

**Μεταπτυχιακή Διατριβή**

**ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ**

**ΔΟΜΩΝ ΛΕΙΖΕΡ ΜΕ ΚΒΑΝΤΙΚΑ ΠΗΓΑΔΙΑ**

**InAlGaN/GaN ΣΤΗΝ ΕΝΕΡΓΟ ΤΟΥΣ ΠΕΡΙΟΧΗ**

**Φώτης Καλαϊτζάκης**

**Ηράκλειο, Νοέμβρης 2003**

**Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Μικροηλεκτρονικής-Οπτοηλεκτρονικής**

**Τμήμα Φυσικής-Πανεπιστήμιο Κρήτης**

<b>Κεφάλαιο1 Εισαγωγή</b>	<b>5</b>
<b>Κεφάλαιο 2 ΙΙΙ-Νιτρίδια</b>	<b>9</b>
2.1 Νιτρίδια δομής Βουρτζίτη.....	9
2.2 Τριμερή και τετραμερή κράματα νιτρίδιων.....	12
2.2.1 Τριμερή AlGaN, InGaN.....	12
2.2.2 Τετραμερή InAlGaN.....	14
2.3 Ανάπτυξη Κβαντικών ετεροδομών Νιτρίδιων.....	16
2.4 Πλεγματική Διαφορά και ελαστική παραμόρφωση πλέγματος.....	17
2.5 Πεδία πόλωσης.....	18
2.5.1 Πιεζοηλεκτρικά.....	18
2.5.2 Αυθόρμητα.....	21
2.5.3 Ηλεκτρικά πεδία σε επιταξιακά ημιαγωγικά στρώματα.....	23
2.6 Επίδραση των Εσωτερικών πεδίων στα Κβ.Πηγάδια.....	25
2.7 Βασική ιδέα: Συνταιριασμός πλέγματος-Αντιστάθμιση Πεδίων.....	28
2.8 Βιβλιογραφία κεφαλαίου.....	30
<b>Κεφάλαιο 3 Αντιστάθμιση πεδίων σε κβαντικά πηγάδια InAlGaN/GaN</b>	<b>33</b>
3.1 Τα τετραμερή δείγματα του MBE.....	33
3.2 Πειραματικός προσδιορισμός σύστασης-πάχους τετραμερών.....	35
3.2.1 RBS.....	35
3.2.2 XRD.....	36
3.3 Χαρακτηρισμός επιφάνειας.....	37
3.3.1 AFM.....	37
3.3.2 SEM.....	38
3.4 Οπτικές μετρήσεις.....	39
3.4.1 Φωτοφωταύγεια, PL.....	39
3.4.2 Διαπερατότητα.....	41
3.5 Αποτελέσματα οπτικών μετρήσεων.....	43
3.5.1 Πειραματική διάταξη PL.....	43
3.5.2 Φάσματα-Ανάλυση.....	44
3.6 Κάποια πρώτα συμπεράσματα για τα τετραμερή νιτρίδια.....	52
3.7 Βιβλιογραφία κεφαλαίου.....	54
<b>Κεφάλαιο 4 Σχεδίαση δομών Λείζερ</b>	<b>55</b>
4.1 Ανάγκη σχηματισμού κοιλότητας λείζερ.....	55
4.2 Θέματα σχεδίασης δομών λείζερ.....	58
4.3 Σχεδίαση της διάταξης για πειράματα οπτικής διέγερσης.....	62
4.4 Βιβλιογραφία κεφαλαίου.....	65
<b>Κεφάλαιο 5 Τεχνικές-Διατάξεις επεξεργασίας λεπτών φιλμ νιτρίδιων</b>	<b>67</b>
5.1 Βήματα διαδικασίας κατασκευής κοιλότητας.....	67
5.2 Λιθογραφία.....	68
5.2.1 Τεχνική.....	68

5.2.2 Φωτορητίνη AZ-5214.....	70
5.2.3 Βήματα φωτολιθογραφίας.....	71
5.3 Χάραξη σε περιβάλλον πλάσματος με αντιδρώντα ιόντα, RIE.....	75
5.3.1 Ανασκόπηση θεωρίας για το πλάσμα.....	75
5.3.2 Μέθοδος RIE.....	76
5.3.3 Τρόποι χάραξης.....	78
5.3.4 Παράμετροι RIE.....	80
5.4 Διαγνωστικά συστήματα κατά τη διάρκεια της χάραξης.....	82
5.4.1 Optical Emission Spectroscopy.....	82
5.4.2 Laser Interferometry.....	83
5.5 Βιβλιογραφία κεφαλαίου.....	84

## **Κεφάλαιο 6 Πειραματική διαδικασία κατασκευής κοιλότητας λέιζερ** **85**

6.1 Εισαγωγή στο processing-περιγραφή διαδικασίας.....	85
6.2 Αρχική διερεύνηση παραμέτρων λιθογραφίας.....	87
6.3 Θερμική αποδόμηση με πλάσμα Οξυγόνου (O <sub>2</sub> plasma ashing).....	92
6.4 Διερεύνηση συνθηκών ξηρής χάραξης νιτριδίων- παράμετροι RIE.....	94
6.5 Αποτελέσματα χάραξης I -υλικό μάσκας χάραξης.....	102
6.6 Βελτιστοποίηση διαδικασίας.....	105
6.6.1 Τραχύτητα-κλίση.....	105
6.6.2 Αντοχή στη χάραξη.....	108
6.6.3 Διπλό στρώμα φωτορητίνης.....	111
6.7 Χάραξη με μάσκα διπλού στρώματος φωτορητίνης-τελικά αποτελέσματα.....	113
6.8 Βιβλιογραφία κεφαλαίου.....	116

## **Κεφάλαιο 7 Πειράματα Άντλησης Λείζερ με Οπτικό Τρόπο** **117**

7.1 Εισαγωγή .....	117
7.2 Πειραματική διάταξη.....	118
7.3 Φάσματα-Ανάλυση.....	119
7.4 Βιβλιογραφία κεφαλαίου.....	122

## **Κεφάλαιο 8 Ανακεφαλαίωση-Συμπεράσματα** **123**

8.1 Οπτικές μετρήσεις σε λεπτά φιλμ με τετραμερή νιτρίδια.....	123
8.2 Οπτικές μετρήσεις σε Κ.Π. τετραμερών νιτριδίων.....	123
8.3 Αποτελέσματα RIE με πλάσμα οξυγόνου.....	124
8.4 Αποτελέσματα διερεύνησης λιθογραφίας.....	124
8.5 Αποτελέσματα ξηρής χάραξης νιτριδίων με RIE.....	125
8.6 Αποτελέσματα Οπτικής Άντλησης των δομών λέιζερ.....	126

## **Παράρτημα 1** **127**



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## Εισαγωγή

Η ανάγκη γρήγορης μετάδοσης μεγάλου όγκου πληροφορίας από τη μια και η ανάγκη για ηλεκτρονικά συστήματα μεγάλης συχνότητας και ισχύος από την άλλη, έχουν στρέψει την προσοχή της τεχνολογίας ημιαγωγών σε καινούρια υλικά, με αρκετά ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Η οικογένεια ημιαγωγών ΙΙΙ-Νιτρίδιων, έκανε την εμφάνισή της στην τεχνολογία ημιαγωγών ήδη από τη δεκαετία του 1970 και αμέσως αναγνωρίστηκαν οι μεγάλες δυνατότητες των υλικών αυτών, ενώ αλματώδης είναι η πρόοδος που έχει γίνει στην κατασκευή διατάξεων με Νιτρίδια, τα τελευταία 7-8 χρόνια. Πρόκειται για σύνθετους ημιαγωγούς, άμεσου ενεργειακού χάσματος, οι οποίοι διακρίνονται επίσης για την υψηλή χημική και θερμική τους ευστάθεια. Οι υψηλές τιμές του ενεργειακού χάσματος (σχετικά με τους υπόλοιπους ΙΙΙ-V ημιαγωγούς) που τα διακρίνει, τα καθιστά ιδανικά υλικά για χρήση τους σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές με μικρό μήκος κύματος εκπομπής. Έρχονται λοιπόν να καλύψουν το κενό που υπάρχει, σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις (LEDs, Laser Diodes) με μήκος κύματος εκπομπής στη μεσαία (πράσινο) και χαμηλότερη (υπεριώδες) περιοχή του οπτικού φάσματος. Οι οπτοηλεκτρονικές διατάξεις με μήκος κύματος εκπομπής σ' αυτήν τη φασματική περιοχή, έχουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, από DVD-Rs, DVD-RWs, τηλεπικοινωνίες, μέχρι και LEDs σε πράσινα φανάρια κυκλοφορίας. Η μεγάλη θερμική αντοχή τους, οι μεγάλες ταχύτητες κόρου των φορέων κ.α., είναι μερικές από τις ιδιότητες που θα μπορούσαν να δώσουν σε τρανζίστορς και άλλες ηλεκτρονικές διατάξεις, πολύ καλύτερα χαρακτηριστικά λειτουργίας.

Τα ΙΙΙ-Νιτρίδια κρυσταλλώνονται στην εξαγωνική δομή βουρτζίτη και στην δομή Θεϊούχου Ψευδαργύρου (ZnS), με το μεγαλύτερο ποσοστό της έρευνας να έχει γίνει και να εξακολουθεί να γίνεται στα νιτρίδια δομής βουρτζίτη. Το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της κρυσταλλικής δομής, είναι η εμφάνιση αυθόρμητου πεδίου πόλωσης, κατά το συνήθη άξονα επιταξίας (άξονας-c). Ακριβώς επειδή είναι επιταξιακά υλικά, μαζί με την αυθόρμητη πόλωση εμφανίζεται και πιεζοηλεκτρική (πάνω στον ίδιο άξονα) λόγω των περιορισμένων επιλογών που έχουμε για υποστρώματα ανάπτυξής τους. Από την άλλη, οι σύγχρονες δομές λέιζερ χρησιμοποιούν κβαντικά πηγάδια (Κ.Π.) στην ενεργό τους περιοχή, για καλύτερη απόδοση και χαρακτηριστικά λειτουργίας. Η διαφορά των συνολικών πεδίων πόλωσης, που υπάρχει στις διεπιφάνειες των επιταξιακών στρωμάτων μιας ετεροδομής νιτρίδιων, προκαλεί την εμφάνιση εσωτερικών ηλεκτρικών πεδίων σε αυτά. Η ύπαρξη ηλεκτρικών πεδίων, έχει σαν αποτέλεσμα την αλλοίωση των οπτικών χαρακτηριστικών δομών λέιζερ με κβαντικά πηγάδια (μείωση της πιθανότητας οπτικής επανασύνδεσης των φορέων μέσα στο κβαντικό πηγάδι) και αποτελεί τροχοπέδη για την εξέλιξη και πραγματοποίηση οπτοηλεκτρονικών διατάξεων νιτρίδιων με πρακτικό και εμπορικό ενδιαφέρον.

Η εργασία αυτή ξεκινά, με μια εισαγωγή στα δομικά χαρακτηριστικά των διμερών, τριμερών και τετραμερών νιτρίδιων, όπως και των ετεροδομών που αυτά σχηματίζουν. Εκεί αναλύονται επίσης οι επιδράσεις των εσωτερικών πεδίων στις ιδιότητες των Κ.Π. και των δομών λέιζερ που τα χρησιμοποιούν. Το κεφάλαιο αυτό (κεφάλαιο 2) τελειώνει, με συζήτηση κάποιων θεωρητικών υπολογισμών, οι οποίοι, ξεκινώντας από τις αιτίες της ύπαρξης εσωτερικών πεδίων στις ετεροδομές νιτρίδιων, παρουσιάζουν ως πιθανή λύση για την μείωση ή ακόμα και εξουδετέρωση των εσωτερικών πεδίων, τα τετραμερή κράματα νιτρίδιων. Συγκεκριμένα, η εύρεση κατάλληλου συνδυασμού συγκεντρώσεων του τετραμερούς κράμματος σε In και Al, ίσως είναι η λύση για την εξάλειψη αυτών των εσωτερικών πεδίων.

Το κεφάλαιο 3 αφιερώνεται στον χαρακτηρισμό, αρχικά, λεπτών φιλμ τετραμερών νιτρίδιων, κυρίως με οπτικές μετρήσεις, καθώς το υλικό αυτό (ειδικά αυτό που έχει αναπτυχθεί με τη μέθοδο MBE) είναι καινούριο και αξίζει να γίνουν κατανοητές σε μας κάποιες βασικές του ιδιότητες. Μετά τα λεπτά φιλμ, σειρά έχει η μελέτη ετεροδομών με τετραμερή κράματα και συγκεκριμένα δομές κβαντικών πηγαδιών, οι οποίες συγκρίνονται με ετεροδομές Κ.Π. GaN/AlGaIn, οι οποίες χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλα εσωτερικά πεδία. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών και της σύγκρισης με τις δομές Κ.Π. GaN/AlGaIn, επιβεβαιώνουν τις θεωρητικές προβλέψεις και μας κάνουν να προχωρήσουμε παραπέρα, στην κατασκευή μιας δομής λέιζερ με στρώματα πηγαδιών τετραμερών νιτρίδιων.

Η σχεδίαση των δομών λέιζερ, για πειράματα άντλησής τους με οπτικό τρόπο, γίνεται στο κεφάλαιο 4. Εκεί θα μας απασχολήσουν αρχικά, η κατάλληλη επιλογή των υλικών των διαφόρων στρωμάτων και τα πάχη τους, στο πλαίσιο της θεωρητικής μελέτης των λειτουργικών χαρακτηριστικών της δομής που θα κατασκευάσουμε.

Στη συνέχεια της εργασίας αυτής, ασχολούμαστε με το κατασκευαστικό μέρος των δομών λέιζερ. Στο κεφάλαιο 5 γίνεται μια εισαγωγή στις τεχνικές επεξεργασίας λεπτών ημιαγωγικών δειγμάτων που απαιτούνται, ώστε να προκύψουν διατάξεις για πειράματα άντλησης με οπτικό τρόπο. Έτσι αναλύουμε τις τεχνικές της φωτολιθογραφίας και της ξηρής χάραξης με RIE (Reactive Ion Etching). Στο κεφάλαιο 6 περιγράφουμε πώς χρησιμοποιήσαμε στο εργαστήριο τις παραπάνω τεχνικές, με σκοπό πάντα, την ξηρή χάραξη των νιτριδίων με τέτοιο τρόπο, ώστε να έχουμε σχηματισμό λείων και παράλληλων, μεταξύ τους, κατόπτρων οπτικής κοιλότητας στα δείγματά μας.

Ακολουθούν τα πειράματα άντλησης με οπτικό τρόπο, σε δομές λέιζερ, που σχηματίστηκαν με τη διαδικασία του κεφαλαίου 6. Έτσι, το κεφάλαιο 7 τελειώνει με σύγκριση του κατωφλίου οπτικής ισχύος για δράση λέιζερ, μεταξύ των δομών με Κ.Π. InAlGa<sub>n</sub>/Ga<sub>n</sub> και των δομών με Κ.Π. Ga<sub>n</sub>/AlGa<sub>n</sub> και ολοκληρώνει το πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας.

Τέλος συνοψίζουμε τα αποτελέσματά μας και προτείνουμε τα επόμενα βήματα της διερεύνησης που πρέπει να γίνει, ώστε να μπορέσουμε να επιτύχουμε τελικά, την κατασκευή οπτοηλεκτρονικών διατάξεων νιτριδίων με πρακτική και εμπορική χρησιμότητα.

Φώτης Γ. Καλαϊτζάκης  
Ηράκλειο, Νοέμβρης 2003

**ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ:** Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους με βοήθησαν να πραγματοποιήσω αυτήν την εργασία, που οδήγησε στην ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου διατριβής. Έτσι, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Ν.Πελεκάνο για την καθοδήγησή του, αλλά και τους: Γ.Κωνσταντινίδη, Α.Γεωργακίλα, Γ.Δεληγιώργη, Κ.Τσαγκαράκη, Μ.Ανδρουλιδάκη, Μ.Δημάκη, Η.Απεραθίτη, Μ.Σφενδουράκη και γενικά όλη την Ομάδα Μικροηλεκτρονικής του ΙΤΕ. Να ευχαριστήσω επίσης τους καθηγητές του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης για τις γνώσεις που μου πρόσφεραν κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

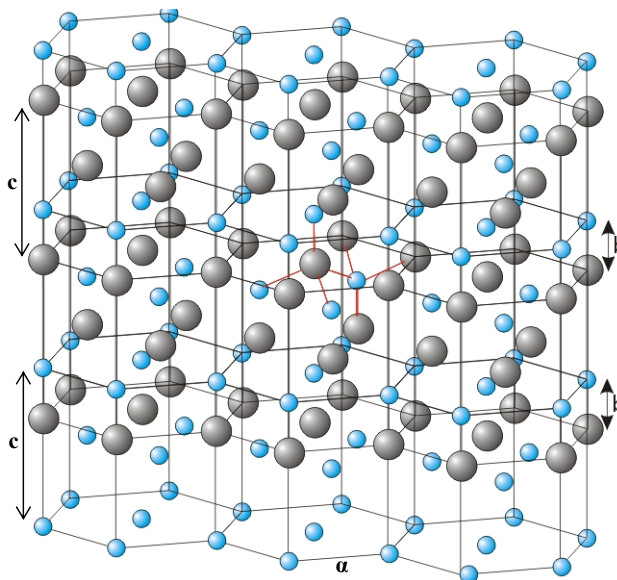
Η εργασία αυτή έγινε με την οικονομική υποστήριξη του προγράμματος QN Laser/IST-2000-26464.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## III-Νιτρίδια

### 2. 1 Νιτρίδια Δομής Βουρτζίτη

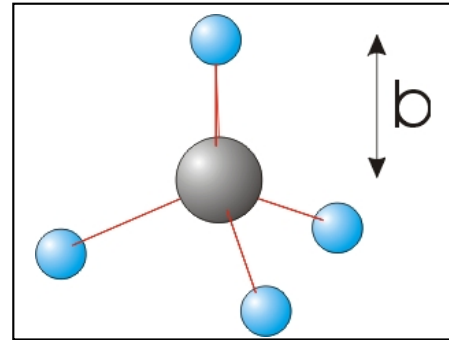
Οι ημιαγωγοί III-N (GaN, AlN, InN), εν αντιθέσει με τους άλλους ημιαγωγούς της οικογένειας III-V (όπως GaAs, InP), μπορούν να σχηματιστούν σε δύο κρυσταλλικές δομές : στην θερμοδυναμικά ευσταθή εξαγωνική δομή βουρτζίτη και στην κυβική δομή σφαλερίτη, η οποία είναι μετασταθής. Επειδή η μόνη διαφορά ανάμεσα στις δυο δομές είναι η ακολουθία της διάταξης των ατόμων μεταξύ τους, σε ένα επιταξιακό στρώμα III-N μπορεί να συνυπάρχουν και οι δύο, ανάλογα με τις συνθήκες ανάπτυξης. Τυπική δομή βουρτζίτη φαίνεται στο σχήμα 2.1. Κάθε άτομο Γαλλίου συνδέεται με τέσσερα άτομα Αζώτου, σχηματίζοντας μια τετραεδρική δομή. Το πλέγμα θα μπορούσε να θεωρηθεί ως δύο διαφορετικά εξαγωνικά πλέγματα, που το ένα αποτελείται μόνο από άτομα της ομάδας III και το άλλο μόνο από άτομα N, μετατοπισμένα στον άξονα [0001] κατά μήκος ενός δεσμού. Ο άξονας [0001] καλείται και c-άξονας (οι κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις σε μια εξαγωνική δομή βουρτζίτη περιγράφεται από 4 δείκτες Miller).



**Σχήμα 2.1** Τυπική εξαγωνική δομή βουρτζίτη. Τα μονοατομικά υποπλέγματα είναι μετατοπισμένα κατά ένα μήκος δεσμού κατά μήκος του c-άξονα.



