrně výrazně zhoršoval tlak.

4 DEPOZICE GAN NA NEVODIVÉ SUBSTRÁTY

Všechny testované paletky byly použity pro zkušební depozice GaN na nevodivé substráty, konkrétně na laboratorní sklo a to kvůli nedostupnosti křemičitého skla v době probíhajících experimentů, jež je k depozičním účelům určeno (vyšší tepelná odolnost, kvalitnější povrch). Všechny skleněné vzorky byly před vložením do UHV ponechány 2 min v isopropanolu za působení ultrazvuku a poté ofouknuty dusíkem. Z důvodu nedostatku safírových substrátů byla pro jeden experiment určena paletka s neutralizací a ohřevem pomocí křemíkového substrátu (první popisovaná konfigurace paletky, u které jsme předpokládali nejlepší výsledky). Při depozicích bylo žhaveno vlákno a zároveň byl vzorek ohříván tak, aby měl teplotu přibližně 300 °C. Naprostá většina depozic probíhala 60 min se stále stejným tokem gallia (120 nA) z efúzní cely a také se stejným nastavením iontového zdroje, které se běžně k depozicím využívá.

Deponované vzorky byly vždy analyzovány pomocí XPS, které umožňuje získat informaci o složení zkoumané vrstvy. Rentgenové paprsky dopadají na povrch vzorku. Jeho atomy pohltí záření, přičemž dochází k emisi vnitřních elektronů, které opouštějí atom s kinetickou energií (energie dodaná fotonem - vazebná energie), která je pro atomy stejného prvku typická. Je tomu tak kvůli vazebné energii, která je charakteristická pro každý materiál. Hemisférický analyzátor je propustný vždy jen pro elektrony o malém rozsahu energií, což umožňuje dané vazebné energii (E_b) přesně přiřadit počet dopadajících elektronů. Analyzátor poté mění velikost napětí na elektrodách tak, aby postupně procházely sekundární elektrony s danou energií a pro každou z nich zaznamenává jejich počet (CPS - Collision Per Second). Z výsledného spektra je možné vyčíst materiálové složení testovaného vzorku. U nevodivých substrátů se opět objevuje problém související s nabíjením povrchu [22]. Elektrony poté musí překonávat působení přitažlivé elektrické síly a je tak zmenšena jejich kinetická energie, což způsobuje posun spektra k vyšším vazebným energiím. S využitím paletky s neutralizačním vláknem byl testován posuv (obr. 4.1) píku gallia v závislosti na žhavicím proudu.

Z grafu je patrné, že žhavené vlákno dokáže neutralizovat nevodivý substrát i v XPS. Ve grafu je patrná oblast, v níž pro malou změnu proudu dochází k velké změně posuvu píku, což je pravděpodobně důvod deformace píku pro žhavení 1 A. Pro vyšší žhavení je patrné, že jsou píky posunuty až příliš, když je pík na úrovni energie menší než 1121 eV, což tabelovaná hodnota pro pík čistého gallia. Možným vysvětlením by mohl být nadbytek elektronů, které mohou dopadat na substrát a nabíjet ho záporně, případně by se mohl projevovat vliv prostorového náboje.