Η ευσταθής δομή βουρτζίτη χαρακτηρίζεται από τις παραμέτρους του πλέγματος :  $a$ ,  $c$  και τις τιμές :  $c/a$  και  $u$  ( $\equiv b/c$ ). Αν φανταστούμε ένα μόνο εξαγωνικό πρίσμα από το σχήμα 2.1, το  $a$  είναι το μήκος των ακμών των εξαγωνικών πρισμάτων πάνω στα επίπεδα (0001),  $c$  είναι το ύψος του πρίσματος και  $b$  το μήκος του δεσμού M-N\* κατά μήκος του άξονα [0001]. Αυτές οι πλεγματικές σταθερές φαίνονται στο σχήμα 2.1. Στο σχήμα 2.2 φαίνεται το κανονικό τετράεδρο που σχηματίζει ένα άτομο M με τα άτομα N στον κρύσταλλο. Για την ιδανική δομή βουρτζίτη οι τιμές είναι :  $c/a = 1.633$  και  $u = 0.375$ <sup>1</sup>. Το κλάσμα  $c/a$  έχει σχέση με τη διαφορά στην ηλεκτροαρνητικότητα των δομικών συστατικών του κρυστάλλου: όσο μεγαλώνει αυτή, τόσο πιο μεγάλη είναι η απόκλιση από την ιδανική τιμή του  $c/a$ . Οι αποκλίσεις αυτές εξηγούνται με πολικές αλληλεπιδράσεις μεγάλης κλίμακας. Έτσι ανάλογα με το αν το άζωτο ενώνεται με Ga, Al ή In τα μήκη των δεσμών, όπως και η γωνία που σχηματίζουν με τον  $c$ -άξονα αλλάζουν και ο αντίστοιχος ημιαγωγός έχει διαφορετικές τιμές  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$  και  $u$ , όπως φαίνεται και στον πίνακα 2.1. Οι ευσταθείς δομές βουρτζίτη είναι αυτές που το κλάσμα  $c/a$  είναι μικρότερο απ'το αντίστοιχο της ιδανικής δομής.



**Σχήμα 2.2** Κανονικό τετράεδρο που σχηματίζει ένα άτομο Ga με τέσσερα άτομα N.

Βουρτζίτης,300K	AlN	GaN	InN
$a_0$ (Å) <sup>b</sup>	3.112	3.189	3.54
$c_0$ (Å) <sup>b</sup>	4.982	5.185	5.705
$c_0/a_0$ (πείραμα) <sup>b</sup>	1.6010	1.6259	1.6116
$c_0/a_0$ (υπολογισμοί) <sup>a</sup>	1.6190	1.6336	1.6270
$u_0$ <sup>a</sup>	0.380	0.376	0.377
$a_{\text{Bohr}}$ (Å) <sup>a</sup>	5.814	6.04	6.66
$E_{\text{B}}(\text{M-N})$ (eV) <sup>b</sup>	2.88	2.20	1.98

<sup>a</sup> Από <sup>2</sup>

<sup>b</sup> Από <sup>3</sup>

**Πίνακας 2. 1.** Πλεγματικές σταθερές και ενέργειες σύνδεσης για τα εξαγωνικά διμερή ΙΙΙ-Ν.

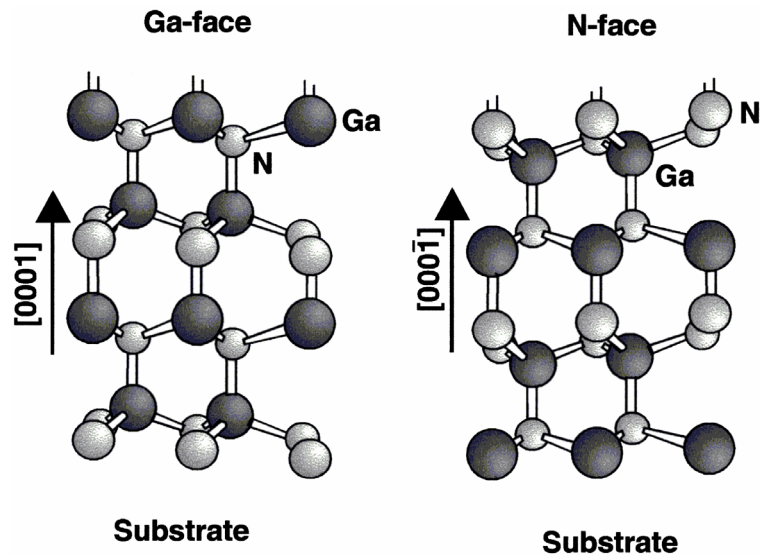
\*Το M αναφέρεται στο μέταλλο και το N στο άζωτο

Ο συνήθης άξονας επιταξιακής ανάπτυξης των νιτρίδιων είναι ο c-άξονας, ο οποίος συμπίπτει με τις  $\langle 0001 \rangle$  διευθύνσεις. Λόγω της έλλειψης κέντρου συμμετρίας στις εξαγωνικές δομές βουρτζίτη, εμφανίζεται πολικότητα<sup>4, 5</sup> (μακροσκοπικά) κατά μήκος του c-άξονα. Η έλλειψη συμμετρίας που χαρακτηρίζει τη δομή, αντικατοπτρίζεται στη μη ισοδυναμία των δεσμών ΙΙΙ-N κατά τις κατευθύνσεις  $[0001]$  και  $[000-1]$ .

Όταν λοιπόν αναπτύσσεται επιταξιακά ένας κρύσταλλος ΙΙΙ-N πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα, οι δεσμοί κατά μήκος του c-άξονα μπορεί να έχουν δύο διαφορετικούς προσανατολισμούς: από άτομο της ομάδας ΙΙΙ (Ga, Al ή In) σε άζωτο ή το αντίστροφο.

Συγκεκριμένα, κατά την  $[0001]$  κατεύθυνση οι δεσμοί ξεκινούν από άτομο της

ομάδας ΙΙΙ και καταλήγουν στο άτομο του αζώτου και το ακριβώς αντίστροφο συμβαίνει στην  $[000-1]$  κατεύθυνση. Λόγω, ακριβώς, της έλλειψης συμμετρίας της εξαγωνικής δομής βουρτζίτη, οι κρύσταλλοι με τους δύο δυνατούς προσανατολισμούς των ατόμων κατά μήκος του c-άξονα, δεν είναι ισοδύναμοι. Συγκεκριμένα, σε έναν κρύσταλλο GaN, λέμε ότι έχει πολικότητα (polarity) μετώπου Ga αν οι δεσμοί ξεκινούν από άτομα Ga και καταλήγουν σε άτομα N, ενώ πολικότητα μετώπου N αν συμβαίνει το αντίστροφο. Στο σχ. 2.3 φαίνονται οι δύο δυνατοί προσανατολισμοί των δεσμών Ga και N, όπου φαίνεται και η μη ισοδυναμία των δύο πλεγμάτων λόγω της έλλειψης συμμετρίας. Κατά σύμβαση η κατεύθυνση  $[0001]$  ορίζεται από ένα διάνυσμα που έχει αρχή το άτομο ΙΙΙ και τέλος το άτομο N (σχ. 2.3). Έτσι ένας κρύσταλλος GaN μετώπου Ga έχει πολικότητα  $[0001]$ , ενώ μετώπου N έχει πολικότητα  $[000-1]$ . Ένας κρύσταλλος GaN μετώπου Ga θα αναπτύσσεται κατά την  $[0001]$  διεύθυνση ενώ ένας κρύσταλλος GaN μετώπου N κατά την  $[000-1]$ . Κατά συνέπεια τα μέτωπα  $(0001)$  και  $(000-1)$  έχουν πολικότητα (αντίθετου προσήμου) και δεν είναι ισοδύναμα, καθώς διαφέρουν στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Πειραματικά, οι κρύσταλλοι GaN μετώπου ή



**Σχήμα 2.3** Τα δύο διαφορετικά μέτωπα πολικότητας σε έναν κρύσταλλο GaN.

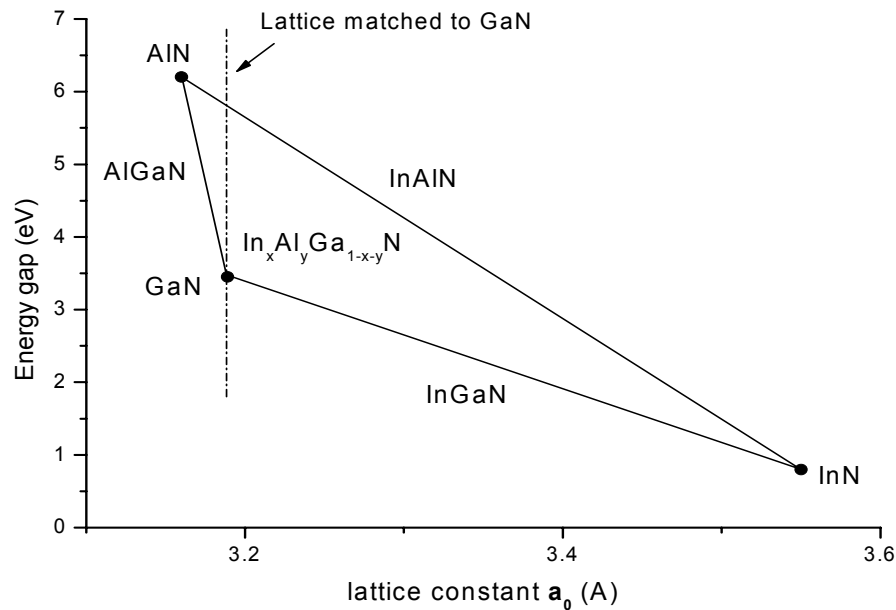
πολικότητας Ga, έχουν λιγότερο τραχείς επιφάνειες και είναι χημικά αδρανείς, σε αντίθεση με τους κρυστάλλους μετώπου N που εμφανίζουν τραχείς επιφάνειες και αντιδρούν με διαλύματα βάσεων (NaOH, KOH)<sup>6, 7</sup>. Αυτό το γεγονός καθιστά δυνατή την ταυτοποίηση των Νιτρίδιων διαφορετικής πολικότητας, αφού (τουλάχιστον παλαιότερα) δεν ήταν δυνατό να γνωρίζουμε εκ των προτέρων την πολικότητα του κρυστάλλου.

## 2. 2 Τριμερή και Τετραμερή κράματα Νιτρίδιων

### 2. 2. 1 Τριμερή κράματα $Al_xGa_{1-x}N$ , $In_xGa_{1-x}N$

Οι σύνθετοι ημιαγωγοί, όπως είναι και τα ΙΙΙ-Ν, κατασκευάζονται στα εργαστήρια με κάποια μέθοδο επιταξίας. Τα διμερή GaN, AlN, InN έχουν συγκεκριμένο ενεργειακό χάσμα (3.4 eV, 6.2 eV, 0.8 eV αντίστοιχα) και πλεγματική σταθερά, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.4. Στο σχήμα αυτό, φαίνεται διαγραμματικά η εξάρτηση της πλεγματικής σταθεράς με το ενεργειακό χάσμα για τα ΙΙΙ-Νιτρίδια. Το πρώτο που παρατηρούμε από αυτό το διάγραμμα είναι η μεγάλη διαφορά στο ενεργειακό χάσμα και στην πλεγματική σταθερά μεταξύ του AlN και InN. Τα διμερή βρίσκονται στις κορυφές του “τριγώνου”, ενώ στις “πλευρές” αυτού βρίσκονται τα τριμερή AlGaN, InGaN και InAlN. Υπάρχει, λοιπόν, η δυνατότητα να μεταβάλλονται ή να αλλάζουν κάποιες ιδιότητες των υλικών αυτών με το να μεταβάλλεται η σύστασή τους, αναμιγνύοντας δύο ή περισσότερα άτομα της ομάδας ΙΙΙ ( Ga, Al, In ) κατά τη διαδικασία της επιταξιακής ανάπτυξης, ώστε να σχηματίζονται τριμερή κράματα νιτρίδιων. Μπορούμε έτσι να πάρουμε υλικά που έχουν ένα εύρος τιμών ενεργειακού χάσματος και πλεγματικής σταθεράς. Τα πιο διαδεδομένα τριμερή κράματα νιτρίδιων είναι τα  $Al_xGa_{1-x}N$  και  $In_xGa_{1-x}N$ .

Όπως σε όλα τα τριμερή κράματα ημιαγωγών ΙΙΙ-V έτσι και στα τριμερή κράματα των νιτρίδιων ισχύουν οι ίδιες αρχές όσον αφορά το σχηματισμό του πλέγματος, την τιμή της πλεγματικής σταθεράς και το ενεργειακό χάσμα. Ένα τριμερές κράμα  $A_xB_{1-x}C$  εν γένει θα έχει την ίδια κρυσταλική δομή με τα διμερή AC και BC, με την προϋπόθεση βέβαια ότι και μεταξύ τους τα διμερή έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή. Έτσι τα τριμερή  $Al_xGa_{1-x}N$  και  $In_xGa_{1-x}N$  έχουν επίσης εξαγωνική δομή βουρτζίτη, αφού όλα τα διμερή νιτρίδια που θα μας



**Σχήμα 2.4** Διάγραμμα ενεργειακού χάσματος με πλεγματική σταθερά για νιτρίδια εξαγωνικής δομής βουρτζίτη. Στις κορυφές του “τριγώνου” φαίνονται οι διμερείς ενώσεις, στις πλευρές τα τριμερή και στο εσωτερικό του τα τετραμερή κράματα νιτρίδιων.

απασχολήσουν (GaN, AlN και InN) έχουν αυτή τη δομή. Η πλεγματική τους σταθερά  $a$  δίνεται από το νόμο του Vegard, ο οποίος ουσιαστικά είναι ένας στατιστικός μέσος όρος. Για το ενεργειακό τους χάσμα θα ίσχυε ο ίδιος νόμος, αν δεν υπήρχε και ένας μη γραμμικός όρος στην εξάρτηση του  $E_g$  με τη σύσταση  $x$  του Al. Για την περίπτωση λοιπόν του  $Al_xGa_{1-x}N$ , με  $0 \leq x \leq 1$ , έχουμε<sup>8</sup>:

$$a(Al_xGa_{1-x}N) = x a_{AlN} + (1 - x) a_{GaN}$$

$$E_g(Al_xGa_{1-x}N) = x E_{g, AlN} + (1 - x) E_{g, GaN} - b x (1 - x)$$

όπου η παράμετρος  $b$  (bowing parameter) χαρακτηρίζει την απόκλιση από τη γραμμική σχέση που δίνει ο νόμος του Vegard και η τιμή του για τριμερές κράμα AlGaIn είναι:  $b \approx 1.0$  eV. Οι αντίστοιχες ποσότητες για ένα τριμερές  $In_xGa_{1-x}N$  είναι:

$$a(In_xGa_{1-x}N) = x a_{InN} + (1 - x) a_{GaN}$$

$$E_g(In_xGa_{1-x}N) = x E_{g, InN} + (1 - x) E_{g, GaN} - b x (1 - x)$$

όπου ο παράγοντας απόκλισης από τη γραμμικότητα είναι μεγαλύτερος απ'ότι στην περίπτωση του AlGaN και κυμαίνεται από 3. 0 έως 5. 0 eV για συγκεντρώσεις In γύρω στο 10%<sup>9</sup>.

AlGaN μπορεί να κατασκευαστεί για όλες τις συγκεντρώσεις του Al, από 0-100%<sup>10</sup>. Η επιταξιακή ανάπτυξη του AlGaN είναι ευκολότερη απ'ότι του InGaN, λόγω της μικρής διαφοράς της πλεγματικής σταθεράς μεταξύ GaN και AlN, του παρόμοιου μεγέθους των ατόμων Ga και Al και της χημικής αντιδραστικότητας του Αλουμινίου με το Άζωτο<sup>5</sup>. Έτσι το Ga και το Al παρουσιάζουν καλύτερη αναμιξιμότητα απ'ότι το In με το Ga και το In με το Al. Από το σχήμα 2.4, μπορεί να συνάγει κανείς, ότι το InN έχει πιο ασθενείς δεσμούς από τα άλλα διμερή και έτσι η θερμοκρασία κατά την ανάπτυξή του είναι αρκετά χαμηλότερη απ'ότι στην περίπτωση των GaN και AlN. Αυτό αποτελεί έναν επιπλέον παράγοντα δυσκολίας, ειδικά κατά το σχηματισμό ετεροδομών, όπως θα δούμε και παρακάτω. Για το InAlN η πειραματική δουλειά που υπάρχει είναι περιορισμένη, ενώ η επιταξιακή ανάπτυξή του βρίσκεται υπό διερεύνηση. Γενικώς η συμμετοχή του In στο σχηματισμό κράματος είναι πιο περίπλοκη απ'ότι του Al και συχνά οδηγεί σε μη ανάμιξη και σχηματισμό συσσωματωμάτων In (In clustering) ή περιοχές με διαφορετική συγκέντρωση In (phase separation) μέσα στον κρύσταλλο επηρεάζοντας αρνητικά την ποιότητα του κρυστάλλου.

### 2. 2. 2 Τα τετραμερή $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$

Είδαμε στο σχήμα 2.4 την εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος των νιτρίδιων με την πλεγματική σταθερά  $a$ , τόσο για τις διμερείς ενώσεις, όσο και για τα τριμερή κράματα. Είδαμε ακόμη ότι, σ' αυτό το διάγραμμα, οι διμερείς ενώσεις παριστάνονται με σημεία, ενώ τα τριμερή κράματα με καμπύλες που ενώνουν αυτά τα σημεία, ανάλογα σε ποιο κράμα αναφερόμαστε. Έτσι στο σχηματισμό ενός τριμερούς υπάρχει ένας βαθμός ελευθερίας, το οποίο συνεπάγεται ότι με καθορισμένη σύσταση ή ποσοστό των ατόμων της ομάδας ΙΙΙ, το κράμα θα έχει συγκεκριμένη τιμή πλεγματικής σταθεράς και ενεργειακού χάσματος. Επιπλέον αυτά τα δύο μεγέθη δεν μεταβάλλονται ανεξάρτητα, αλλά ακολουθούν μια συγκεκριμένη σχέση (πρακτικά η εξίσωση της καμπύλης που παριστάνει το τριμερές κράμα στο σχήμα 2.4). Τα τετραμερή κράματα νιτρίδιων παριστάνονται από την επιφάνεια που περικλείεται από τις τρεις καμπύλες που παριστάνουν τα τριμερή, δηλαδή από το εσωτερικό του “τριγώνου” στο ίδιο σχήμα. Επειδή η σχέση ενεργειακού χάσματος-πλεγματικής

σταθεράς για τα τετραμερή κράματα απεικονίζεται με επιφάνεια, οι βαθμοί ελευθερίας είναι τώρα δύο. Είναι έτσι δυνατό να μεταβάλλονται ανεξάρτητα μεταξύ τους το ενεργειακό χάσμα και η πλεγματική σταθερά του τετραμερούς κράματος. Για τα δύο αυτά μεγέθη, ισχύει κατ'αντιστοιχία με τα τριμερή:

$$a(\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}) = x a_{\text{InN}} + y a_{\text{AlN}} + (1 - x - y) a_{\text{GaN}}$$

$$E_g(\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}) = x E_g \text{InN} + y E_g \text{AlN} + (1 - x - y) E_g \text{GaN} - b_{\text{In}} x (1 - x) - b_{\text{Al}} y (1 - y)$$

όπου οι συντελεστές μη γραμμικότητας είναι :  $b_{\text{Al}} \approx 1.0 \text{ eV}$  όπως και στο τριμερές  $\text{AlGaN}$ , ενώ για το  $b_{\text{In}}$  οι ερευνητικές ομάδες που ερευνούν το υλικό αυτό ανά τον κόσμο δεν έχουν καταλήξει σε μια καθορισμένη τιμή, αφού το υλικό είναι νέο και είναι ακόμα υπό διερεύνηση. Μέρος της πειραματικής ανάλυσης που θα ακολουθήσει στην παρούσα εργασία πραγματεύεται με την εξαγωγή αυτής της τιμής.

Τα τετραμερή κράματα νιτρίδιων αποτελούνται από τρία άτομα της ομάδας ΙΙΙ του περιοδικού πίνακα (Ga, Al και In), οπότε από άποψη ανάπτυξης, ποιότητας και ομοιογένειας του υλικού ισχύουν, σε γενικές γραμμές, οι παρατηρήσεις της προηγούμενης υποπαραγράφου για τα επιμέρους τριμερή κράματα. Η περιορισμένη αναμιξιμότητα του In είναι ο βασικός περιοριστικός παράγοντας στην κατασκευή επιταξιακών υμενίων, υψηλής συγκέντρωσης σε In, με υψηλή κρυσταλλική ποιότητα και ομοιογένεια (χωρίς την ύπαρξη συσσωματωμάτων In ή περιοχές με διαφορετική σύσταση). Η παράμετρος που είναι καθοριστική γι'αυτό είναι η θερμοκρασία. Εξαιτίας της μικρής ενέργειας του δεσμού In-N (σε σχέση με τα άλλα διμερή νιτρίδια) και της χαμηλής θερμοκρασίας εξάχνωσης του In, η θερμοκρασία κατά την επιταξιακή ανάπτυξη του υλικού πρέπει να είναι σχετικά χαμηλή, ώστε να αποφεύγεται το σπάσιμο των δεσμών In-N ή/και η εξάχνωση του In. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τις υψηλότερες απαιτούμενες θερμοκρασίες για την ανάπτυξη GaN και AlGaN, το οποίο σημαίνει ότι πρέπει να βρεθεί ένα “παράθυρο” θερμοκρασιών για την ανάπτυξη του τετραμερούς κράματος<sup>11</sup>. Το υλικό γενικά, όπως ο τρόπος και οι συνθήκες ανάπτυξης του βρίσκονται υπό διερεύνηση.

Είδαμε παραπάνω ότι στα τετραμερή κράματα νιτρίδιων μπορεί να μεταβάλλονται ανεξάρτητα η πλεγματική σταθερά και το ενεργειακό χάσμα. Αυτό το γεγονός αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο στα χέρια των επιστημόνων και των ειδικών για το σχεδιασμό ηλεκτρονικών διατάξεων όπως θα δούμε και στο τέλος του παρόντος κεφαλαίου.

### 2. 3 Ανάπτυξη Κβαντικών Ετεροδομών Νιτριδίων

Οι σύνθετοι ΙΙΙ-V ημιαγωγοί (όπως και τα νιτρίδια) κατασκευάζονται στο εργαστήριο με κάποια μέθοδο επιταξίας. Μια απ' τις πιο γνωστές είναι η τεχνική επιταξίας με μοριακές δέσμες (MBE, Molecular Beam Epitaxy) και είναι αυτή που θα μας απασχολήσει περισσότερο, αφού τα δείγματά μας κατασκευάστηκαν με αυτή την τεχνική. Περιληπτικά να πούμε για τη μέθοδο MBE ότι, ο κρύσταλλος σχηματίζεται πάνω σ' ένα υπόστρωμα, το οποίο είναι τοποθετημένο σ' ένα θάλαμο με υψηλό κενό (τάξης  $10^{-11}$  torr), ενώ υπάρχει η δυνατότητα θέρμανσης του υποστρώματος πάνω στο οποίο αναπτύσσεται ο κρύσταλλος. Τα συστατικά στοιχεία (Ga, Al, In και N) σχηματίζουν μοριακές δέσμες και προσπίπτουν πάνω στο υπόστρωμα, οπότε επιλέγοντας τις κατάλληλες συνθήκες μέσα στο θάλαμο σχηματίζεται ο κρύσταλλος (αναλυτικότερη περιγραφή της μεθόδου θα γίνει στο επόμενο κεφάλαιο όπου θα παρουσιάσουμε τα δείγματά μας). Η χημική σύσταση του κρυστάλλου, καθορίζεται από το πόσες και ποιές δέσμες μορίων προσπίπτουν κάθε στιγμή πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, αφού έχουν επιλεγεί και οι κατάλληλες συνθήκες που θα ευνοήσουν την κινητική της ανάπτυξης του κάθε υλικού. Ο ρυθμός ανάπτυξης του κρυστάλλου είναι της τάξης του ενός ατομικού στρώματος το δευτερόλεπτο, οπότε υπάρχει η δυνατότητα, ελέγχοντας τις μοριακές δέσμες που προσπίπτουν πάνω στο δείγμα, να αλλάξει η χημική σύσταση του κρυστάλλου κατά τη διεύθυνση της ανάπτυξης με ακρίβεια ατομικού επιπέδου ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ). Αυτό επιτρέπει το σχηματισμό ετεροδομών, με τις επαφές μεταξύ των διαφορετικών ημιαγωγών να είναι ιδιαίτερα απότομες.

Όταν λέμε ετεροδομή εννοούμε την επαφή μεταξύ δύο ημιαγωγών με διαφορετικό ενεργειακό χάσμα. Η δυνατότητα ρύθμισης της χημικής σύστασης του κρυστάλλου και σχηματισμού απότομων επαφών, που προσφέρουν οι μέθοδοι ετεροεπιταξίας, επιτρέπει τον σχηματισμό, αφενός αλληλουχίας ετεροδομών όπου έχουμε εναλλαγή δύο ή περισσότερων στρωμάτων διαφορετικών ημιαγωγών και αφετέρου την εμφάνιση κβαντικών φαινομένων σε κάποια στρώματα όταν το πάχος τους γίνει αρκετά μικρό ( $< 180 \text{ \AA}$ ). Μπορούμε δηλαδή να σχηματίσουμε μια δομή, όπου ένα ημιαγωγικό στρώμα συγκεκριμένου ενεργειακού χάσματος θα βρίσκεται ανάμεσα σε δύο στρώματα με μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα και έτσι σχηματίζεται ένα κβαντικό πηγάδι. Οι δομές με κβαντικά πηγάδια είναι ιδανικές για οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, αφού το διακριτό των ηλεκτρονικών καταστάσεων στα κβαντικά πηγάδια και οι κανόνες επιλογής για τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις δίνουν πολύ στενά φάσματα εκπομπής. Προκειμένου για δράση λέιζερ, το οπτικό κέρδος, για τον ίδιο αριθμό

διεγερμένων φορέων, είναι πολύ μεγαλύτερο αν η ενεργός περιοχή του λέιζερ αποτελείται από κβαντικά πηγάδια (Κ.Π.). Ο αριθμός των Κ.Π. στην ενεργό περιοχή ενός λέιζερ, καθώς και άλλα θέματα σχεδιασμού μιας δομής λέιζερ θα συζητηθούν στο κεφάλαιο 4.

Στο σχήμα 2.4 της προηγούμενης παραγράφου είδαμε ότι όλα τα τριμερή κράματα  $Al_xGa_{1-x}N$  έχουν μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα απ'ότι το GaN, ενώ όλα τα τριμερή  $In_xGa_{1-x}N$  έχουν χάσμα μικρότερο απ'ότι το GaN. Μία αλληλουχία, λόγου χάρη, στρωμάτων GaN/AlGaN θα σχηματίσει δομή με τα στρώματα GaN να αποτελούν τα κβαντικά πηγάδια και τα στρώματα AlGaN τα φράγματα δυναμικού. Αντίστοιχες κβαντικές ετεροδομές μπορούν να σχηματιστούν με κατάλληλους συνδυασμούς διμερών, τριμερών και τετραμερών ενώσεων νιτρίδιων, ανάλογα με την εφαρμογή.

## 2. 4 Πλεγματική διαφορά και ελαστική παραμόρφωση πλέγματος

Επειδή η μέθοδος επιταξίας με μοριακές δέσμες είναι αργή, μπορούν να σχηματιστούν ιδιαίτερα απότομες επαφές με καλά ορισμένες (σε ατομική κλίμακα) διεπιφάνειες μεταξύ των δύο στρωμάτων. Η ετεροεπιταξία λοιπόν, αποτελεί τη διαδικασία ανάπτυξης ενός στρώματος ημιαγωγού (επίστρωμα) πάνω σ'ένα ήδη υπάρχον, το οποίο παίζει το ρόλο του υποστρώματος. Συνήθως η κρυσταλλική δομή του επιστρώματος θα είναι η ίδια με του υποστρώματος, αλλά τα δύο υλικά εν γένει, έχουν διαφορετικές πλεγματικές σταθερές, τόσο σε διεύθυνση παράλληλη με την διεπιφάνεια (in-plane lattice constant), όσο και σε διεύθυνση κάθετη μ'αυτήν (δηλαδή στην διεύθυνση ανάπτυξης του κρυστάλλου). Αυτό, έχει σαν επακόλουθο, την εμφάνιση ελαστικής τάσης παραμόρφωσης (stress), η οποία αναγκάζει τα δύο κρυσταλλικά πλέγματα να ταιριάξουν, κατά τη διεύθυνση της διεπιφάνειας. Αν το πάχος του επιστρώματος είναι πολύ μικρότερο απ'αυτό του υποστρώματος, η ελαστική τάση θα εμφανιστεί μόνο στο επίστρωμα και θα τείνει να εξομοιώσει την πλεγματική του σταθερά, σε διεύθυνση παράλληλη με τη διεπιφάνεια, με αυτή του υποστρώματος. Ανάλογα με το αν η πλεγματική σταθερά του επιστρώματος είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη απ'αυτή του υποστρώματος η τάση θα είναι συμπιεστική (compressive strain) ή εκτατική (tensile strain). Ομοίως θα μεταβληθεί και η πλεγματική σταθερά σε κάθετη διεύθυνση με τη διεπιφάνεια, λόγω του φαινομένου Poisson. Έτσι αν η τάση παραμόρφωσης είναι συμπιεστική, η κάθετη πλεγματική σταθερά θα μεγαλώσει και το αντίθετο θα συμβεί αν η τάση παραμόρφωσης είναι εκτατική. Αν η πλεγματική σταθερά, στην παράλληλη με τη διεπιφάνεια διεύθυνση, παραμένει η ίδια σ'όλο τον όγκο του υλικού, τότε ο κρύσταλλος λέγεται ψευδομορφικός.



Η ύπαρξη της ελαστικής τάσης παραμόρφωσης, σε ένα επίστρωμα με διαφορετικές πλεγματικές σταθερές απ'ότι το υπόστρωμα, αποθηκεύει ενέργεια στον ψευδομορφικό κρύσταλλο, η οποία ενέργεια αυξάνεται γραμμικά με το πάχος του επιστρώματος<sup>12</sup>. Όταν το πάχος ξεπεράσει κάποια κρίσιμη τιμή (κρίσιμο πάχος) η ενέργεια αυτή γίνεται πολύ μεγάλη και τότε συμφέρει ενεργειακά τον κρύσταλλο να σχηματίσει εξαρμώσεις (ατέλειες) πλέγματος, οι οποίες ξεκινούν από αυτό το κρίσιμο πάχος διαδιδόμενες στον κρύσταλλο. Το κρίσιμο πάχος εξαρτάται από την πλεγματική διαφορά, το υλικό του επιστρώματος και το είδος των ατελειών που θα σχηματιστούν. Σε αρκετές περιπτώσεις οι εξαρμώσεις σταματούν να διαδίδονται μετά από κάποιο πάχος και ο κρύσταλλος από κει και πάνω αναπτύσσεται χωρίς την ύπαρξη ελαστικής παραμόρφωσης, χωρίς ατέλειες και με πλεγματικές σταθερές αυτές που θα είχε ο κρύσταλλος στην ισορροπία (bulk). Το μακροσκοπικό πεδίο πόλωσης που αναπτύσσεται στη διεύθυνση της ανάπτυξης λόγω πλεγματικής διαφοράς, στο κάθετο μ'αυτή επίπεδο, λέγεται πιεζοηλεκτρικό και θα αναπτυχθεί εκτενέστερα στην επόμενη παράγραφο.

## 2.5 Πεδία Πόλωσης

Όταν σε έναν κρύσταλλο υπάρχουν δύο ή περισσότερα πεδία πόλωσης, το ολικό πεδίο θα ισούται με το διανυσματικό άθροισμα των επιμέρους:

$$\vec{P}_{tot} = \Sigma \vec{P}_i$$

Όπως θα δούμε παρακάτω, οι κρύσταλλοι δομής βουρτζίτη εμφανίζουν πεδίο αυθόρμητης πόλωσης πάνω στον c-άξονα. Σ'αυτό το πεδίο έρχεται να προστεθεί και το πιεζοηλεκτρικό, στην περίπτωση που έχουμε ετεροεπιταξία ημιαγωγικού υμενίου πάνω σ'ένα υπόστρωμα. Οπότε το ολικό πεδίο πόλωσης σ'έναν ψευδομορφικό κρύσταλλο ΙΙΙ-N θα είναι:

$$\vec{P} = \vec{P}^{SP} + \vec{P}^{PE}$$

όπου οι δείκτες SP και PE αναφέρονται στην αυθόρμητη (spontaneous) και πιεζοηλεκτρική (piezoelectric) πόλωση. Παρακάτω θα δούμε την κάθε συνιστώσα πιο αναλυτικά.

### 2. 5. 1 Πιεζοηλεκτρικό πεδίο πόλωσης

Σε ένα επιταξιακό στρώμα, που αναπτύχθηκε ψευδομορφικά, το πιεζοηλεκτρικό πεδίο πόλωσης μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση:

$$\vec{P}^{PE} = \vec{e} \cdot \vec{\varepsilon} \quad (2.5.1.1)$$

όπου  $\vec{e}$  είναι ο τανυστής με τις πιεζοηλεκτρικές σταθερές του υλικού του στρώματος και  $\vec{\varepsilon}$  το διάνυσμα της ελαστικής παραμόρφωσης. Τα ΙΙΙ-Ν αναπτύσσονται συν[ηθως, κατά μήκος του c-άξονα (διεύθυνση [0001] ή [000-1] για υλικά μετώπου Ga ή N αντίστοιχα), οπότε η διεύθυνση του πιεζοηλεκτρικού πεδίου θα είναι επίσης πάνω σ' αυτόν τον άξονα. Η φορά του εξαρτάται από την πολικότητα του μετώπου ανάπτυξης (βλ. Παράγραφο 2.1) και από το αν η ελαστική παραμόρφωση είναι εκτατική ή συμπιεστική<sup>2, 4, 13</sup>. Για εξαγωνική δομή βουρτζίτη ο πιεζοηλεκτρικός τανυστής έχει τρεις ανεξάρτητες συνιστώσες και έτσι η παραπάνω σχέση μετετρέπεται στην απλούστερη:

$$\vec{P}^{PE} = e_{33} \cdot \varepsilon_z + e_{31} \cdot (\varepsilon_x + \varepsilon_y) \quad (2.5.1.2)$$

όπου  $e_{33}$ ,  $e_{31}$  είναι οι πιεζοηλεκτρικοί συντελεστές και τα  $\varepsilon_{x,y,z}$  οι σχετικές ελαστικές παραμορφώσεις του πλέγματος. Οι διευθύνσεις x, y βρίσκονται στο παράλληλο επίπεδο της διεπιφάνειας ενώ η διεύθυνση z συμπίπτει με αυτή της ανάπτυξης. Η ελαστική παραμόρφωση (strain) θεωρείται ισοτροπική για τις διευθύνσεις που είναι κάθετες στον c-άξονα (διεύθυνση z), με αποτέλεσμα  $\varepsilon_x = \varepsilon_y$ . Η  $\varepsilon_z$  είναι η ελαστική παραμόρφωση του πλέγματος κατά μήκος του c-άξονα. Αν  $\alpha_0$ ,  $c_0$  είναι οι πλεγματικές σταθερές του εξαγωνικού πλέγματος του στρώματος στην ισορροπία, όπως αυτές ορίστηκαν στην παράγραφο 2.1, και  $\alpha$ ,  $c$  όταν αυτό είναι ψευδομορφικό, έχουμε για τις ελαστικές παραμορφώσεις:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_{xy} = \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_0} \quad , \quad \varepsilon_z = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (2.5.1.3)$$

Οι παραπάνω ποσότητες εκφράζουν ποσοστικά πόσο συμπιέστηκαν ή επιμηκύνθηκαν οι πλεγματικές σταθερές του επιστρώματος ώστε να έχουμε ψευδομορφική επιταξιακή ανάπτυξη. Ο τρίτος ανεξάρτητος πιεζοηλεκτρικός συντελεστής είναι ο  $e_{15}$ , ο οποίος

σχετίζεται με διατμητική τάση (shear strain) και δεν θα μας απασχολήσει στην παρούσα εργασία. Η σχέση που συνδέει τα  $\varepsilon_{xy}$  με το  $\varepsilon_z$  είναι:

$$\frac{c - c_0}{c_0} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \cdot \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_0} \quad (2.5.1.4)$$

όπου  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  ελαστικές σταθερές και  $C_{13}/C_{33}$  είναι το κλάσμα του Poisson. Η τελευταία σχέση εκφράζει και ποσοτικά το γεγονός ότι, αν η ελαστική τάση παραμόρφωσης, στο παράλληλο επίπεδο με τη διεπιφάνεια, είναι συμπιεστική (εκτατική), αυτό θα προκαλέσει μια εκτατική (συμπιεστική) παραμόρφωση της πλεγματικής σταθεράς σε κάθετη διεύθυνση μ' αυτό το επίπεδο. Αυτό είναι αντίστοιχο με την περίπτωση ενός συμπαγούς, ομογενούς και ισοτροπικού σώματος, και εκφράζει κατά κάποιο τρόπο την διατήρηση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας του πλέγματος. Με χρήση των σχέσεων (2.5.1.2), (2.5.1.3), (2.5.1.4) και έχοντας υπόψιν ότι η διεύθυνση του πιεζοηλεκτρικού πεδίου είναι πάνω στον c-άξονα, η πιεζοηλεκτρική πόλωση γίνεται:

$$P^{PE} = 2 \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_0} \cdot \left( e_{31} - e_{33} \cdot \frac{C_{13}}{C_{33}} \right) \quad (2.5.1.5)$$

Προκειμένου για την πιεζοηλεκτρική πόλωση ενός τριμερούς κράματος νιτρίδιων, έστω ένα κράμα  $Al_xGa_{1-x}N$ , το οποίο αναπτύσσεται ψευδομορφικά και θεωρώντας ότι οι πιεζοηλεκτρικές του ιδιότητες θα είναι γραμμικός συνδυασμός των αντίστοιχων των διμερών ενώσεων (δηλαδή ότι ισχύει ο νόμος του Vegard), θα έχουμε για το πεδίο πόλωσης<sup>4, 1</sup>:

$$\vec{P}^{PE}(Al_xGa_{1-x}N) = [x \cdot \vec{e}_{AlN} + (1-x) \cdot \vec{e}_{GaN}] \cdot \vec{\varepsilon}(x) \quad (2.5.1.6)$$

όπου  $\vec{e}$  ο πιεζοηλεκτρικός τελεστής για το κάθε διμερές και  $\vec{\varepsilon}(x)$  το διάνυσμα της ελαστικής παραμόρφωσης, το μέτρο και η φορά του οποίου εξαρτώνται από την σύσταση του τριμερούς κράματος, μέσω της εξάρτησης της πλεγματικής σταθεράς του κράματος από το ποσοστό Al που περιέχει. Η παραπάνω έκφραση περιέχει όρους του x πρώτης και δεύτερης τάξης, ενώ παρόμοια σχέση μπορεί να εφαρμοστεί και για τα τετραμερή κράματα νιτρίδιων. Βέβαια η τελευταία σχέση είναι εμπειρική και κατά βάση προσεγγιστική (θεωρούμε ότι ο νόμος του Vegard έχει ισχύ). Όμως, έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι, μπορεί να δώσει μια ποιοτική

περιγραφή της πιεζοηλεκτρικής συμπεριφοράς ενός κράματος, καθώς και το μέγεθος του πιεζοηλεκτρικού πεδίου<sup>14</sup>.