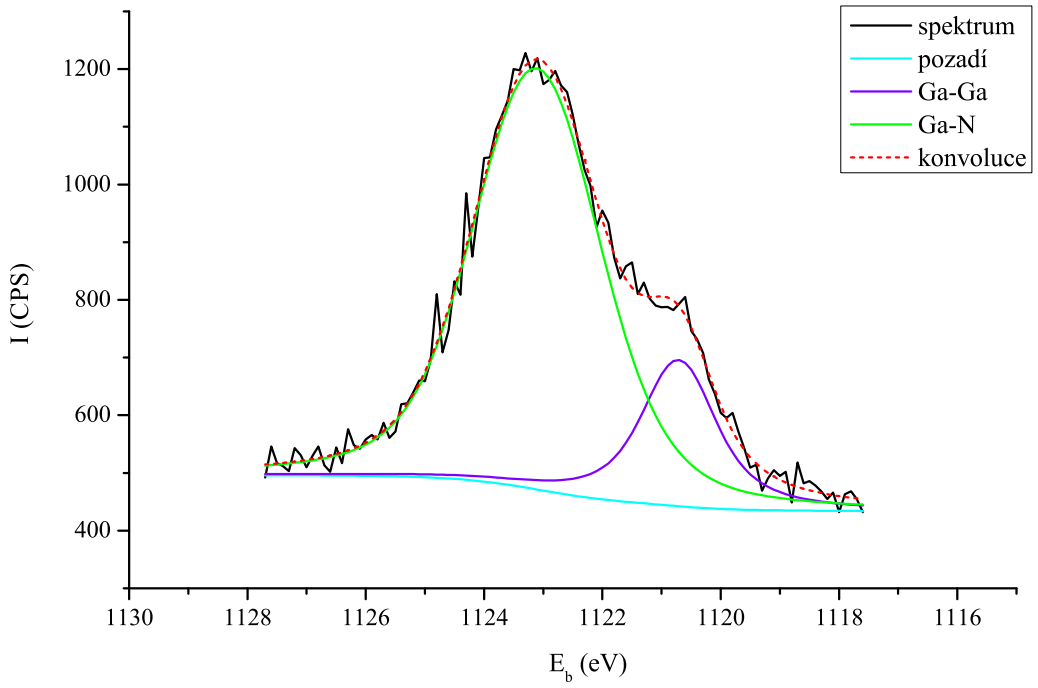


Obr. 4.1: Posuv píku gallia při měření XPS v závislosti na velikosti žhavicího proudu.

4.1 Paletka s neutralizačním vláknem

Sestava využitá při depozici byla takřka stejná jako na obr. 3.6 s tím rozdílem, že byl křemíkový vzorek tentokrát uchycen na obou stranách paletky, aby jím mohl procházet proud ohřívající substrát. Žhavení vlákna bylo zvoleno $I_z = 2\,\mathrm{A}$ ($U_z = 6,5\,\mathrm{V}$), přičemž se vycházelo z naměřené emisní závislosti. Na teplotu vzorku má významný vliv záření z vlákna, tudíž je bylo potřeba do odhadu teploty také zahrnout. Nastavení ohřevu vzorku průchodem proudu probíhalo tak, že bylo po nastavení velikosti proudu určeném interpolací zapnuto žhavení vlákna, čímž se teplota ukazovaná pyrometrem výrazně zkreslila. Po 4 min bylo žhavení vypnuto a po jejím skokovém snížení byla pozorována pomaleji se snižují teplota. Takto se měnil proud vzorkem, dokud teplota nekorespondovala s našimi požadavky. Konečné parametry ohřevu byly stanoveny na $I_v = 1,4\,\mathrm{A}$ a $U_v = 5,1\,\mathrm{V}$. Po skončení depozice byl vzorek analyzován pomocí XPS.

Pro získání informací o výskytu GaN na měřeném vzorku bylo třeba změřit celkem tři spektra - celkové spektrum (například obr. 4.5), detail píku gallia a dusíku. Právě z píku gallia, který je složen ze dvou píků odpovídajících kovové vazbě gallia (Ga-Ga) a vazbě gallia na dusík (Ga-N), lze nejlépe získat informace o zastou-