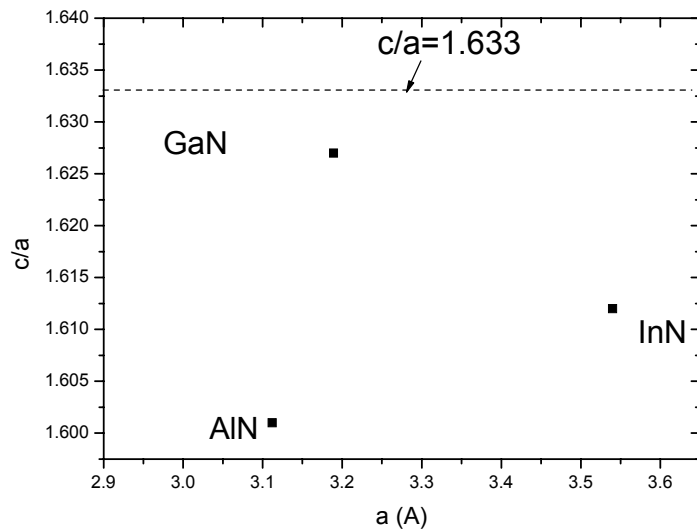
### 2.5.2 Αυθόρμητο πεδίο πόλωσης

Τα ΙΙΙ-Ν, παρόλο που ανήκουν στην οικογένεια των σύνθετων ΙΙΙ-Ν ημιαγωγών, κρυσταλλώνονται στην εξαγωνική δομή βουρτζίτη. Από αυτό το γεγονός προκύπτουν ιδιότητες που τα διαφοροποιούν αρκετά από τους άλλους ΙΙΙ-Ν ημιαγωγούς (GaAs, InP κ.α.), κυρίως όσον αφορά τα πεδία πόλωσης που παρουσιάζουν. Υπό την πλήρη απουσία τάσεων ελαστικής παραμόρφωσης, τα νιτρίδια εξακολουθούν να εμφανίζουν μακροσκοπικό πεδίο πόλωσης κατά μήκος του *c*-άξονα. Αυτή η πόλωση ονομάζεται αυθόρμητη ή πυροηλεκτρική (σε συσχέτιση με την αλλαγή του πεδίου με μεταβολή της θερμοκρασίας) και είναι απόρρεια της εξαγωνικής δομής βουρτζίτη, η οποία θεωρείται ότι είναι η δομή με την υψηλότερη συμμετρία ταυτόχρονα με την ύπαρξη αυθόρμητου πεδίου πόλωσης<sup>2, 4, 5, 14</sup>. Συστηματικότερη και εις βάθος θεωρητική μελέτη της δομής βουρτζίτη<sup>2, 14</sup> έδειξε ότι, ακόμα και η ιδανική δομή χαρακτηρίζεται από ένα μη μηδενικό, μακροσκοπικό πεδίο αυθόρμητης πόλωσης, το οποίο έχει τις ρίζες του στη συμμετρία της συγκεκριμένης δομής. Είδαμε στην παράγραφο 2.1 ότι, η ιδανική δομή βουρτζίτη χαρακτηρίζεται από τιμές  $c/a = 1.633$  και  $u (\equiv b/c) = 0.375$ . Όσο οι τιμές αυτές ( $c/a$ ,  $u$ ) για έναν κρύσταλλο απέχουν από αυτές της ιδανικής, τόσο πιο μεγάλο αναμένεται να είναι και το πεδίο της αυθόρμητης πόλωσης. Η πόλωση αυτή έχει συγκεκριμένη τιμή (σταθερή) για έναν συγκεκριμένο κρύσταλλο, η διεύθυνσή της είναι πάνω στον *c*-άξονα και η φορά της εξαρτάται από την πολικότητα του νιτρίδιου. Για υλικό μετώπου Ga είναι ομόρροπη με το διάνυσμα [000-1], όπως αυτό ορίστηκε στην παράγραφο 2.1.

Στο σχήμα 2.5 φαίνεται το κλάσμα  $c/a$  για τα τρία διμερή νιτρίδια καθώς και η τιμή για την ιδανική δομή βουρτζίτη. Βλέπουμε ότι η παράμετρος  $c/a$  είναι μικρότερη της ιδανικής και για τα τρία διμερή, με την απόκλιση από την ιδανικότητα να μεγαλώνει όσο πάμε απ' το GaN στο InN και τέλος στο AlN. Σύμφωνα με τα παραπάνω αναμένουμε η αυθόρμητη πόλωση να μεγαλώνει όσο πάμε απ' το GaN στο InN και στο AlN. Στον πίνακα 2.2 φαίνονται οι αυθόρμητες πολώσεις για τα τρία διμερή νιτρίδια, καθώς και οι πιεζοηλεκτρικοί συντελεστές τους. Οι τιμές για τα αυθόρμητα πεδία πόλωσης έχουν προκύψει από θεωρητικούς υπολογισμούς. Εκεί φαίνεται καθαρά, ότι το αυθόρμητο πεδίο πόλωσης

αυξάνεται όσο πάμε απ' το GaN στο InN και στο AlN, το οποίο επαληθεύει τα παραπάνω για απόκλιση από τις ιδανικές τιμές των δομικών παραμέτρων  $c/a$  και  $u$ .

Οι αρνητικές τιμές της αυθόρμητης πόλωσης δείχνουν ότι το διάνυσμα της αυθόρμητης πόλωσης είναι αντίρροπο με τη διεύθυνση ανάπτυξης (γι' αυτό σε έναν κρύσταλλο μετώπου Ga η αυθόρμητη πόλωση είναι ομόρροπη με το διάνυσμα  $[000-1]$ ).



**Σχήμα 2.5** Η δομική παράμετρος  $c/a$ , για τις τρεις διμερείς ενώσεις νιτρίδιων, σε συνάρτηση με την πλεγματική σταθερά  $a$ . Φαίνεται και η τιμή για την ιδανική τιμή βουρτζίτη.

	GaN	InN	AlN
$P^{SP}$ ( $C m^{-2}$ )	-0.029	-0.032	-0.081
$e_{33}$ ( $C m^{-2}$ )	0.73	0.97	1.46
$e_{31}$ ( $C m^{-2}$ )	-0.49	-0.57	-0.60

**Πίνακας 2.2** Τιμές αυθόρμητου πεδίου πόλωσης για τα τρία διμερή νιτρίδια, καθώς και οι πιεζοηλεκτρικοί συντελεστές τους, όπως προέκυψαν από θεωρητικούς υπολογισμούς<sup>12</sup>

Η αυθόρμητη πόλωση σ' ένα κράμα νιτρίδιων, ελλείψει ενδείξεων περί της μη ισχύος του, μπορεί να εκτιμηθεί από το νόμο του Vegard. Για ένα τετραμερές κράμα, παραδείγματος χάριν, νιτρίδιων  $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$  ο νόμος του Vegard δίνει:

$$P^{SP}(x, y) = x \cdot P_{InN}^{SP} + y \cdot P_{AlN}^{SP} + (1 - x - y) \cdot P_{GaN}^{SP}$$

και συμβουλευόμενοι τις τιμές του πίνακα 2.2 προκύπτει:

$$P^{SP}(\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}) = -0.032 \cdot x - 0.081 \cdot y - 0.029 \cdot (1-x-y) = (-0.029 - 0.003 \cdot x - 0.052 \cdot y) \text{C/m}^2$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι στις ετεροδομές νιτρίδιων έχουμε την ταυτόχρονη παρουσία δύο πεδίων πόλωσης κατά μήκος του c-άξονα. Το ένα πεδίο (πιεζοηλεκτρικό) οφείλεται στην ελαστική παραμόρφωση που υπόκειται το κρυσταλλικό πλέγμα ενός ημιαγωγικού στρώματος όταν αναπτύσσεται επιταξιακά πάνω σ'ένα υπόστρωμα με διαφορετική πλεγματική σταθερά και το δεύτερο (αυθόρμητο) στην κρυσταλλική δομή που έχουν τα νιτρίδια. Την αυθόρμητη πόλωση των ΙΙΙ-Νιτρίδιων την ονομάσαμε και πυροηλεκτρική λόγω της ομοιότητάς της με την αυθόρμητη πόλωση των πυροηλεκτρικών υλικών. Η πειραματική μέτρηση αυθόρμητου πεδίου πόλωσης μπορεί να γίνει μέσω του κύκλου υστέρησης κατά την εφαρμογή εναλλασσόμενης τάσης, όπως στα φερροηλεκτρικά<sup>15</sup>. Κύκλος υστέρησης στα ΙΙΙ-Νιτρίδια δεν υπάρχει<sup>14</sup> (λόγω του ότι ο κύκλος υστέρησης παρατηρείται στα φερροηλεκτρικά) και έτσι το αυθόρμητο πεδίο πόλωσης των διμερών νιτρίδιων έχει υπολογιστεί μόνο θεωρητικά (βλ. Πίνακα 2.2).

### 2.5.3 Ηλεκτρικά πεδία σε επιταξιακά ημιαγωγικά στρώματα

Έστω μια ετεροδομή, η οποία αποτελείται από αλληλουχία στρωμάτων -A-B-A-B-..... Η δομή αυτή είναι τυπική για ενεργό περιοχή λείζερ, όπου το ένα στρώμα, έστω το A, αποτελεί το κβαντικό πηγάδι και το B το φράγμα δυναμικού. Αν αυτά έχουν αναπτυχθεί ψευδομορφικά πάνω σ'ένα υπόστρωμα, θα υπάρχει ομογενές πιεζοηλεκτρικό πεδίο πόλωσης στο κάθε στρώμα A, B λόγω μη συνταιριασμού πλέγματος με το υπόστρωμα. Σ'αυτήν την περίπτωση τα ηλεκτρικά πεδία που αναπτύσσονται στα στρώματα A, B θα είναι<sup>13</sup>:

$$\vec{E}_A^{PE} = \frac{L_B(\vec{P}_B^{PE} - \vec{P}_A^{PE})}{\epsilon_0(L_B\epsilon_A + L_A\epsilon_B)} \quad (2.5.3.1)$$

$$\vec{E}_B^{PE} = \frac{L_A(\vec{P}_A^{PE} - \vec{P}_B^{PE})}{\epsilon_0(L_A\epsilon_B + L_B\epsilon_A)}$$

όπου  $L_{A,B}$  τα πλάτη των στρωμάτων,  $\vec{P}_{A,B}$  οι πιεζοηλεκτρικές πολώσεις στα στρώματα A,B και  $\epsilon_{A,B}$  οι διηλεκτρικές σταθερές του κάθε στρώματος ( $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού). Αν έχουμε την επιταξία ενός λεπτού στρώματος A πάνω σ'ένα πολύ παχύτερο B (υπόστρωμα), τότε σύμφωνα και με τα όσα είπαμε στην παράγραφο 2.5.1 περί ψευδομορφικής επιταξίας, πεδίο πόλωσης λόγω πλεγματικής διαφοράς θα εμφανίζεται μόνο στο στρώμα A και τα ηλεκτρικά πεδία θα είναι:

$$\vec{E}_A^{PE} = \frac{\vec{P}_A^{PE}}{\epsilon_0 \epsilon_A} \text{ και } \vec{E}_B^{PE} \cong 0 \quad (2.5.3.2)$$

Οι σχέσεις που δίνουν τα ηλεκτρικά πεδία στα στρώματα A, B μιας ετεροδομής λόγω των αυθόρμητων πολώσεων θα είναι παρόμοιες με τις σχέσεις 2.5.3.1 (αντικαθιστώντας το δείκτη PE με τον SP για αυθόρμητη πόλωση):

$$\vec{E}_A^{SP} = \frac{L_B (\vec{P}_B^{SP} - \vec{P}_A^{SP})}{\epsilon_0 (L_B \epsilon_A + L_A \epsilon_B)} \quad (2.5.3.3)$$

$$\vec{E}_B^{SP} = \frac{L_A (\vec{P}_A^{SP} - \vec{P}_B^{SP})}{\epsilon_0 (L_A \epsilon_B + L_B \epsilon_A)},$$

ενώ πρέπει να τονίσουμε ότι ένα ημιαγωγικό στρώμα ΙΙΙ-N θα έχει αυθόρμητη πόλωση άσχετα απ'το πάχος του, οπότε δεν ισχύουν αντίστοιχες συνθήκες με αυτές των σχέσεων 2.5.3.2. Όλα τα ηλεκτρικά πεδία είναι παράλληλα με τα πεδία πόλωσης, δηλαδή είναι παράλληλα με τον c-άξονα. Συνδυάζοντας τις 2.5.3.1 & 3 το ολικό ηλεκτρικό πεδίο στο στρώμα A θα είναι:

$$\vec{E}_A = \frac{L_B (\Delta \vec{P}^{PE} + \Delta \vec{P}^{SP})}{\epsilon_0 (L_B \epsilon_A + L_A \epsilon_B)} \quad (2.5.3.4)$$

όπου:  $\Delta \vec{P}^{PE} = \vec{P}_B^{PE} - \vec{P}_A^{PE}$  και  $\Delta \vec{P}^{SP} = \vec{P}_B^{SP} - \vec{P}_A^{SP}$ . Βλέπουμε ότι όλα τα πεδία είναι ανάλογα της διαφοράς πεδίων πόλωσης των δύο στρωμάτων που σχηματίζουν μια ετεροεπαφή, στη

διεπιφάνεια. Μια προφανής συνέπεια της διαφοράς πόλωσης δύο στρωμάτων είναι η εμφάνιση δέσμιου επιφανειακού φορτίου στη διεπιφάνειά τους. Η ετεροδομή -A-B-A-B-..είναι πολύ συνηθισμένη δομή για οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, όπου το στρώμα A αποτελεί το κβαντικό πηγάδι και το στρώμα B το φράγμα δυναμικού. Η ύπαρξη πεδίου μέσα στο κβαντικό πηγάδι έχει κάποιες συνέπειες στις ηλεκτρονιακές και οπτικές ιδιότητες που αυτό παρουσιάζει. Μ'αυτές τις συνέπειες, τουλάχιστον όσον αφορά τη λειτουργία μιας οπτοηλεκτρονικής διάταξης και συγκεκριμένα μιας δομής λέιζερ, θα ασχοληθούμε αμέσως παρακάτω.

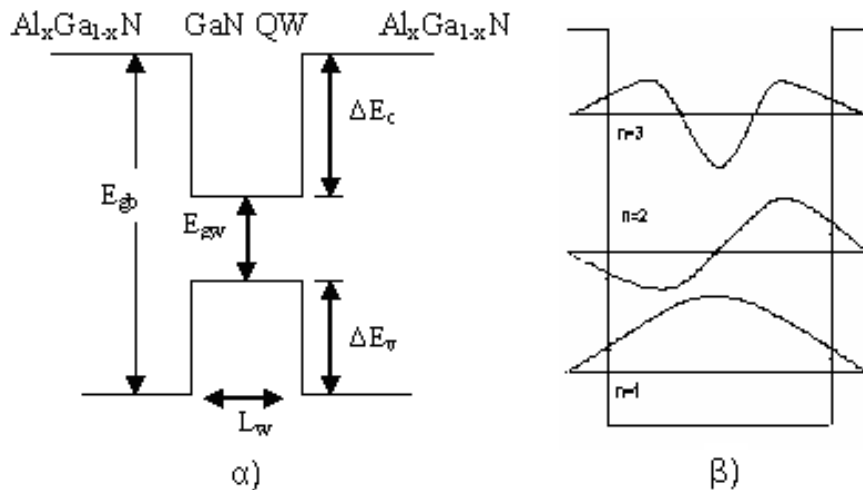
## 2.6 Επίδραση των εσωτερικών πεδίων στα Κβαντικά Πηγάδια

Όταν οι διαστάσεις ενός ημιαγωγικού στρώματος γίνουν συγκρίσιμες με την μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων μέσα σ'αυτό ( $\sim 200-400\text{\AA}$ ), αρχίζουν να εμφανίζονται και να κυριαρχούν κβαντικά φαινόμενα. Το περιορισμένο πλάτος του στρώματος, σε συνδυασμό με την εναλλαγή δύο ημιαγωγών με διαφορετικό ενεργειακό χάσμα, σχηματίζουν ένα κβαντικό πηγάδι. Στο σχήμα 2.6α φαίνεται διαγραμματικά ένα κβαντικό πηγάδι GaN/AlGaIn, στην ιδανική περίπτωση που δεν υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο σ'αυτό. Οι διαφορές μεταξύ των άκρων των ζωνών μεταξύ του στρώματος του πηγαδιού και του φράγματος δυναμικού  $\Delta E_C$  και  $\Delta E_V$  εξαρτώνται από τα υλικά, δηλαδή τη σύσταση των στρωμάτων. Η κίνηση των ηλεκτρονίων και των οπών τότε, είναι περιορισμένη στη μία διεύθυνση (διεύθυνση ανάπτυξης), ενώ πλέον το συνεχές των καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας για τα ηλεκτρόνια και στη ζώνη σθένους για τις οπές, αντικαθίσταται από διακριτές, επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις (στάθμες). Οι ενέργειες αυτές καθώς και οι κυματοσυναρτήσεις των φορέων (ηλεκτρόνια και οπές) βρίσκονται, λύνοντας την εξίσωση του Schroedinger μέσα στο Κ.Π. και εφαρμόζοντας κατάλληλες συνοριακές συνθήκες στις διεπιφάνειες <sup>16</sup>. Οι ενεργειακές στάθμες λοιπόν σ'ένα τετραγωνικό πηγάδι δυναμικού, έχουν τη μορφή <sup>17</sup>:

$$E_{n,p} = E_{n,p}^{\infty} \left( \frac{\lambda}{1 + \lambda} \right)^2 \quad (2.6.1)$$

όπου  $\lambda = L_w \sqrt{\Delta E_{C,V}}$ ,  $\Delta E_{C,V}$ : οι ασυνέχειες στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα και:





**Σχήμα 2.6** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών ενός κβαντικού πηγαδιού GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (α) και των περιβαλλουσών των κυματοσυναρτήσεων των τριών πρώτων καταστάσεων για τα ηλεκτρόνια (β). Στο σχήμα αυτό, έχουμε θεωρήσει εσωτερικό πεδίο ίσο με μηδέν.

$$E_{n,p}^{\infty} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{n,p}^* L_w} \cdot (n+1)^2, \quad n=0, 1, 2, 3, \dots$$

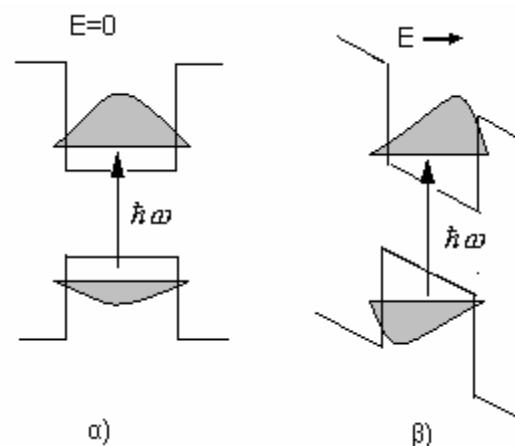
όπου  $E_{n,p}$  οι ενέργειες των ηλεκτρονίων και οπών σε απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού αντίστοιχα,  $m_{n,p}^*$  οι ενεργές μάζες των φορέων (ηλεκτρόνια, βαριές και ελαφριές οπές),  $L_w$  το πλάτος του πηγαδιού και  $n$  ο κβαντικός αριθμός που δίνει την ενέργεια κάθε κατάστασης. Γραφική απεικόνιση των ενεργειακών σταθμών και των περιβαλλουσών των κυματοσυναρτήσεων για τις τρεις πρώτες στάθμες των ηλεκτρονίων σ'ένα κβαντικό πηγάδι φαίνονται στο σχήμα 2.6β. Ουσιαστικά δεν πρόκειται για στάθμες αλλά για υποζώνες, αφού στις άλλες δύο διαστάσεις δεν υπάρχει κβάντωση στην ενέργεια των ηλεκτρονίων και των οπών και η σχέση διασποράς γι'αυτά (σχέση E-k) είναι όπως σε έναν bulk ημιαγωγό. Από θεωρία κβαντομηχανικής γνωρίζουμε ότι, μέσα σ'ένα Κ.Π. θα έχουμε μεταβάσεις, μεταξύ καταστάσεων ηλεκτρονίων και οπών (βαριών και ελαφριών), με τον ίδιο κβαντικό αριθμό  $n$ . Η ενέργεια της μετάβασης σ'ένα κβαντικό πηγάδι είναι λοιπόν:

$$\hbar\omega = E_{gw} + E_{en} + E_{h,ln} \quad (2.6.2)$$

όπου  $E_{gw}$  το ενεργειακό χάσμα του υλικού του πηγαδιού,  $E_{en}$  η n-οστή κατάσταση του πηγαδιού στη ζώνη αγωγιμότητας,  $E_{h,ln}$  η n-οστή κατάσταση στη ζώνη αγωγιμότητας για βαριές (hh:heavy holes) και ελαφριές οπές (lh:light holes). Βλέπουμε λοιπόν ότι, οι μεταβάσεις σ' ένα κβαντικό πηγάδι δίνουν φωτόνια μεγαλύτερης ενέργειας απ' ότι σε ένα bulk υλικό. Η πιθανότητα μετάβασης από μια υποζώνη ηλεκτρονίων σε μια υποζώνη οπών είναι ανάλογη της ενεργού μάζας των φορέων, μέσω της πυκνότητας καταστάσεων, οπότε υπερσχύουν οι μεταβάσεις μεταξύ ηλεκτρονίων και βαριών οπών λόγω της μεγάλης διαφοράς που έχουν αυτές (περίπου έναν παράγοντα 4). Το μεγάλο πλεονέκτημα των λέιζερ με κβαντικά πηγάδια στην ενεργό περιοχή έναντι των λέιζερ με bulk ενεργό περιοχή είναι ότι, το οπτικό κέρδος (gain) για τα πρώτα είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερο απ' ότι στα δεύτερα για την ίδια συγκέντρωση διεγερμένων φορέων μέσα σ' αυτά. Το οπτικό κέρδος είναι επίσης ανάλογο με το τετράγωνο του ολοκληρώματος επικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων ηλεκτρονίων και οπών, και αφού οι φορείς είναι περιορισμένοι χωρικά μέσα στο πηγάδι, το ολοκλήρωμα αυτό είναι πολύ κοντά στο 1.