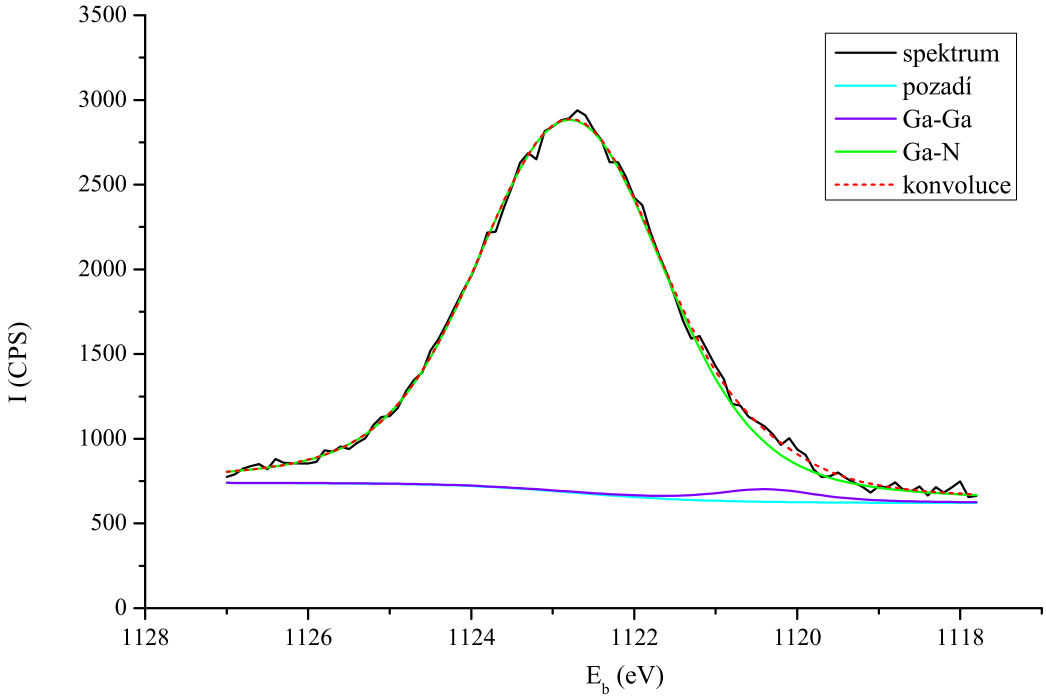
Obr. 4.2: Spektrum píku gallia spolu s nafitovanými křivkami zastupujícími vazby Ga-Ga a Ga-N - paletka s neutralizačním vláknem.

pení GaN. Pomocí fitovacího programu Unifit je možné nechat naměřeným píkem proložit fitované píky, jež odpovídají zastoupením jednotlivých galliových vazeb, a zjistit tak procentuální zastoupení GaN. Při ponechání původního nastavení programu využívaného zejména pro GaN deponované na křemíku, nebylo možné fitování provést. Ukázalo se, že původní nastavení vzdálenosti píku Ga-Ga a Ga-N (1,5 eV) není možné pro naměřený pík použít. Tento parametr byl tedy rozvolněn a program opakovaně pro různé vzorky fitoval posuv píku odpovídající GaN vazbám na hodnotu přibližně 2,4 eV. Tato hodnota byla poté využita i pro další měření na skleněných substrátech. Tento jev by mohl být způsoben rozdílným nabíjením kovových a polovodičových oblastí GaN vrstev na povrchu substrátu nebo dalšími jevy [23].

Výsledky analýzy XPS (obr. 4.2) ukazují, že 81 % gallia je na sledované plošce ve formě GaN. Větší podíl GaN by bylo možné dosáhnout dodatečným ohřevem, případně vyšší neutralizací. S touto paletkou byla provedena také depozice za pokojové teploty, ale s nízkým žhavicím proudem neutralizace (1 A), kdy na vzorku z těchto důvodů nebyl téměř žádný dusík.