Όταν υπάρχει ηλεκτροστατικό πεδίο μέσα στο στρώμα που αποτελεί το κβαντικό πηγάδι, όπως στην περίπτωση μη μηδενικής πόλωσης μεταξύ πηγαδιού και φράγματος δυναμικού, η εικόνα αλλάζει. Στο σχήμα 2.7 φαίνεται η περιβάλλουσα των κυματοσυναρτήσεων ηλεκτρονίων και οπών, για την πρώτη υποζώνη, χωρίς πεδίο (α) και με πεδίο (β). Απουσία ηλεκτρικού πεδίου, ο ενεργειακός πυθμένας του πηγαδιού είναι επίπεδος,

οδηγώντας μας στις λύσεις για το τετραγωνικό πηγάδι (σχέση 2.6.1). Η ύπαρξη ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί κάμψη του ενεργειακού πυθμένας του πηγαδιού με ταυτόχρονη άπωση των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων και των οπών προς τις αντίθετες πλευρές του πηγαδιού. Έτσι λοιπόν το ολοκλήρωμα επικάλυψης των κυματοσυναρτήσεών τους είναι μικρότερο από τη μονάδα, ώστε τελικά η πιθανότητα επανασύνδεσής τους και το οπτικό κέρδος να μειώνονται αρκετά. Το φαινόμενο της μείωσης



**Σχήμα 2.7** Ένα τετραγωνικό πηγάδι δυναμικού: α) χωρίς και β) με εσωτερικό πεδίο. Είναι εμφανής η άπωση των κυματοσυναρτήσεων των φορέων προς τις αντίθετες μεριές του πηγαδιού.

του ολοκληρώματος επικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων, λόγω χωρικού διαχωρισμού των φορέων, ενισχύεται δραματικά όσο μεγαλώνει το πάχος του πηγαδιού, αφού τότε ο διαχωρισμός είναι ακόμα μεγαλύτερος.

Μία άλλη επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου μέσα στο πηγάδι, είναι η μείωση της ενέργειας μετάβασης, σε σχέση με τη μετάβαση από το ίδιο πηγάδι χωρίς πεδίο. Το φαινόμενο που περιγράψαμε παραπάνω ονομάζεται Κβαντικά περιορισμένο φαινόμενο Stark (Quantum Confined Stark Effect). Μείωση της ενέργειας μετάβασης λόγω ηλεκτρικού πεδίου παρατηρείται και σε bulk ημιαγωγό και το φαινόμενο εκεί λέγεται φαινόμενο Franz-Keldysh. Σε ένα bulk ημιαγωγό όμως το φαινόμενο είναι λιγότερο έντονο<sup>13, 18</sup>.

Το κύριο συμπέρασμα που προκύπτει από αυτήν την παράγραφο είναι ότι, η παρουσία ηλεκτρικού πεδίου στα διάφορα επιταξιακά στρώματα μιας ετεροδομής νιτρίδιων λόγω της μη μηδενικής διαφοράς πόλωσης στις διεπιφάνειες, οδηγεί σε χαμηλότερο ρυθμό ακτινοβολούσας επανασύνδεσης φορέων (radiative recombination), με ακόλουθες συνέπειες τη μείωση της πιθανότητας εκπομπής φωτονίων και τους μικρούς συντελεστές οπτικού κέρδους. Αυτό δεν ευνοεί καθόλου την επίτευξη οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, όπως LED ή διοδικών λέιζερ με χαμηλό κατώφλι διέγερσης για δράση λέιζερ και περιορίζει αισθητά την απόδοση τέτοιων διατάξεων που βασίζονται στα ΙΙΙ-Νιτρίδια. Τα εσωτερικά ηλεκτρικά πεδία λοιπόν, που μπορεί να είναι πολύ μεγάλα (τάξης MV/cm) σε ορισμένες ετεροδομές νιτρίδιων, πρέπει να περιοριστούν κατά πολύ, ίσως και να εξαλειφθούν τελείως, ώστε να βελτιωθεί η απόδοση και τα χαρακτηριστικά μιας οπτοηλεκτρονικής διάταξης Νιτρίδιων.

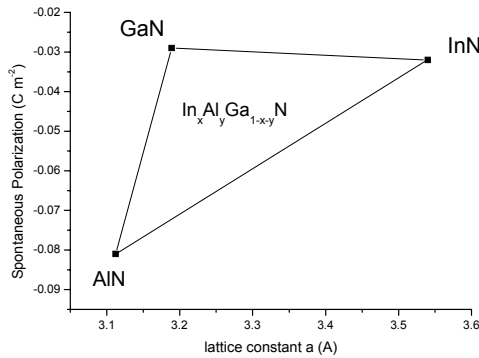
## 2.7 Βασική Ιδέα: Αντιστάθμιση πεδίων - Συνταιριασμός πλέγματος

Στην παράγραφο 2.5.3 είδαμε τα ηλεκτρικά πεδία σε δύο επιταξιακά στρώματα, που σχηματίζουν μια ετεροεπαφή και είδαμε ότι το πεδίο σε ένα στρώμα είναι ανάλογο της διαφοράς πόλωσης των δύο στρωμάτων στην διεπιφάνεια της ετεροεπαφής:  $\Delta P_{\text{tot}} = \Delta P^{\text{PE}} + \Delta P^{\text{SP}}$  (σχέση 2.5.3.4). Το κβαντικό πηγάδι λοιπόν υποφέρει από την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου, αν αυτή η διαφορά πόλωσης έχει μια πεπερασμένη τιμή. Ένας τρόπος λοιπόν που θα μπορούσε να εξαλειφθεί το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο στα στρώματα μιας ετεροδομής νιτρίδιων είναι η διαφορά στις πολώσεις σε κάθε ετεροεπαφή να γίνει μηδέν:  $\Delta P_{\text{tot}} = 0$ . Αυτό σημαίνει ότι η διαφορά στην πιεζοηλεκτρική πόλωση δύο στρωμάτων θα

πρέπει να είναι ίση και αντίθετου προσήμου από τη διαφορά στις αυθόρμητες πολώσεις:

$$\Delta P_{\text{tot}} = \Delta P^{\text{PE}} + \Delta P^{\text{SP}} = 0 \Rightarrow \Delta P^{\text{PE}} = -\Delta P^{\text{SP}}.$$

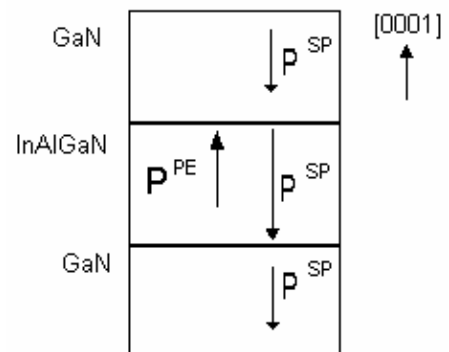
Αυτό που απαιτείται λοιπόν είναι, ελέγχοντας τη χημική σύσταση των υλικών της ετεροδομής να επιτευχθεί η αλληλοαναιρέση των διαφορών πολώσεων στις διεπιφάνειες των στρωμάτων. Τα υλικά που πιθανότατα μπορούν να ικανοποιήσουν την τελευταία συνθήκη είναι τα τετραμερή κράματα InAlGaN. Η ιδέα είναι η εξής: ας υποθέσουμε μια δομή με Κ.Π.



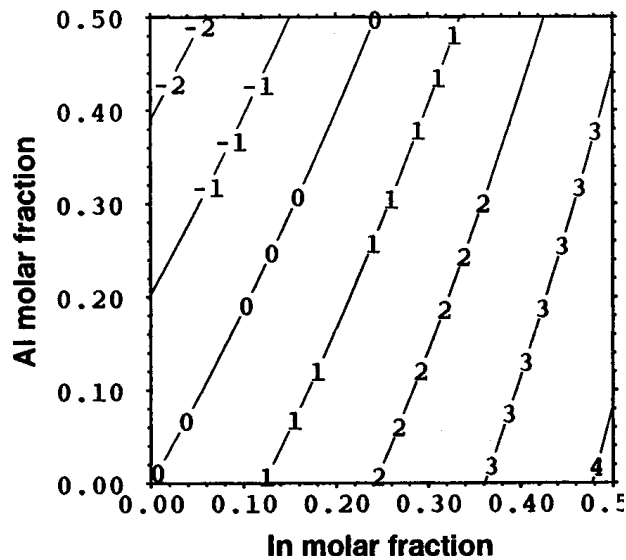
**Σχήμα 2.8** Τιμές αυθόρμητης πόλωσης συναρτήσει της πλεγματικής σταθεράς  $a$ , όπως έχουν προκύψει από θεωρητικούς υπολογισμούς [4].

InAlGaN/ GaN, ανεπτυγμένα πάνω σε υπόστρωμα GaN ψευδομορφικά. Αυτό σημαίνει ότι όλα τα στρώματα θα έχουν την ίδια in-plane πλεγματική σταθερά του GaN. Άρα πιεζοηλεκτρικό πεδίο θα υπάρχει μόνο στα στρώματα τετραμερών, ενώ όλα τα στρώματα θα έχουν αυθόρμητη πόλωση ως ΙΙΙ-Νιτρίδια δομής βουρτζίτη. Στο σχήμα 2.8 φαίνεται η μεταβολή της αυθόρμητης πόλωσης με την πλεγματική σταθερά για τα νιτρίδια. Οι τιμές για τα διμερή είναι από τον πίνακα 2.2. Είναι φανερό απ' αυτό το διάγραμμα ότι, προσθήκη Al στο κράμα αυξάνει κατά πολύ τη διαφορά στην αυθόρμητη πόλωση  $\Delta P^{\text{SP}}$  του τετραμερούς, σε σχέση με το GaN, ενώ προσθήκη In δημιουργεί ανεπαίσθητες διαφορές. Απ' την άλλη, η προσθήκη In στο κράμα προκαλεί μεγάλη διαφορά στην πιεζοηλεκτρική πόλωση  $\Delta P^{\text{PE}}$  με το GaN λόγω της μεγάλης πλεγματικής διαφοράς που έχει με το InN, ενώ η προσθήκη Al δεν αλλάζει πολύ την πλεγματική σταθερά του κράματος και άρα συνοδεύεται από μικρή διαφορά στην πιεζοηλεκτρική πόλωση  $\Delta P^{\text{PE}}$ . Στο σχήμα 2.9 φαίνονται τα διανύσματα των πολώσεων σε μια δομή InAlGaN/GaN. Αν σ' αυτό το σχήμα ορίζουμε ως θετικά τα διανύσματα που κοιτάνε την [000-1] κατεύθυνση, η συνθήκη  $\Delta P_{\text{tot}} = \Delta P^{\text{PE}} + \Delta P^{\text{SP}} = 0$  μας οδηγεί στην:  $P_{\text{InAlGaN}}^{\text{SP}} - P_{\text{InAlGaN}}^{\text{PE}} = P_{\text{GaN}}^{\text{SP}}$ . Ο πρώτος όρος του αριστερού μέλους της εξίσωσης επηρεάζεται κυρίως απ' το Al, ενώ ο δεύτερος απ' το In, σύμφωνα

InAlGaN/ GaN, ανεπτυγμένα πάνω σε υπόστρωμα GaN ψευδομορφικά. Αυτό σημαίνει ότι όλα τα στρώματα θα έχουν την ίδια in-plane πλεγματική σταθερά του GaN. Άρα πιεζοηλεκτρικό πεδίο θα υπάρχει μόνο στα στρώματα τετραμερών, ενώ όλα τα στρώματα θα έχουν αυθόρμητη πόλωση ως ΙΙΙ-Νιτρίδια δομής βουρτζίτη. Στο σχήμα 2.8 φαίνεται η μεταβολή της αυθόρμητης πόλωσης με την πλεγματική σταθερά για τα νιτρίδια. Οι τιμές για τα διμερή είναι από τον πίνακα 2.2. Είναι φανερό απ' αυτό το διάγραμμα ότι,



**Σχήμα 2.9** Τα πεδία πόλωσης σε ετεροδομή InAlGaN/GaN, ανεπτυγμένα ψευδομορφικά πάνω σε υπόστρωμα GaN.



**Σχήμα 2.10** Καμπύλες ίσου ηλεκτρικού πεδίου (σε  $Mv/cm$ ) συναρτήσει των συγκεντρώσεων Al και In.

γύρω στο 30% απαιτείται συγκέντρωση In γύρω στο 10-15% ώστε να έχουμε τη συνθήκη μηδενικού πεδίου στο στρώμα του τετραμερούς.

Οι ετεροδομές νιτρίδιων λοιπόν, υποφέρουν από την παρουσία εσωτερικών ηλεκτρικών πεδίων, τα οποία υποβαθμίζουν αρκετά τις οπτικές τους ιδιότητες και αντισταθμίζουν τα πλεονεκτήματα που αυτά έχουν. Η χρήση τετραμερών κραμάτων νιτρίδιων παρέχουν, τουλάχιστον θεωρητικά, τη δυνατότητα εξάλειψης αυτών των πεδίων μέσα σε περιοχές με πολλαπλά κβαντικά πηγάδια, που αποτελούν τη συνήθη δομή ενεργού περιοχής λείζερ. Μένει να δούμε αν υπάρχει και πειραματική επιβεβαίωση των εκτιμήσεων που έχουμε κάνει.

## 2.8 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- <sup>1</sup> Gan and related semiconductors, Edited by :J.H.Edgar,S.Strike...,emis
- <sup>2</sup> Bernardini F.Fiorentini V. and Vanderbilt D.,1997 *Phys. Rev. B* **56** R 10024
- <sup>3</sup> Edgar J H (ed) 1994 *Group III Nitrides* (London: INSPEC)
- <sup>4</sup> O.Ambacher,J.Phys.**D**:Appl.Phys.**31**(1998)2653-2710
- <sup>5</sup> O.Ambacher et al.,1999.J.Appl. Physics 85,N<sup>o</sup> 6,p3222
- <sup>6</sup> M. Seelmann-Eggebert, J. L. Weyher, H. Obloh, H. Zimmermann, A. Rar,

και με τα όσα είπαμε παραπάνω. Άρα μπορεί να βρεθούν συνδυασμοί συγκεντρώσεων Al και In ώστε να ικανοποιείται η παραπάνω εξίσωση. Στο σχήμα 2.7.3 φαίνονται κάποιοι τέτοιοι θεωρητικοί υπολογισμοί του συνολικού πεδίου μέσα στο στρώμα του τετραμερούς, σε μια δομή  $In_xAl_yGa_{1-x-y}N/GaN$ , υπολογίζοντας το πεδίο πόλωσης στο κράμα με τις τιμές του πίνακα 2.2 για τις αυθόρμητες πολώσεις και τους πιεζοηλεκτρικούς συντελεστές, χρησιμοποιώντας το νόμο του Vegard <sup>14</sup>. Βλέπουμε εκεί ότι για συγκέντρωση Al

- 
- and S. Porowski, Appl. Phys. Lett. **71**, 2635 -1997
- <sup>7</sup> T. Sasaki and T. Matsuoka, J. Appl. Phys. **64**, 4531 ,(1998)
- <sup>8</sup> Jain et al. , APPLIED PHYSICS REVIEWS , J. Appl. Phys., Vol **87** , No 3 , Feb.2000
- <sup>9</sup> M. D. McCluskey, C. G. Van de Walle, C. P. Master, L. T. Romano, and N. M. Johnson, Appl. Phys. Lett. **72**, 2725 (1998)
- <sup>10</sup> H. Angerer *et al.*, Appl. Phys. Lett. **71**, 1504 (1997)
- <sup>11</sup> E.Dimakis *et al.*, J.Crystal Growth **251**, p.476-480 (2003)
- <sup>12</sup> Semiconductor Optoelectronic Devices , P.Bhattacharya , 2<sup>nd</sup> Edition
- <sup>13</sup> V.Fiorentini et al., Phys. Rev. B **60**, p.8849 (1999)
- <sup>14</sup> M.Posternak et al., Phys. Rev. Letters **64**, p.1777 (1990)
- <sup>15</sup> Physical Properties of Crystals, J.F. Nye, Oxford Sc. Publications
- <sup>16</sup> Quantum Semiconductor Structures, C.Weisbuch, B.Vinter, Academic Press (1991)
- <sup>17</sup> Κβαντομηχανική Ι, Σ.Τραχανάς, ΠΕΚ , 6<sup>η</sup> έκδοση
- <sup>18</sup> Semiconductor Optoelectronics , Jasprit Singh , McGraw-Hill International Editions

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## Αντιστάθμιση πεδίων σε κβαντικά πηγάδια InAlGaN/GaN

### 3.1 Τα τετραμερή δείγματα του MBE

Τα τετραμερή κράματα νιτριδίων άρχισαν να παρασκευάζονται και να ερευνώνται ως υλικά, μόλις τα τελευταία χρόνια. Οι συνήθεις μέθοδοι παρασκευής των τετραμερών νιτριδίων είναι η μέθοδος επιταξίας μεταλλοργανικών ατμών (Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy) και η εναπόθεση χημικά αντιδρώντων μεταλλοργανικών ατμών (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition). Η ποιότητα του υλικού που κατασκευάζεται μ'αυτές τις μεθόδους δεν έχει φτάσει σε πολύ υψηλά επίπεδα, αλλά έχει φτάσει σε ένα σημείο ώστε να μπορεί να χρησιμοποιείται στην κατασκευή οπτοηλεκτρονικών διατάξεων<sup>1</sup>. Ειδικά σε λεπτά υμένια ή και Κ.Π. τετραμερών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο MOCVD, έχει διαπιστωθεί ότι αυτά χαρακτηρίζονται από ανομοιογένεια στη σύστασή τους, κυρίως λόγω της δυσκολιών στην αναμιξιμότητα του In στο κράμα<sup>2, 3</sup>. Με τη μέθοδο επιταξίας με μοριακές δέσμες (Molecular Beam Epitaxy), έχει γίνει λίγη δουλειά πάνω στην ανάπτυξη τετραμερών κραμάτων και οι ιδιότητες του υλικού που παρασκευάζεται με αυτή τη μέθοδο δεν έχουν ακόμα διερευνηθεί πλήρως. Στον αντιδραστήρα MBE του ΙΤΕ (Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας) η ανάπτυξη τετραμερών κραμάτων νιτριδίων έχει αρχίσει από τις αρχές του 2002 και από τότε το υλικό διερευνάται, ώστε να κατανοηθούν οι ιδιότητες του και να μπορούν να αξιοποιηθούν στο σχεδιασμό και κατασκευή οπτοηλεκτρονικών διατάξεων.

Όλα τα τετραμερή δείγματα  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ , καθώς και όλες οι δομές με Κ.Π.  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}/\text{GaN}$  που χρησιμοποιήθηκαν σ' αυτήν την εργασία έχουν αναπτυχθεί επιταξιακά με τη μέθοδο MBE (θα χρησιμοποιείται η συντομογραφία της μεθόδου στ' αγγλικά από δω και μπρος για χάρη συντομίας, όπως και με τις άλλες μεθόδους), όπου χρησιμοποιείται μια γεννήτρια πλάσματος ραδιοσυχνοτήτων ως πηγή αζώτου (RF-MBE). Η επιταξία των νιτριδίων γίνεται πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα (συνήθως  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)), το οποίο είναι τοποθετημένο μέσα σε ένα θάλαμο με υψηλό κενό (τάξης  $10^{-11}$  torr). Οι χημικές ενώσεις που περιέχουν τα συστατικά μόρια βρίσκονται σε κυψελίδες, όπου εκεί γίνεται και η θερμική διάσπασή τους ώστε να σχηματιστούν οι μοριακές δέσμες. Οι κυψελίδες επικοινωνούν με το θάλαμο υψηλού κενού με κλείστρα, τα οποία ανοιγοκλείνοντας, ελέγχουν τη σύσταση του στρώματος που αναπτύσσεται. Περαιτέρω λεπτομέρειες για τη μέθοδο RF-MBE και για τις συνθήκες της ανάπτυξης των δειγμάτων μας, μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία<sup>4, 5</sup>. Να πούμε όμως, σχετικά και με τα όσα αναφέραμε για την αναμιξιμότητα του In στο κεφάλαιο 2, ότι διερευνήθηκε η θερμοκρασία υποστρώματος κατά τη διάρκεια της επιταξίας και βρέθηκε ένα παράθυρο θερμοκρασιών υποστρώματος (510-570 °C) ώστε να αναμιγνύονται όλα τα συστατικά της ομάδας III του περιοδικού πίνακα (ειδικά το In). Επιλέχθηκαν ως άνω όριο οι 570 °C, γιατί σε υψηλότερες θερμοκρασίες η ενσωμάτωση του In μειώνεται δραστικά. Τελικά ως βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης των στρωμάτων  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  επιλέχθηκαν οι 540 °C, η οποία θα είναι και η θερμοκρασία ανάπτυξης όλων των τετραμερών δειγμάτων σ' αυτή την εργασία.

Οι δομές με Κ.Π. τετραμερών αναπτύχθηκαν πάνω σε δύο είδη υποστρωμάτων. Το ένα αποτελείται από 50nm GaN μετώπου Ga/50nm AlN/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001), που αναπτύχθηκε με τη μέθοδο RF-MBE και το δεύτερο αποτελείται από  $\sim 2 \mu\text{m}$  GaN/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001), που αναπτύχθηκε με τη μέθοδο MOVPE και είναι του εμπορίου. Το στρώμα AlN πάνω στο ζαφείρι ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) χρησιμοποιείται για να αποκτήσουν τα στρώματα, που θα αναπτυχθούν στη συνέχεια, πολικότητα μετώπου Ga.

Για τον αρχικό χαρακτηρισμό του τετραμερούς νιτριδίου ως υλικό, κατασκευάστηκαν δύο τύποι ετεροδομών με στρώματα  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ : α) λεπτά υμένα  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  πάχους 0.25 ή 0.8  $\mu\text{m}$  και β) δομές με πολλαπλά Κ.Π. (MQWs) αποτελούμενα από δέκα περιόδους στρωμάτων GaN και InAlGaN με ονομαστικά πάχη 4 και 8nm αντίστοιχα. Πίνακας των δειγμάτων με τετραμερή υπάρχει στο παράρτημα 1. Η σύσταση και το πάχος των διαφόρων στρωμάτων καθορίστηκαν με μετρήσεις οπισθοσκέδασης κατά Rutherford (Rutherford Back

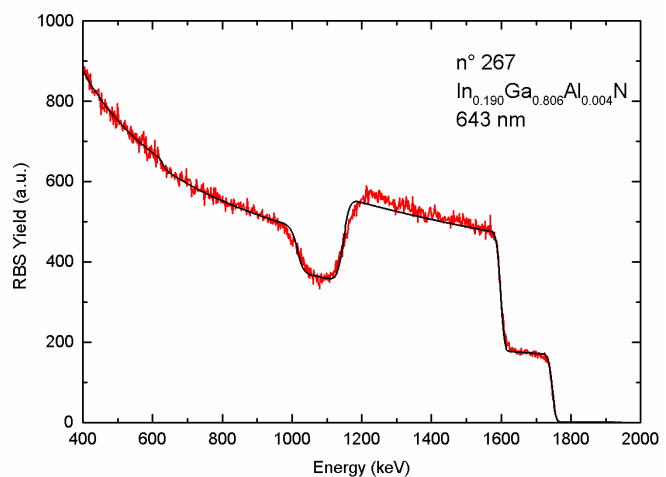


Scattering, RBS) και περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD), ενώ η τραχύτητα και η μορφολογία των επιφανειών των δειγμάτων χαρακτηρίστηκαν με μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM) και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Σύντομη περιγραφή των παραπάνω μεθόδων χαρακτηρισμού θα γίνει στις επόμενες δύο παραγράφους.

## 3.2 Πειραματικός προσδιορισμός σύστασης-πάχους τετραμερών

### 3.2.1 Οπισθοσκέδαση κατά Rutherford, RBS

Η μέθοδος φασματοσκοπίας RBS βασίζεται σε κρούσεις, μεταξύ μιας προσπίπτουσας δέσμης πυρήνων και των ατόμων του δείγματος. Η δέσμη αποτελείται συνήθως από πυρήνες  $\text{He}^{++}$  ενέργειας  $\sim 2 \text{ MeV}$ . Οι πυρήνες προσπίπτουν στην εμπρός επιφάνεια του δείγματος και εισέρχονται μέσα σ' αυτό. Το μεγαλύτερο ποσοστό των πυρήνων εμφυτεύεται στο δείγμα ενώ μέρος τους σκεδάζεται, μέσω αλληλεπιδράσεων Coulomb, από τα άτομα του δείγματος. Όταν οι πυρήνες διέρχονται μέσα απ' το δείγμα χάνουν ενέργεια, ανάλογη του βάθους που έχουν διεισδύσει μέχρι να σκεδαστούν. Μια μέτρηση λοιπόν RBS μετρά τον αριθμό πυρήνων, που οπισθοσκεδάζονται και την ενεργειακή τους κατανομή. Η ανάλυση της ενεργειακής τους κατανομής, δίνει ποσοτική πληροφορία για το είδος των ατόμων του δείγματος και το ποσοστό τους μέσα στο δείγμα. Το πάχος του δείγματος μπορεί επίσης να καθοριστεί από ένα φάσμα RBS. Στο σχήμα 3.1 φαίνεται ένα τυπικό φάσμα RBS για ένα τετραμερές δείγμα. Πάνω δεξιά στο σχήμα, φαίνονται όλες οι πληροφορίες που μπορούμε να εξαγάγουμε από μία μέτρηση RBS: σύσταση κάθε στοιχείου και πάχος δείγματος.



**Σχήμα 3.1** Τυπικό φάσμα RBS για ένα τετραμερές μας δείγμα. Όλες οι πληροφορίες που μπορούν να εξαχθούν από ένα τέτοιο φάσμα φαίνονται στο πάνω δεξιά μέρος του σχήματος.

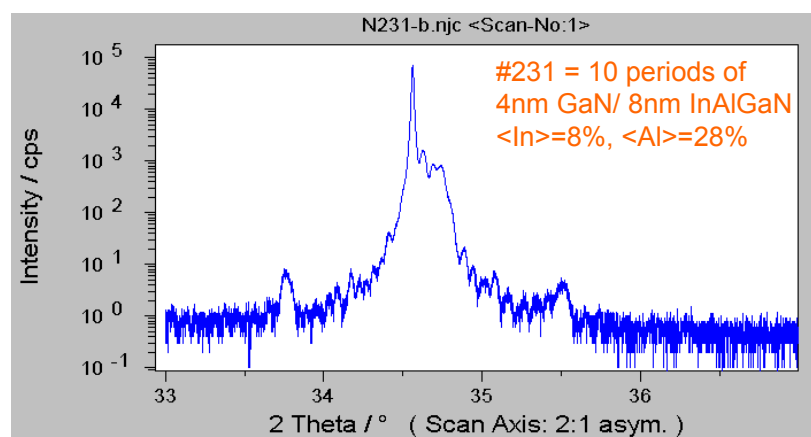
### 3.2.2 Περίθλαση ακτίνων-X, XRD

Η μέθοδος φασματοσκοπίας με περίθλαση, βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης Η/Μ ακτινοβολίας από τα άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος, όταν το μήκος κύματος αυτής είναι συγκρίσιμο με τις αποστάσεις ατομικών επιπέδων σε έναν κρύσταλλο. Επειδή οι αποστάσεις αυτές είναι συνήθως μερικά Å, η ακτινοβολία που περιθλάται από τα επίπεδα ενός κρυστάλλου είναι ακτίνες-X. Η διάταξη των ατόμων του πλέγματος σ'έναν κρύσταλλο είναι τέτοια, ώστε αυτά να σχηματίζουν οικογένειες επιπέδων στις διάφορες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις. Για κάθε οικογένεια επιπέδων η απόσταση μεταξύ τους είναι σταθερή, έστω  $d_E$ . Αν μια μονοχρωματική δέσμη μήκους κύματος  $\lambda$  προσπίπτει πάνω στο δείγμα, τότε θα έχουμε περίθλαση όταν ικανοποιείται η συνθήκη Bragg:

$$n\lambda = 2d_E \sin \theta, \quad n=1,2,3,\dots$$

όπου  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης. Επομένως αν γνωρίζεις κανείς το μήκος κύματος  $\lambda$  και τη γωνία που μια οικογένεια επιπέδων δίνει περιθλώμενη ακτίνα (η οποία σχηματίζει γωνία  $2\theta$  με τη διερχόμενη από το επίπεδο δέσμη), μπορεί να υπολογίσει την απόσταση  $d$  μεταξύ των επιπέδων και άρα να πάρει πληροφορίες για τη δομή και τη σύσταση του κρυστάλλου. Μια μέτρηση θα λέγεται συμμετρική, αν τα επίπεδα που εξετάζουμε είναι παράλληλα με την επιφάνεια του ημιαγώγιμου φιλμ, οπότε τότε οι γωνίες πρόσπτωσης και περίθλασης έχουν τη σχέση: 1:2, αναφορικά με την επιφάνεια του δείγματος. Αν εξετάζουμε επίπεδα που δεν είναι παράλληλα με την επιφάνεια του δείγματος, η μέτρηση λέγεται ασύμμετρη και τότε οι γωνίες πρόσπτωσης και περίθλασης, δεν έχουν συγκεκριμένη σχέση μεταξύ τους, αναφορικά με την επιφάνεια.

Συγκεκριμένα είδαμε στα νιτρίδια ότι, ανάλογα με τη σύστασή τους



**Σχήμα 3.2** Φάσμα XRD για μια υπερδομή 10 Κ.Π. 8 nm InAlGaN/4 nm GaN. Η γωνιακή θέση της κορυφής '0' δίνει τη μέση σύσταση και η γωνιακή διαφορά μεταξύ των κορυφών '-1' και '+1' την περίοδο της υπερδομής.

αλλάζουν οι πλεγματικές τους σταθερές  $a$  και  $c$ . Τα (0001) επίπεδα έχουν απόσταση μεταξύ τους ίση με την πλεγματική σταθερά  $c$ . Με μια συμμετρική μέτρηση  $\theta$ - $2\theta$  μπορούμε να εκτιμήσουμε μόνο την πλεγματική σταθερά  $c$  και να εκτιμήσουμε τη σύσταση του στρώματος νιτριδίου (από την απόσταση των (0001) επιπέδων και το νόμο του Vegard), ενώ με μια ασύμμετρη μέτρηση μπορούμε να εκτιμήσουμε και την σταθερά  $a$  και να αποφανθούμε αν τα στρώματα είναι ψευδομορφικά και σε ποιο βαθμό (αν, για παράδειγμα, τα διάφορα στρώματα έχουν την ίδια πλεγματική σταθερά  $a$  και διαφορετική  $c$ ). Υπάρχουν διάφορα είδη μετρήσεων που μπορούν να γίνουν με περίθλαση ακτίνων- $X$ , όπως χαρτογράφηση αντίστροφου πλέγματος (reciprocal space mapping), αλλά δεν θα επεκταθούμε περαιτέρω. Στο σχήμα 3.2 φαίνεται ένα φάσμα συμμετρικής μέτρησης περίθλασης ακτίνων- $X$ ,  $\theta$ - $2\theta$  από τετραμερές δείγμα, που περιέχει εκτός άλλων, μια υπερδομή 10 κβαντικών πηγαδίων InAlGaN/GaN με πάχη 8 nm/4nm αντίστοιχα, η οποία ευθύνεται και για τις κορυφές 0, -1, +1. Η γωνιακή θέση της κορυφής '0' δίνει τη μέση σύσταση της υπερδομής και η γωνιακή διαφορά των κορυφών '-1', '+1', δίνει την περίοδό της.

### 3.3 Χαρακτηρισμός επιφανειών δειγμάτων

#### 3.3.1 Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων, AFM

Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy) χρησιμοποιείται για την απεικόνιση της μορφολογίας της επιφάνειας ενός δείγματος σε ατομική κλίμακα και την εκτίμηση της τραχύτητας της. Βασίζεται στις διατομικές δυνάμεις (μέτρηση και έλεγχο τους) που αναπτύσσονται μεταξύ της ακίδας του μικροσκοπίου και της εξεταζόμενης επιφάνειας. Η αρχή λειτουργίας του είναι επιγραμματικά η εξής: η ακίδα του μικροσκοπίου είναι κατασκευασμένη από ένα υλικό που έχει μικρότερη ελαστική σταθερά απ'ότι η αντίστοιχη των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος, αν θεωρήσουμε ένα μηχανικό μοντέλο αλληλεπίδρασης των τελευταίων με τα υπόλοιπα άτομα του δείγματος. Η ελαστική σταθερά των ατόμων, είναι 10 φορές μεγαλύτερη από την ελαστική σταθερά που έχει ένα μεταλλικό φύλλο από αλουμίνιο οικιακής χρήσης. Έτσι το φύλλο Al θα είναι εξαιρετικά ευαίσθητο, αφού σύμφωνα με το νόμο του Hooke ( $F=-k\Delta z$ ), λόγω μικρού  $k$  θα μπορεί να αποκριθεί σε πολύ μικρές δυνάμεις όπως είναι οι αλληλεπιδράσεις ακίδας-επιφάνειας. Οι τελευταίες πρέπει

να είναι αρκετά μικρές, ώστε να μην υπάρχει απομάκρυνση ατόμων από την επιφάνεια του δείγματος. Επομένως, αρκεί να ανιχνευτεί η απόκλιση της πολύ ελαστικής βάσης της ακίδας, όπως αυτή διατρέχει την επιφάνεια, ούτως ώστε να είναι δυνατή η καταμέτρηση της υψομετρικής τοπογραφίας, σε ατομική κλίμακα, της υπό μελέτη επιφάνειας. Με κατάλληλο λογισμικό μπορούμε να παίρνουμε εικόνες, οι οποίες με διάφορες αποχρώσεις χρωμάτων, απεικονίζουν διδιάστατα την τραχύτητα της επιφάνειας των δειγμάτων, ενώ είναι δυνατή και η τρισδιάστατη απεικόνιση μιας επιφάνειας.

### **3.3.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης επιφανειών, SEM**

Η μέθοδος SEM (Scanning Electron Microscopy) επιφανειών, χρησιμοποιείται για την εξέταση στερεών δειγμάτων. Μπορεί να δώσει απεικονίσεις υψηλής οπτικής ευκρίνειας των επιφανειών των δειγμάτων και της μορφολογίας τους. Με τη μέθοδο του SEM μπορούμε να δούμε διαφορές δυναμικού, μαγνητικά πεδία που υφίστανται στο δείγμα καθώς και ορισμένες ατέλειες κρυστάλλων. Μπορούμε επίσης να δούμε τις επιπτώσεις θέρμανσης, ψύξης, κυρτώματος και χάραξης (υγρής ή ξηρής) του δείγματος. Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, εν γένει, χρησιμοποιεί μια δέσμη ηλεκτρονίων η οποία προσπίπτει σε ένα δείγμα και μέσα από μια πειραματική διάταξη παρατηρούμε το σήμα που μας ενδιαφέρει, ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιούμε. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καταγράφει το σήμα των δευτερογενών ηλεκτρονίων, δηλαδή ηλεκτρονίων του δείγματος, που διεγείρονται από τα ηλεκτρόνια της δέσμης και διαφεύγουν απ'την επιφάνειά του. Τα ηλεκτρόνια αυτά συλλέγονται με έναν ανιχνευτή και με κατάλληλες διατάξεις παίρνουμε πραγματική εικόνα της επιφάνειας του δείγματος σε μια οθόνη. Η ενέργεια που έχουν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, όταν εγκαταλείπουν το δείγμα, εξαρτάται από το υλικό και τον φραγμό δυναμικού στην επιφάνειά του. Διαφορετικές ενέργειες ηλεκτρονίων αντιστοιχούν σε διαφορετική φωτεινότητα στο είδωλο που παίρνουμε στην οθόνη κι έτσι μπορούμε να αντιληφθούμε την διαφορετικότητα των υλικών που βρίσκονται στην επιφάνεια. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης επιφανειών είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την παρατήρηση της τοπογραφίας μιας επιφάνειας και αυτό θα γίνει προφανές όταν θα μιλήσουμε για επεξεργασία λεπτών ημιαγωγικών φιλμ. Η ακρίβεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που χρησιμοποιήσαμε, μπορεί να φτάσει μέχρι τα 50 nm, ενώ η μεγέθυνση της απεικονιζόμενης επιφάνειας στην οθόνη, μπορεί να είναι και 30,000 φορές αυτή του δείγματος.

### 3.4 Οπτικές μετρήσεις

#### 3.4.1 Φωτοφωταύγεια, PL

Η φωτοφωταύγεια (photoluminescence) είναι μια τεχνική οπτικού χαρακτηρισμού ημιαγωγών και βασίζεται στην ανίχνευση και καταγραφή των οπτικών μεταβάσεων που λαμβάνουν χώρα σε έναν ημιαγωγό αφού προηγουμένως έχουμε διεγείρει τους φορείς του με φως. Η πηγή διέγερσης είναι συνήθως ένα λέιζερ, με ενέργεια φωτονίων μεγαλύτερης, τουλάχιστον, από το ενεργειακό του χάσμα. Με τη μέθοδο της φωτοφωταύγειας μπορούν να ανιχνευτούν ηλεκτρονικές μεταβάσεις που σχετίζονται τόσο με ενδογενή χαρακτηριστικά του ημιαγωγού, όσο και με μεταβάσεις που σχετίζονται με προσμίξεις και ατέλειες στον κρύσταλλο. Γι'αυτό το λόγο αυτή η μέθοδος οπτικού χαρακτηρισμού αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για τον έλεγχο της ποιότητας ενός κρυστάλλου.