4.2 Paletka s PBN topným tělískem

Pro depozici s touto paletkou bylo využito stejného zapojení zdrojů jako na obrázku 3.6, jedinou úpravou bylo zapojení konektorů tak, aby byl umožněn průchod proudu přes PBN tělísko. Žhavení neutralizačního vlákna pro tuto depozici ($I_z = 2\,\mathrm{A}$, $U_z = 6,5\,\mathrm{V}$) bylo zvoleno větší než v předchozí depozici, aby bylo emitováno větší množství elektronů z neutralizačního vlákna. Proud příslušející potřebnému ohřevu byl určen stejně jako v předchozím případě, tedy vypnutím žhavení vlákna a pozorováním chování teploty. Nalezené parametry odpovídaly $I_v = 1,3\,\mathrm{A}$ a $U_v = 6,8\,\mathrm{V}$. Depozice proběhla se standardním nastavením efúzní cely i iontového děla.



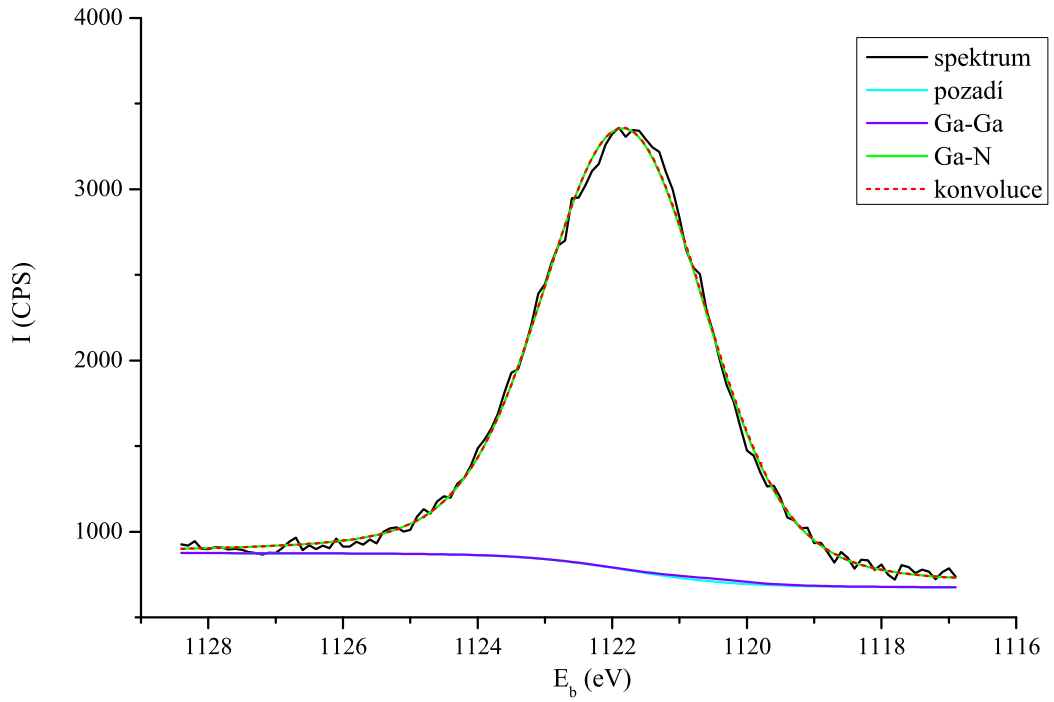
Obr. 4.3: Spektrum galliového píku deponovaného na sklo s využitím PBN paletky.

Analýza v XPS (obr. 4.3) ukázala, téměř všechno gallium (98 %) je na substrátu vázané ve formě GaN.

4.3 Paletka s nepřímým ohřevem

Elektrické zapojení zdrojů je znázorněno na obr. 3.10. Při první depozici byl na základě předchozího testování zvolen proud vláknem $I_z = 2,2\,\mathrm{A}$ a $U_z = 8,8\,\mathrm{V}$, který zaručoval dostatečnou emisi elektronů pro ohřev, potažmo neutralizaci. Nepřímý

ohřev elektronovým bombardem byl nastaven na $I_n = 50\,\mathrm{mA}$ a $U_n = -300\,\mathrm{V}$, přičemž byla snaha nastavit na plovoucí zem co nejnižší napětí, aby byly minimalizovány případné negativní vlivy spojené s ohřevem součástí komory a také aby byla minimalizována hrozba výboje. Při analýze bylo zjištěno, že na vzorku není téměř žádné gallium, což znamenalo, že byla na vzorku příliš vysoká teplota a atomy gallia se na něm nedokázaly udržet. Za vysokou teplotu mohlo pravděpodobně záření uvolňované ze žhaveného vlákna, protože na paletku dopadala z konstrukčních důvodů větší část záření než u ostatních paletek. Druhá depozice proběhla se žhavením $I_z = 2,1\,\mathrm{A}$ a $U_z = 8,3\,\mathrm{V}$ a nepřímým ohřevem $I_n = 27\,\mathrm{mA}$ a $U_n = 188\,\mathrm{V}$. Parametry nepřímého ohřevu byly určeny extrapolací, kdy při vysoké teplotě měřené na pyrometru bylo vypnuto žhavení a odečtena teplota. Byly určeny tři různé teploty, jimž odpovídal konkrétní proud a napětí (výkon). Proložením přímky těmito body bylo možné extrapolovat do nižších teplot. Tato depozice proběhla bez problémů.



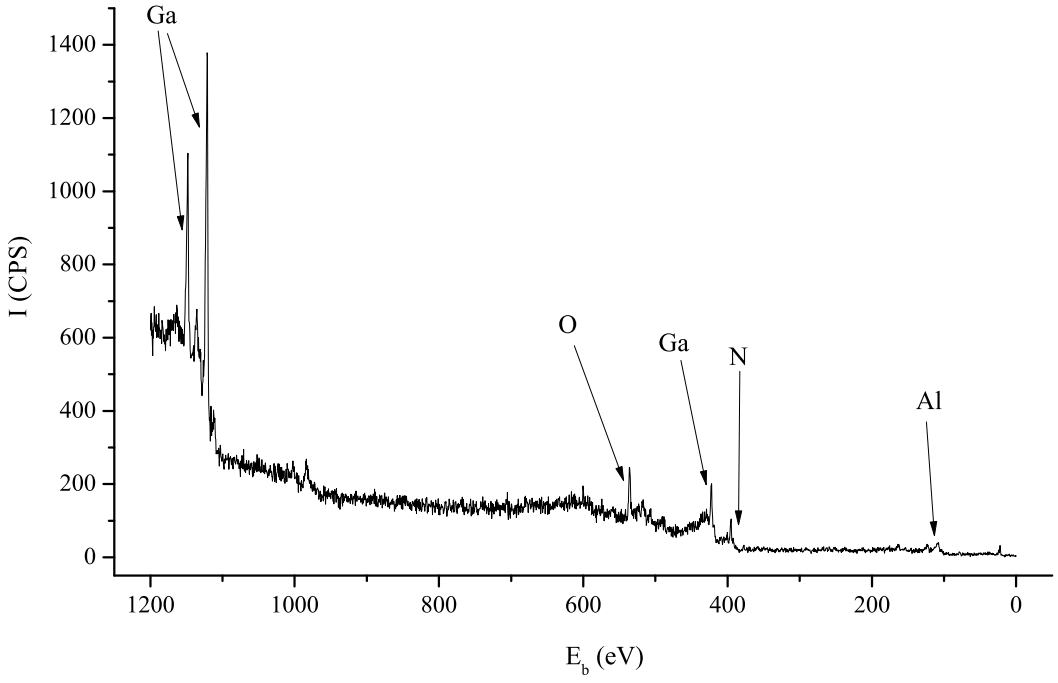
Obr. 4.4: Spektrum galliového píku deponovaného na sklo s využitím paletky pro nepřímý ohřev.

Při následné analýze (obr. 4.4) v XPS nebylo jednoduché fitování píků. Vzhledem k tomu, že změřený pík byl úzký - na povrchu vzorku se nacházelo pouze kovové Ga nebo naopak pouze GaN. Z vyhodnocení celkového spektra, v němž byl přítomný výrazný pík dusíku, usuzujeme, že se jedná o GaN. Pro jednoznačnost bude nutné

provést více experimentů.