Οι μεταβάσεις που ανιχνεύονται είναι συνήθως από τη χαμηλότερη διεγερμένη κατάσταση σε μια θεμελιώδη<sup>6</sup>. Αυτό συμβαίνει γιατί, ακόμα κι αν οι φορείς διεγερθούν σε υψηλότερες ενεργειακά καταστάσεις, μέσω ταχείας αποδιέγερσής τους, καταλήγουν στη χαμηλότερη διεγερμένη, η οποία σε bulk ημιαγωγούς είναι συνήθως το κάτω άκρο της ζώνης αγωγιμότητας. Σε ετεροδομές με Κ.Π., οι φορείς διεγείρονται, εν γένει, σε ενεργειακές καταστάσεις πάνω απ'το χάσμα του φράγματος δυναμικού, αλλά πολύ γρήγορα αποδιεγείρονται και καταλήγουν στη θεμελιώδη κατάσταση του πηγαδιού (από το χρόνο αποδιέγερσης και τον αριθμό των φορέων, που καταλήγουν στην θεμελιώδη του πηγαδιού, κρίνεται και η σχεδίαση μιας ετεροδομής). Η αποδιέγερση των φορέων αφορά την αλληλεπίδρασή τους με το κρυσταλλικό πλέγμα, δηλαδή αλληλεπίδραση με φωνόνια του πλέγματος. Γενικά, μετά την αποδιέγερση των φορέων στη χαμηλότερη διεγερμένη κατάσταση, λαμβάνουν χώρα μεταβάσεις από ζώνη αγωγιμότητας σε ζώνη σθένους, μεταξύ ζώνης και στάθμης πρόσμιξης (δότη ή αποδέκτη) και μεταβάσεις μέσω βαθιών καταστάσεων που βρίσκονται ενεργειακά στο κεντρικό μέρος του χάσματος, ενώ μια σημαντική κατηγορία μεταβάσεων είναι και οι εξιτονικές μεταβάσεις.

Οι μεταβάσεις από ζώνη σε ζώνη κυριαρχούν συχνά σε ένα φάσμα PL δειγμάτων υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας, ειδικά όταν η μέτρηση γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία και υπό σχετικά ισχυρή διέγερση του ημιαγωγού. Η ενέργεια της μετάβασης εξαρτάται από τη

θερμοκρασία και τους διεγερόμενους φορείς και η ελάχιστη ενέργεια εκπεμπομένου φωτονίου είναι:

$$\hbar\omega_{\min} = E_g$$

Η αύξηση της θερμοκρασίας και της έντασης της δέσμης διέγερσης οδηγούν σε μετακίνηση προς μεγαλύτερες ενέργειες και διαπλάτυνση της κορυφής εκπομπής. Αν έχουμε πολύ υψηλή συγκέντρωση προσμίξεων ή μη ομοιογενής προσθήκη κάποιου στοιχείου κατά την ανάπτυξη κράματος ημιαγωγού, μπορούν να σχηματιστούν καταστάσεις στα όρια των ζωνών και του χάσματος, που στο διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων θα εμφανίζονται υπό μορφή “ουράς” (band-tail states)<sup>7</sup>. Αυτό θα κάνει την κορυφή εκπομπής στο φάσμα PL, να μετακινείται προς χαμηλότερες ενέργειες ή/και να παρουσιάζει ανομοιογενή διαπλάτυνση προς τις χαμηλότερες ενέργειες. Αυτό παρατηρείται και σε φάσματα PL από λεπτά φιλμ νιτριδίων που περιέχουν In<sup>2</sup>.

Μία άλλη κατηγορία οπτικών μεταβάσεων είναι και οι μεταβάσεις μέσω σταθμών προσμίξεων δότη-αποδέκτη και γίνονται αισθητές όταν οι συνθήκες είναι τέτοιες ώστε να μην είναι ιονισμένες οι καταστάσεις δοτών-αποδεκτών (χαμηλή θερμοκρασία, απουσία εξωτερικού αιτίου διέγερσης). Η ενέργεια γι’ αυτές τις μεταβάσεις είναι μικρότερη από το ενεργειακό χάσμα και εξαρτάται από τις ενέργειες ιονισμού των σταθμών δοτών  $E_d$  και αποδεκτών  $E_a$ . Αν οι συνθήκες είναι τέτοιες ώστε να έχει ιονιστεί το ένα είδος πρόσμιξης, συγκριτικά με το άλλο, τότε είναι δυνατό να έχουμε μεταβάσεις μεταξύ ζώνης και στάθμης της μη ιονισμένης πρόσμιξης. Αυτό είναι δυνατό να συμβεί λόγω των διαφορετικών ενεργειών ιονισμού των δύο ειδών προσμίξεων (π.χ. για το GaN είναι  $E_d \approx 20$  meV και  $E_a \approx 200$  meV). Έτσι ενώ σε χαμηλή θερμοκρασία θα επικρατούν οι μεταβάσεις μεταξύ σταθμών δότη-αποδέκτη, όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία θα ιονιστούν πρώτα οι καταστάσεις των δοτών και θα επικρατούν τώρα μεταβάσεις ζώνης αγωγιμότητας και στάθμης αποδέκτη. Τέλος, γι’ αυτές τις μεταβάσεις, να πούμε ότι, η πιθανότητα να γίνουν είναι 4 φορές μικρότερες των μεταβάσεων από ζώνη σε ζώνη<sup>8</sup>, αν και η πιθανότητα αυτή μπορεί να γίνει σημαντική για μεγάλες συγκεντρώσεις προσμίξεων ή/και ηλεκτρονίων.

Οπτικές μεταβάσεις φορέων μπορούμε να έχουμε και μέσω κέντρων επανασύνδεσης, που ενεργειακά τοποθετούνται στο κεντρικό μέρος του χάσματος. Η ενέργεια μετάβασης θα είναι, κατά πολύ, χαμηλότερη απ’ την αντίστοιχη για μετάβαση από ζώνη σε ζώνη. Για παράδειγμα στο GaN έχει παρατηρηθεί μια εκπομπή σε ενέργεια  $\sim 2.2$ eV και έχει συσχετιστεί με την ύπαρξη κρυσταλλικών ατελειών<sup>9</sup>. Η χαρακτηριστική αυτή κορυφή ονομάζεται κίτρινη φωταύγεια (Yellow Luminescence) λόγω της θέσης του αντίστοιχου μήκους κύματος στο

χρωματικό φάσμα. Η ύπαρξη της κορυφής αυτής και η σχετική έντασή της με την κορυφή μετάβασης από ζώνη σε ζώνη είναι ενδεικτική της ποιότητας ενός κρυστάλλου GaN.

Τέλος οι εξιτονικές μεταβάσεις είναι μεταβάσεις που μπορούν να παρατηρηθούν σε ημιαγωγούς, με χαμηλή συγκέντρωση ελεύθερων φορέων και σε χαμηλή θερμοκρασία. Θεωρούνται οι κύριες μεταβάσεις σε κβαντικά πηγάδια λόγω του χωρικού περιορισμού των ζευγών ηλεκτρονίου-οπής, που ενισχύει την ύπαρξη και πιθανότητα επανασύνδεσης του εξιτονίου. Οι εξιτονικές ενέργειες μετάβασης είναι λίγο μικρότερες από τις ενέργειες για μετάβαση από ζώνη σε ζώνη. Τα εξιτόνια μπορεί να είναι ελεύθερα ή δέσμια γύρω από κάποιο άτομο πρόσμιξης ή κάποια πλεγματική ατέλεια ή γενικά γύρω από κάποια ασυνέχεια του κρυσταλλικού δυναμικού. Τα δέσμια εξιτόνια εμφανίζονται σ'ένα φάσμα PL σε χαμηλότερες ενέργειες απ'ότι τα ελεύθερα εξιτόνια. Οι εξιτονικές μεταβάσεις εμφανίζονται ως οξείες κορυφές και το πλάτος κορυφής τους, είναι συχνά πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο των μεταβάσεων από ζώνη σε ζώνη.

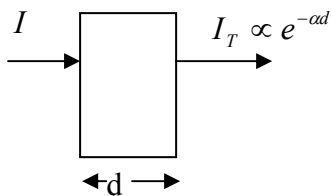
Είδαμε ότι με τη μέθοδο της φωτοφωταύγειας μπορούμε να ανιχνεύσουμε πρακτικά όλες τις οπτικές μεταβάσεις που συμβαίνουν σε έναν ημιαγωγό και να βγάλουμε συμπεράσματα τόσο για ενδογενή χαρακτηριστικά όσο και για την ποιότητα του κρυστάλλου. Παρακάτω θα δούμε τη σπουδαιότητα της μεθόδου αυτής όταν τη χρησιμοποιήσαμε για το χαρακτηρισμό των τετραμερών δειγμάτων μας.

### 3.4.2 Διαπερατότητα

Επειδή ακριβώς η μέθοδος PL μπορεί και ανιχνεύει ένα πλήθος μεταβάσεων, είναι συχνά παρακινδυνευμένο να συσχετίσουμε κάποια κορυφή με επανασύνδεση από ζώνη σε ζώνη, χωρίς να έχουμε άλλες πληροφορίες και έτσι είναι δύσκολο να καθορίσουμε με τη μέθοδο αυτή μόνο, την ακριβή τιμή του ενεργειακού χάσματος ενός ημιαγωγού. Είναι λοιπόν αναγκαίο, να γίνει κάποια συμπληρωματική μέτρηση η οποία να μας υποδεικνύει την τιμή του ενεργειακού χάσματος. Μια τέτοια μέτρηση είναι και η μέτρηση διαπερατότητας (transmittance). Ως διαπερατότητα μιας μονοχρωματικής δέσμης φωτός από ένα δείγμα, ορίζεται το κλάσμα της έντασης της δέσμης που διαπερνά το δείγμα  $I_T$  προς την ένταση της προσπίπτουσας δέσμης  $I$  (σχήμα 3.3), δηλαδή  $T = I_T/I$ . Σε ένα ημιαγωγό, η διαπερατότητα μιας μονοχρωματικής δέσμης φωτός μέσα απ'αυτό, εξαρτάται από την απορρόφηση του υλικού στο συγκεκριμένο μήκος κύματος ακτινοβολίας και το πάχος του, σύμφωνα με τη σχέση:

$$T \propto e^{-ad}$$

όπου  $a$  ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού και  $d$  το πάχος του. Σε ημιαγωγούς άμεσου χάσματος, όπως είναι τα νιτρίδια, αρχίζουμε να παρατηρούμε απορρόφηση όταν η ενέργεια



**Σχ.3.3** Αρχή μέτρησης διαπερατότητας σε δείγμα πάχους  $d$  και συντελεστή απορρόφησης  $a$ .

των φωτονίων της προσπίπτουσας δέσμης γίνει ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού λόγω μεταβάσεων από ζώνη σθένους σε ζώνη αγωγιμότητας, ενώ για μικρότερες ενέργειες φωτονίων της προσπίπτουσας δέσμης ο ημιαγωγός μας δεν απορροφά. Έτσι μπορούμε να χωρίσουμε ένα φάσμα διαπερατότητας σε τρεις περιοχές ενεργειακά: κάτω από το ενεργειακό χάσμα, γύρω απ'το ενεργειακό χάσμα και πάνω απ'αυτό. Όσο η ενέργεια των φωτονίων της

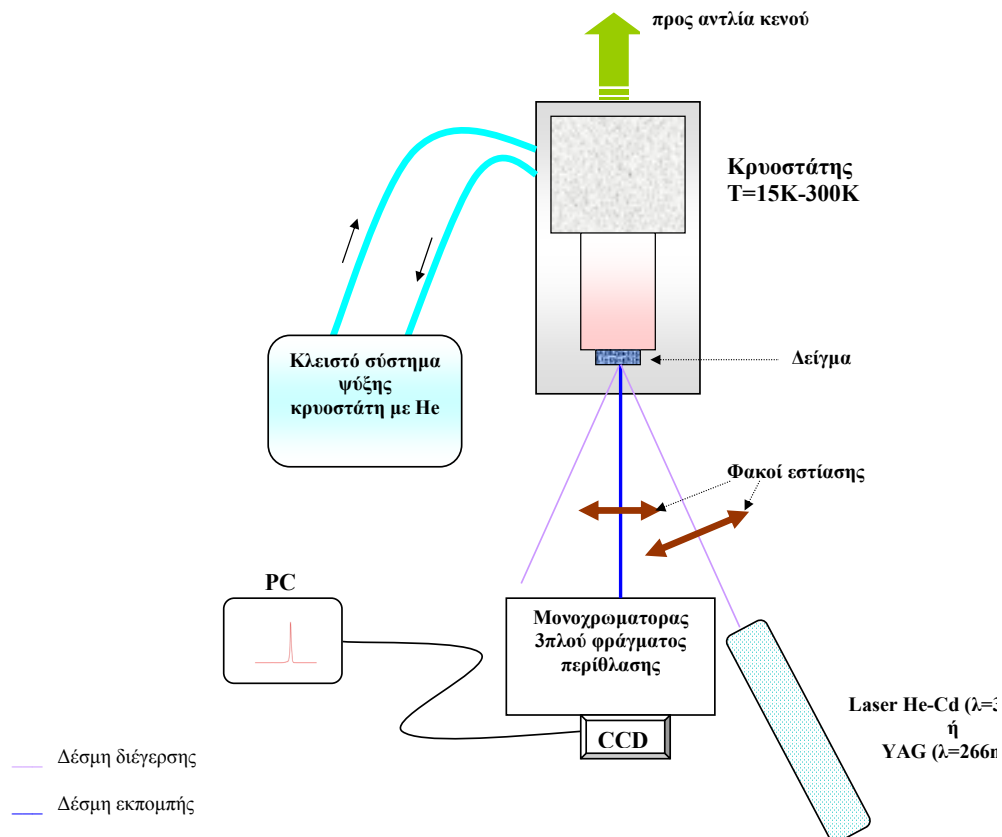
προσπίπτουσας δέσμης είναι μικρότερη απ'το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, η ένταση της δέσμης που εξέρχεται από την πίσω επιφάνεια θα εμφανίζει μια ταλαντωτική συμπεριφορά, που σχετίζεται με ενισχυτική συμβολή των πολλαπλά ανακλώμενων δεσμών μέσα στο ημιαγωγό φιλμ και θα συμβαίνει όταν ικανοποιείται η παρακάτω συνθήκη:  $2n(\lambda)d = m\lambda$ , όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος,  $n(\lambda)$  ο δείκτης διάθλασης του υλικού για το μήκος κύματος  $\lambda$ ,  $d$  το πάχος του δείγματος και  $m$  ακέραιος. Η ταλαντωτική συμπεριφορά της έντασης που διαπερνά το δείγμα  $I_T$ , αρχίζει να εξαφανίζεται όταν η απορρόφηση μέσα στον κρύσταλλο γίνεται σημαντική, δηλαδή συνήθως κοντά στο ενεργειακό χάσμα. Τότε θα παρατηρηθεί μια δραματική μείωση της έντασης  $I_T$  λόγω απορρόφησης. Η αρχή της απορρόφησης σε ένα φάσμα διαπερατότητας υποδεικνύει την τιμή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Για ενέργειες φωτονίων της προσπίπτουσας δέσμης μεγαλύτερες από το ενεργειακό χάσμα μπορεί να έχουμε πλήρη απορρόφηση, ανάλογα με το πόσο παχύ είναι το ημιαγωγό φιλμ. Τέλος στην περίπτωση που έχουμε ετεροδομή, είναι δυνατό να διακρίνουμε την απορρόφηση για κάθε στρώμα, το οποίο εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα του κάθε στρώματος και το πάχος του.



### 3.5 Αποτελέσματα οπτικών μετρήσεων

#### 3.5.1 Πειραματική διάταξη PL

Οι μετρήσεις φωτοφωταύγειας όλων των δειγμάτων έγιναν στο εργαστήριο οπτικών μετρήσεων της Ομάδας Μικροηλεκτρονικής. Η πειραματική διάταξη γι' αυτές τις μετρήσεις φαίνεται στο σχήμα 3.4. Η δέσμη της πηγής διέγερσης, αφού διέλθει από ένα οπτικό σύστημα, προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Στη συνέχεια η φωταύγεια του δείγματος, συγκεντρώνεται με ένα φακό πάνω στο ανιχνευτικό μας σύστημα και με το κατάλληλο λογισμικό απεικονίζεται στην οθόνη του υπολογιστή. Για την πηγή διέγερσης έχουμε δύο επιλογές: ένα συνεχές λέιζερ He-Cd μήκους κύματος 325 nm, ισχύος 35 mW και ένα παλμικό YAG μήκους κύματος 266 nm, με εύρος παλμού 0.5 ns, συχνότητας επανάληψης παλμών 7.6 kHz, μέσης ισχύος 5 mW. Το οπτικό σύστημα αποτελείται από μία ίριδα και ένα συγκεντρωτικό φακό από χαλαζία (quartz). Το άνοιγμα της ίριδας ρυθμίζεται έτσι, ώστε να παίρνουμε το κεντρικό μέρος της δέσμης, ενώ τα κάτοπτρα είναι έτσι



Σχήμα 3.4 Πειραματική διάταξη μετρήσεων φωτοφωταύγειας.

τοποθετημένα ώστε να εστιάζεται η δέσμη πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Το δείγμα είναι κολλημένο, με θερμικά αγωγήμη κόλλα πάνω σε βάση από χαλκό, το όλο σύστημα είναι σε κενό ( $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  mbar) και ψύχεται με ένα κλειστό κύκλωμα με He. Έτσι μπορούμε να ψύξουμε το δείγμα μέχρι τους 17 °K. Σε κάθετη διεύθυνση με την επιφάνεια του δείγματος βρίσκεται ένας συγκεντρωτικός φακός, ο οποίος εστιάζει τη δέσμη της φωταύγειας πάνω στο ανιχνευτικό σύστημα και μπορεί να εκτελεί μικροκινήσεις στις διευθύνσεις x-y-z. Ο φακός αυτός αποτελείται από χαλαζία (quartz), ώστε να μην απορροφά στην περιοχή του υπεριώδους που μας ενδιαφέρει (από 250 nm και πάνω). Ο προσανατολισμός του δείγματος είναι τέτοιος ώστε η ανακλώμενη ακτίνα του λέιζερ που διεγείρει το δείγμα να κατευθύνεται εκτός της οπτικής γωνίας ανίχνευσης. Το τελευταίο αποτελείται από ένα μονοχρωμάτορα, μια κάμερα CCD (Charge Coupling Device), τα συστήματα ελέγχου τους και έναν υπολογιστή. Η κάμερα CCD έχει σύστημα ψύξης με υγρό άζωτο, ώστε να ελαχιστοποιείται ο θόρυβος στο σήμα και η θερμοκρασία λειτουργίας της κατά τη διάρκεια των μετρήσεών μας ήταν οι -100 °C. Τα συστήματα ελέγχου του μονοχρωμάτορα και της κάμερας μπορούμε να τα χειριστούμε μέσω κατάλληλου λογισμικού συστήματος απ'τον υπολογιστή.

### 3.5.2 Φάσματα-Ανάλυση

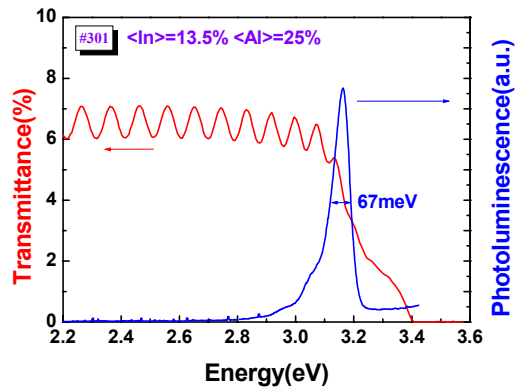
Με τη διάταξη που μόλις περιγράψαμε έγινε ο οπτικός χαρακτηρισμός των τετραμερών δειγμάτων μας. Είπαμε για τα τετραμερή που έχουν αναπτυχθεί με τη μέθοδο MBE, ότι η έρευνα που έχει γίνει, καθώς και η σχετική βιβλιογραφία είναι πολύ περιορισμένες. Η συμπεριφορά του τετραμερούς κράματος InAlGaN, και συγκεκριμένα, η εξάρτηση του ενεργειακού του χάσματος από τη σύστασή του και τα ποσοστά των συστατικών του, το είδος των οπτικών μεταβάσεων που έχουμε μέσα στο υλικό, καθώς και η κρυσταλλική του ποιότητα, έπρεπε αρχικά να διερευνηθούν. Γι'αυτό, ξεκινήσαμε τη μελέτη μας από λεπτά στρώματα τετραμερών πάνω σε υποστρώματα GaN (βλ. Παρ.3.1). Στη συνέχεια η έρευνα μας επικεντρώθηκε στην πειραματική επιβεβαίωση της αντιστάθμισης ή μη των εσωτερικών πεδίων σε ετεροδομές με Κ.Π. InAlGaN/GaN. Για το σκοπό αυτό έγινε σύγκριση με ετεροδομές κβαντικών πηγαδιών GaN/AlGaN, που έπαιξαν το ρόλο δομών αναφοράς, αφού αυτές οι δομές χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ισχυρότατων ηλεκτρικών πεδίων<sup>10, 11</sup>.