4.4 Depozice GaN na safír

Depozice na safír (0 0 0 1) měla být provedena s konfigurací, jejíž zkušební depozice dopadla nejlépe. Nicméně však v době depozice na safír nebyly k dispozici výsledky fitování, tudíž byla jako nejvhodnější varianta zvolena paletka s neutralizačním vláknem. Při zběžném pohledu na spektra totiž vzorek pouze z této paletky ukazoval zastoupení obou typů vazeb (dvojitý pík), tudíž bylo zřejmé, že GaN na povrchu přítomno je a paletka je schopná požadované funkce. Příprava safírového substrátu vyžadovala práci s nebezpečnými chemickými látkami. Vzorek byl čištěn od organických nečistot ve směsi označované jako piranha (20 min), což je roztok kyseliny sírové (H_2SO_4) spolu s peroxidem vodíku (H_2O_2) v poměru 4 : 1. Po oplachu v demineralizované vodě následovalo leptání v kyselině fluorovodíkové (HF) po dobu 2 min. Poté následoval opět oplach a následně byl vzorek ofouknut dusíkem. Čisticí proces byl převzat z [20].

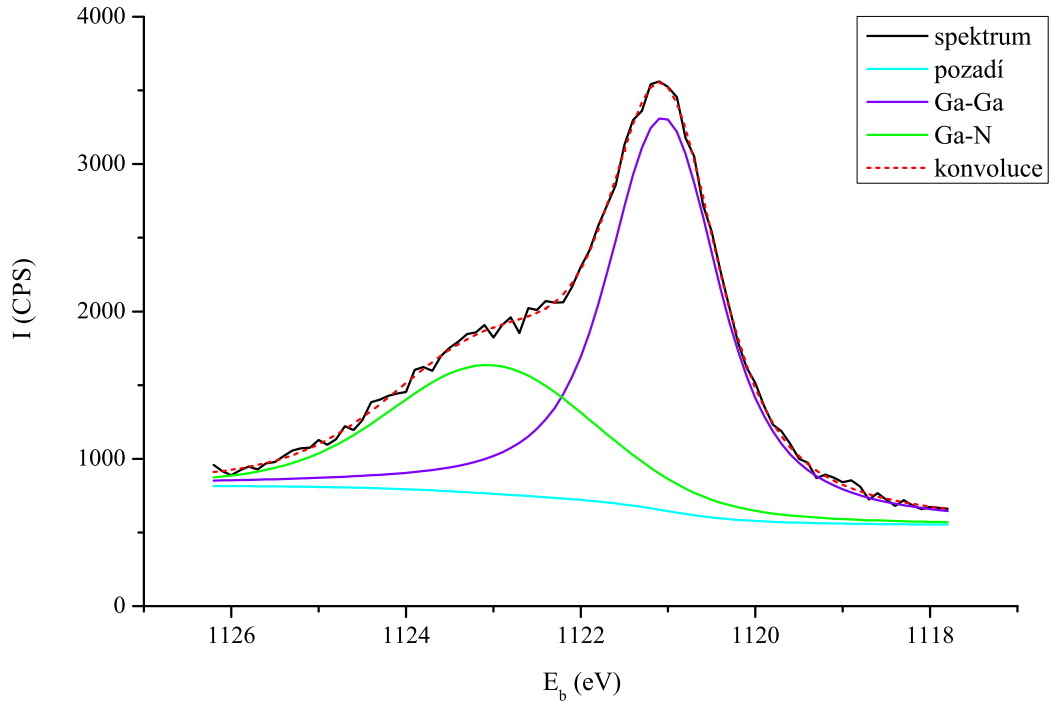


Obr. 4.5: Celkové spektrum GaN nanesené na safírový substrát za využití paletky s neutralizačním vláknem.

Depozice proběhla se standardními parametry. Neutralizační vlákno bylo žhaveno

na $I_z = 2\,\mathrm{A}$ a $U_z = 6,1\,\mathrm{V}$ a ohřevem $I_v = 1,2\,\mathrm{A}$ a $U_v = 5,9\,\mathrm{V}$, přičemž se jedná o parametry, určené z předchozí depozice na tuto paletku. Depozice probíhala 60 min, avšak na několik minut při ní došlo k poklesu potenciálu na jedné z elektrod iontového děla a depozice byla pozastavena.

Na celkovém spektru (obr. 4.5) jsou patrné píky typické pro safír, odpovídající hliníku a kyslíku, ale také píky označující přítomnost nitridu gallia.



Obr. 4.6: Galliový pík deponovaný na safír s využitím paletky s neutralizačním vláknem.

Procentuální zastoupení GaN bylo určeno vyčísleno jako 34 %, což je poměrně nízká hodnota. Zastoupení GaN mohlo být pravděpodobně navýšeno vyšší depoziční teplotou, případně zvýšením množství neutralizačních elektronů, jejichž počet nemusel být dostatečný, díky čemuž mohlo k nabíjení povrchu docházet.

ZÁVĚR

Náplní této bakalářské práce byla konstrukce neutralizačních paletek, které měly umožnit depozici GaN na nevodivý substrát a to i za zvýšené teploty. Pro tyto účely byly sestaveny a testovány tři druhy paletek, s nimiž byly provedeny i samotné depozice na laboratorní sklo. Analýza deponovaných vrstev byla prováděna v XPS. Pozorování na elektronovém mikroskopu bylo z důvodu rychlého nabíjení substrátu takřka nemožné, a proto se žádný obrázek nepodařilo získat. Jedna z variant paletek (s neutralizačním vláknem) byla vybrána pro depozici na safír, avšak po důkladné analýze předchozích XPS měření výsledek experimentu nebyl podle očekávání. S dalšími paletkami byly depozice z hlediska obsahu GaN vazeb výrazně úspěšnější. Vinu na tom pravděpodobně nese nedostatečné žhavení, které bylo při depozicích s paletkou s neutralizačním vláknem použito. Jednotlivé varianty ukázaly své světlé i stinné stránky. Paletka s neutralizačním vláknem byla konstrukčně nejjednodušší, během užívání spolehlivá, ve spektrech nebyly stopy wolframu, který se ze žhavého povrchu vlákna odpařuje. Paletka s nepřímým ohřevem vyžadovala poměrně komplikovanou přípravu napájecích zdrojů, zejména kvůli potřebě využít napájení z plovoucí země. Její testování bylo provázeno největšími nesnázemi a to zejména kvůli rapidnímu zhoršování tlaku, při jejím využití, s čímž mohla být spojena kovová vrstvička, která se během testování a depozic na povrchu keramik vytvořila. Při použití vyšších plovoucích napětí docházelo k výbojům, které se na tlaku také negativně projevovaly. Na základě výsledků depozice lze označit neutralizaci za dostatečnou, jelikož díky ní došlo k růstu GaN. Asi nejspolehlivější variantou byla paletka s PBN tělískem, tedy kombinace neutralizačního vlákna spolu s využitím stabilního PBN k ohřevu. Ohřev je možný do velmi vysokých teplot (1500 °C). Nevýhodou je poměrně vysoká pořizovací cena PBN topného tělíska a křehkost konstrukce.

Společným nedostatkem všech paletek je komplikovaný odhad teploty. Bylo by lepší, pokud by se k jejímu měření používalo termočlánku, který je v oblasti nižších teplot přesnější, záření vlákna ukazovanou teplotu tolik nezkreslí, jako je tomu u pyrometru, který se v laboratoři využívá. Instalace termočlánku do těchto paletek je však poměrně obtížná.

Provedené experimenty prokázaly, že depozice na nevodivé substráty popisovaným zařízením je možná, je však nutné překonat několik technických komplikací. V budoucnu by bylo výhodné otestovat možnosti neutralizace elektronovým zdrojem.

LITERATURA

[1] VOBORNÝ, S. *Optimalizace parametrů iontových zařízení a jejich aplikace pro depozici tenkých vrstev*, dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2005).

[2] DUDA, R. *Analýza ultratenkých vrstev metodami SIMS a ToF-LEIS*, diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2008).

[3] TAKAHASHI, K., YOSHIKAWA, A., SANDHU, K. *Wide Bandgap Semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007.

[4] STEJSKAL, J., LEITNER, J. *Nitridy hliníku, gallia a india jako perspektivní materiály v elektronice*, Chem. Listy 96, 311-320 (2002).

[5] HANADA, T. *Basic Properties of ZnO, GaN, and Related Materials*, Oxide and Nitride Semiconductors, Vol. 12, str. 1-19 (2009).

[6] MORKOÇ, H. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. Vol. 1.*, ©WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008.

[7] DENBAARS, S. P. *Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays*, Acta Materialia, Vol. 61, No 3, str. 945-951 (2013).

[8] MORKOÇ, H. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. Vol. 3.*, ©WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2009.

[9] JEWWETT, S. A. *Gallium nitride is biocompatible and non-toxic before and after functionalization with peptides*, Acta Biomaterialia, Vol. 8, No 2, str. 728 - 733 (2012).

[10] BENTOR, Y. *Chemical Element.com - Gallium* [online], 7. 4. 2013, dostupné z: http://www.chemicalelements.com/elements/ga.html .

[11] KNODLE, W. S., CHOW R. *Molecular Beam Epitaxy: Equipment and Practise* [online], 12. 4. 2013, dostupné z: http://www.elsevierdirect.com/companions/9781437778731/past_edition_chapters/Molecular_Beam_Epitaxy.pdf .

[12] KUKUSHKIN, A., et al. *Substrates for epitaxy of gallium nitride: New materials and techniques*, Rev.Adv.Mater.Sci., Vol. 17, No 1/2, str. 1-32 (2008).

[13] LIU, L., EDGAR, J. H. *Substrates for gallium nitride epitaxy*, Mterials Sciencce and Engineering: Reports, Vol. 37, No 3, str. 61-127 (2002).

[14] NPL - Kaye & Laby, *Tables of Physical & Chemical Constants* [online], 21. 4. 2013, dostupné z: http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_3/2_3_5.html .

[15] Ceník produktů, *University WAFER* [online], 21. 4. 2013, dostupné z: https://order.universitywafer.com/ .

[16] DOBROVINSKAYA, E. R., et al. *Sapphire - Material, Manufacturing, Applications*, Micro- and Opto-Electronic Materials, Structures, and Systems, Springer 2009.

[17] SHÖNING, M. J., POGHOSSIAN, A. *Detection of charged macromolecules by means of field-effect devices (FEDs)*, Electrochemical Sensors, Biosensors and their Biomedical Applications, Academic Press, San Diego, str. 187-212 (2008).

[18] GUZDAR, P. N., et al. *Charging of substrates irradiated by particle beams*, Appl. Phys. Lett., Vol. 71, Issue 22, str. 3302-3305 (1997).

[19] HUMPRIES, S. Jr. *Charged particle beams*, John Wiley and Sons, str. 501-534 (1990).

[20] NOVÁČEK, Z. *Depozice a analýza ultratenkých polovodičových vrstev*, diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2007).

[21] Momentive, *Heaters and Heater Assemblies* [online], 21. 4. 2013, dostupné z: http://www.momentive.com/Products/Main.aspx?id=22821

[22] ČECHAL, J. *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*, dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2006).

[23] GUZDAR, P. N., et al. *Measurement of X-ray absorption spectra (XAS) of insulators by the partial electron yield method using an electron flood gun*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, str. 1077-1081 (2001).