Όλα τα τετραμερή δείγματα έδωσαν κορυφές εκπομπής στα φάσματα φωτοφωταύγειας. Θέλοντας να εξακριβώσουμε σε τι είδους μετάβαση οφείλεται η κορυφή εκπομπής που βλέπουμε για τα λεπτά υμένια τετραμερών στο φάσμα PL, κάναμε μετρήσεις διαπερατότητας στα ίδια δείγματα. Στο σχήμα 3.5 φαίνεται το φάσμα διαπερατότητας και η κορυφή εκπομπής από το φάσμα PL ενός τετραμερούς δείγματος με  $\langle \text{In} \rangle = 13.5\%$  και  $\langle \text{Al} \rangle = 25\%$ . Βλέπουμε ξεκάθαρα, από τη σύγκριση των δύο φασμάτων, ότι η κορυφή εκπομπής του τετραμερούς υλικού,

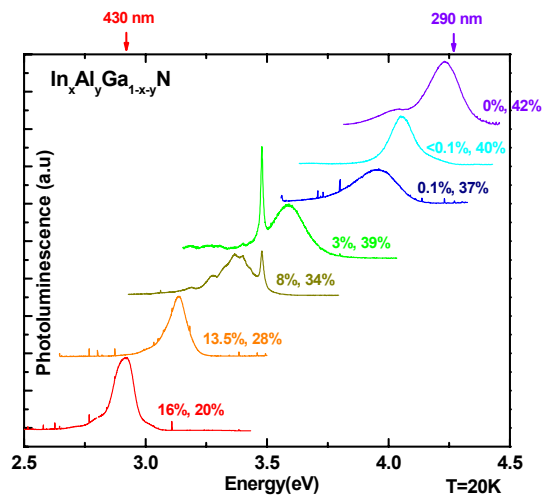
οφείλεται σε επανασύνδεση στα άκρα των ζωνών, αφού η ενέργεια που βρίσκεται αυτή η κορυφή (3.15 eV), βρίσκεται στην περιοχή της ενέργειας που αρχίζει η απότομη πτώση της έντασης της δέσμης που διαπερνά το δείγμα (βλέπε παρ.3.4.2). Επομένως το τετραμερές με τις συγκεκριμένες συστάσεις σε In και Al, που φαίνονται στο σχήμα 3.5, έχει μικρότερο ενεργειακό χάσμα από το GaN, που στη

βιβλιογραφία είναι  $\approx 3.47$  eV (σε χαμηλές θερμοκρασίες). Ας σημειωθεί ότι, το ενεργειακό χάσμα του τελευταίου δεν διακρίνεται ξεκάθαρα στο φάσμα διαπερατότητας λόγω της ισχυρής απορρόφησης που έχουμε στο τετραμερές, αλλά και του μεγάλου πάχους του ίδιου του στρώματος GaN (2.5  $\mu\text{m}$ ). Στο ίδιο φάσμα και μακριά από την περιοχή απορρόφησης, βλέπουμε τους κροσσούς συμβολής των πολλαπλά ανακλώμενων ακτίνων μέσα στο δείγμα, για ενέργειες μικρότερες του ενεργειακού χάσματος και των δύο ημιαγωγών (τετραμερές κράμα νιτρίδιου και GaN), που αποτελούν το δείγμα. Να σημειώσουμε ότι η κορυφή του τετραμερούς στο φάσμα PL του σχήματος 3.5, παρουσιάζει πολύ μικρό εύρος (67meV), σε σχέση με αντίστοιχες μετρήσεις σε τετραμερή που υπάρχουν στη βιβλιογραφία<sup>2, 12</sup> και που αναπτύχθηκαν με άλλες μεθόδους επιταξίας (MOCVD κ.α.), ενδεικτικό της υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας των MBE δειγμάτων μας.

Στο σχήμα 3.6 φαίνονται τα φάσματα PL για μια σειρά λεπτών υμενίων από τετραμερή νιτρίδια  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  πάνω σε υπόστρωμα GaN, για ένα εύρος συγκεντρώσεων In και Al:  $x=0-0.16$  και  $y=0.20-0.42$  αντίστοιχα. Η σύσταση των τετραμερών καθορίστηκε με μετρήσεις RBS και φαίνεται στο σχήμα. Βλέπουμε ότι, μεταβάλλοντας τη σύσταση του τετραμερούς σε In και Al, αλλάζει η θέση της αντίστοιχης κορυφής στα φάσματα PL,



*Σχήμα 3.5* Τυπικά φάσματα διαπερατότητας  $T$  και φωτοφωταύγειας  $PL$  σε τετραμερή, που υποδεικνύουν την επανασύνδεση από ζώνη σε ζώνη.



**Σχήμα 3.6** Φάσματα PL για μια σειρά τετραμερών δειγμάτων με διαφορετικές συστάσεις σε In και Al. Ανάλογα με τη σύσταση του τετραμερούς μεταβάλλεται το ενεργειακό χάσμα του κράματος και η αντίστοιχη ενέργεια μετάβασης. Με μικρή μεταβολή της  $\langle \text{In} \rangle$  από 3-8% το τετραμερές κράμα έχει αντίστοιχα, μεγαλύτερο ή μικρότερο χάσμα από το GaN.

κορυφή του τετραμερούς διακρίνουμε και την οξεία κορυφή του GaN. Για μεν συστάσεις:  $\langle \text{In} \rangle = 3\%$  και  $\langle \text{Al} \rangle = 39\%$ , η οξεία κορυφή του GaN προκύπτει σε μικρότερη ενέργεια απ'ότι του τετραμερούς, το οποίο σημαίνει ότι το  $\text{In}_{0.03}\text{Al}_{0.39}\text{Ga}_{0.58}\text{N}$  έχει μεγαλύτερο χάσμα απ'ότι το GaN. Για τις συγκεντρώσεις:  $\langle \text{In} \rangle = 8\%$  και  $\langle \text{Al} \rangle = 34\%$ , το τετραμερές  $\text{In}_{0.08}\text{Al}_{0.34}\text{Ga}_{0.58}\text{N}$  έχει μικρότερο χάσμα απ'ότι το GaN. Επομένως με σχετικά μικρή μεταβολή στη συγκέντρωση του In, από 3% έως 8%, το τετραμερές μπορεί να έχει μεγαλύτερο ή μικρότερο ενεργειακό χάσμα απ'ότι το GaN. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στον μεγάλο συντελεστή απόκλισης από τη γραμμικότητα του In (In bowing coefficient) στη σχέση που υπολογίζει το ενεργειακό χάσμα του τετραμερούς σαν συνάρτηση των συγκεντρώσεων  $x$  του In και  $y$  του Al (βλ. παρ. 2.2.2).

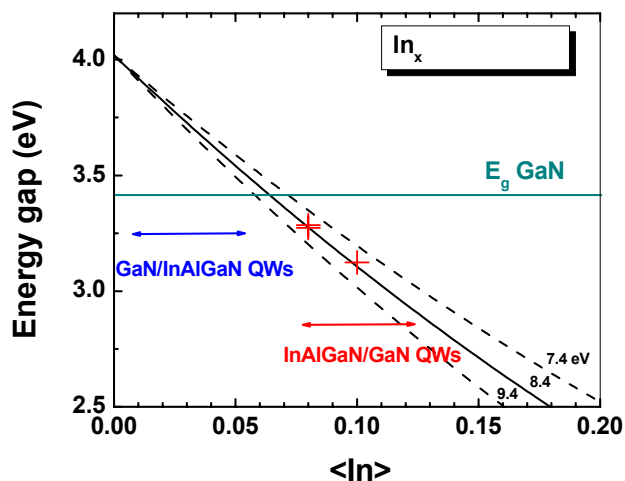
Το ενεργειακό χάσμα του τετραμερούς  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ , εκφράστηκε σε σχέση με τα ποσοστά  $x$  και  $y$ , στην παράγραφο 2.2.2. Μια άλλη έκφραση, συμπεριλαμβάνοντας και την επίδραση σ'αυτό της ελαστικής παραμόρφωσης του πλέγματος  $S$  λόγω της ετεροεπιταξίας του τετραμερούς πάνω σε υποστρώματα GaN, είναι:

$$E_g = E_g(\text{GaN}) + y\Delta E_g(\text{AlN}, \text{GaN}) + x\Delta E_g(\text{InN}, \text{GaN}) - b_{\text{Al}}y(1-y) - b_{\text{In}}x(1-x) + S$$

όπου  $\Delta E_g$  είναι η διαφορά των ενεργειακών χασμάτων των αντίστοιχων διμερών που βρίσκονται στις παρενθέσεις και  $b_{\text{Al}}$ ,  $b_{\text{In}}$  οι συντελεστές απόκλισης από τη γραμμικότητα του

επομένως αλλάζει και το ενεργειακό χάσμα του κράματος. Έτσι έχουμε εκπομπή σε ένα εύρος ενεργειών, από  $\sim 2.9$  eV έως  $\sim 4.25$  eV, το οποίο αντιστοιχεί σε εύρος μηκών κύματος, από 290nm έως 430nm. Μπορούμε επομένως, μεταβάλλοντας τη σύσταση του κράματος σε In και Al, να αλλάζουμε το ενεργειακό του χάσμα. Στα δύο κεντρικά φάσματα του σχήματος 3.6, εκτός από την

In και του Al αντίστοιχα. Για τα μεγέθη αυτά έχουμε τις τιμές:  $E_g(GaN)=3.41$  eV στους  $300^\circ K$ ,  $\Delta E_g(AlN, GaN)=2.73$  eV,  $\Delta E_g(InN, GaN)=-1.57$ eV,  $b_{Al}=1eV^{13, 14}$ . Τις τιμές για τα ενεργειακά χάσματα τετραμερών δειγμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις In και Al τις καθορίσαμε πειραματικά από τα φάσματα διαπερατότητας. Στο σχήμα 3.7 φαίνεται η γραφική απεικόνιση της παραπάνω σχέσης συναρτήσεως του ποσοστού x του In για τρεις διαφορετικές τιμές του  $b_{In}$ , θέτοντας το ποσοστό του Al σταθερό και ίσο με 30% και χρησιμοποιώντας τις τιμές για τα  $E_g(GaN)$ ,  $\Delta E_g$  και  $b_{Al}$  που μόλις προαναφέρθηκαν. Για τη γραφική απεικόνιση αυτή αγνοήσαμε την επίδραση της ελαστικής παραμόρφωσης του πλέγματος στο ενεργειακό χάσμα ( $S=0$ ). Αναλύοντας με ακτίνες-X τα τετραμερή μας δείγματα, βρήκαμε για τρία πολύ μικρή διαφορά στην πλεγματική σταθερά a, και άρα υποθέσαμε γι'αυτά μικρή ελαστική παραμόρφωση ( $S \approx 0$ ). Στο σχήμα 3.7 φαίνονται τα αντίστοιχα πειραματικά σημεία γι'αυτά τα τρία δείγματα, αφού καθορίσαμε πειραματικά τα ενεργειακά τους χάσματα και διορθώνοντάς τα ελάχιστα, ώστε να αναχθούν στις τιμές  $E_g$  που θα είχαν αν η συγκέντρωση τους σε Al ήταν 30% (τα δείγματα αυτά είχαν  $\langle Al \rangle = 29$  και 34% αντίστοιχα). Βλέπουμε ότι η καμπύλη που τα αναπαριστά με μεγάλη ακρίβεια είναι



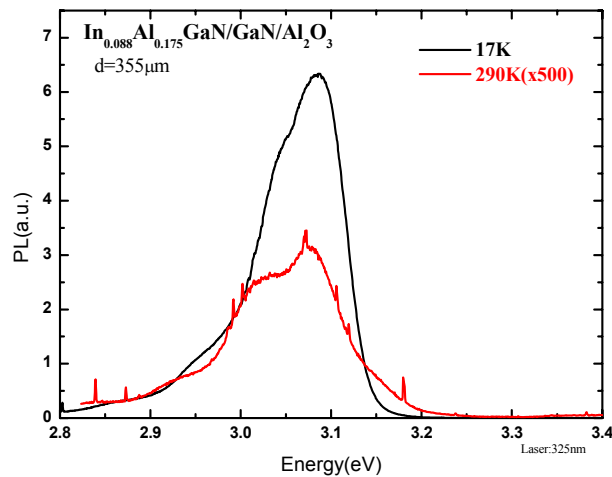
**Σχήμα 3.7** Θεωρητικές καμπύλες του ενεργειακού χάσματος τετραμερών με τη  $\langle In \rangle$ , για τρεις τιμές  $b_{In}$  και τα πειραματικά σημεία από τρία δείγματα. Η καμπύλη που αναπαριστά καλύτερα τα πειραματικά μας σημεία, είναι αυτή που υπολογίστηκε για  $b_{In}=8.4$  eV

η καμπύλη που υπολογίσαμε για  $b_{In}=8.4$  eV. Άρα για συγκεντρώσεις In γύρω στο 10% ο συντελεστής μη γραμμικότητας του In στα τετραμερή δείγματα εκτιμάται στα 8.4 eV, μια τιμή που είναι παραάνω από διπλάσια από ότι έχει ανακοινωθεί για το  $In_{0.10}Ga_{0.90}N^{15}$ . Ένα βασικό, επίσης, πόρισμα του σχήματος 3.7 είναι ότι, το τετραμερές  $In_xAl_{0.30}Ga_{0.70-x}N$  έχει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα απ'ότι το GaN, για συγκεντρώσεις In από 0 έως  $\sim 6.0\%$ , ενώ το αντίθετο συμβαίνει για μεγαλύτερες

συγκεντρώσεις In. Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των τετραμερών

κραμάτων νιτριδίων, που θα πρέπει να ληφθεί υπ'όψιν, ειδικά όταν θα πρέπει να σχηματίσουμε κβαντικές ετεροδομές, χρησιμοποιώντας GaN και τετραμερή.

Μια άλλη μέτρηση που πρέπει να γίνει ώστε να εξεταστεί η κρυσταλλική ποιότητα του υλικού και η καταλληλότητά του για χρήση σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, είναι η μέτρηση της φωταύγειας για διάφορες θερμοκρασίες. Στο σχήμα 3.8, βλέπουμε το φάσμα PL ενός τυπικού δείγματος τετραμερούς σε θερμοκρασίες  $T=20$  και  $300^{\circ}\text{K}$ . Βλέπουμε ότι το τετραμερές υλικό δίνει φωταύγεια μέχρι και σε θερμοκρασία δωματίου. Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας από  $20^{\circ}\text{K}$  σε  $300^{\circ}\text{K}$ ,

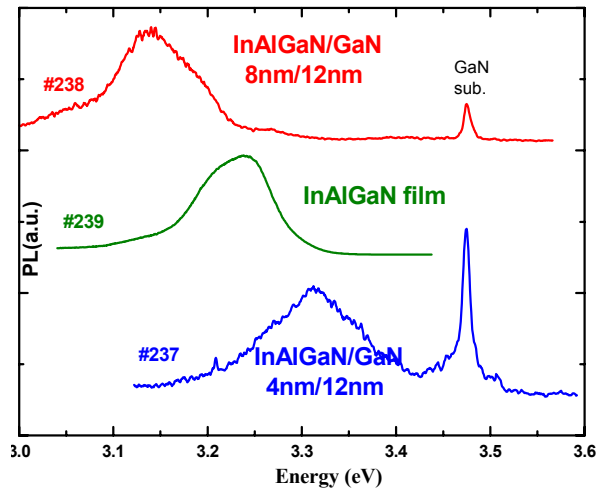


**Σχ.3.8** Φάσμα PL τετραμερούς, στους 17K και 300K. Η ένταση της κορυφής γι' αυτές τις δύο θερμοκρασίες μειώθηκε κατά ένα παράγοντα 1000.

αύξησης του αριθμού μη οπτικών

επανασυνδέσεων των φορέων, μέσω διαδικασιών μη οπτικής επανασύνδεσης (σκέδαση από φωνόνια, κρυσταλλικές ατέλειες, παγίδες). Ο παράγοντας μείωσης της έντασης PL για το συγκεκριμένο δείγμα είναι γύρω στο 1000, το οποίο μπορεί να χαρακτηριστεί παραπάνω από ικανοποιητικό. Το τετραμερές υλικό, μπορεί επομένως να χαρακτηριστεί καλής κρυσταλλικής ποιότητας και κατάλληλο για χρήση του σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.

Έχοντας κάνει ένα πρώτο χαρακτηρισμό των οπτικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ , προχωρούμε στο χαρακτηρισμό δειγμάτων με Κ.Π. InAlGaN/GaN. Στο σχήμα 3.9 φαίνονται τα φάσματα PL τριών δειγμάτων, ενός λεπτού υμενίου  $\text{In}_{0.08}\text{Al}_{0.29}\text{Ga}_{0.63}\text{N}$  και δύο δειγμάτων με 7 Κ.Π.  $\text{In}_{0.08}\text{Al}_{0.29}\text{Ga}_{0.63}\text{N}/\text{GaN}$ , ίδιου πάχους στρώματος GaN και διαφορετικού πάχους InAlGaN, με ίδιες συστάσεις τετραμερούς. Τα πάχη των στρώματων τετραμερούς φαίνονται στο σχήμα και καθορίστηκαν με μετρήσεις XRD. Η πρώτη παρατήρηση από αυτό το σχήμα είναι ότι το δείγμα που έχει μικρότερο πάχος στρώματος τετραμερούς χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ενέργεια μετάβασης. Αυτό αποδεικνύει ότι τα στρώματα τετραμερούς, για τις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις, σχηματίζουν τα κβαντικά πηγάδια, σε συμφωνία και με τις σχέσεις 2.6.1-2, που συνδυαζόμενες δίνουν την εξάρτηση της ενέργειας μετάβασης με το πλάτος των πηγαδιών.



**Σχ.3.9** Φάσματα PL λεπτού φιλμ (#239), Κ.Π. 4nm (#237) και 8nm (#238) τετραμερούς υλικού  $In_{0.08}Al_{0.29}Ga_{0.63}N/GaN$ . Είναι φανερό ότι το στρώμα τετραμερούς αποτελεί το κβαντικό πηγάδι της ετεροδομής.

όπου η ενέργεια μετάβασης στο δείγμα με τα 8 nm πλάτος πηγαδιού είναι μικρότερη απ'ότι στο λεπτό υμένιο. Η μόνη εξήγηση που θα μπορούσε να το δικαιολογήσει είναι η ύπαρξη πεδίου πόλωσης στο στρώμα με τετραμερές.

Η σχέση 2.6.2 δίνει την ενέργεια μετάβασης σ'ένα πηγάδι. Αν συμπεριλάβουμε την επίδραση του πεδίου σ'αυτήν τη σχέση, θεωρώντας τη στάθμη για  $n=1$ , έχουμε:

$$e_1 h_1 = E_g + E_{e1} + E_{hh1} - eFL_{QW} \quad (3.5.1)$$

όπου  $F$  το πεδίο μέσα στο πηγάδι και  $L_{QW}$  το πλάτος του πηγαδιού. Το πεδίο στο στρώμα του κβαντικού πηγαδιού δίνεται από τη σχέση 2.5.3.1:

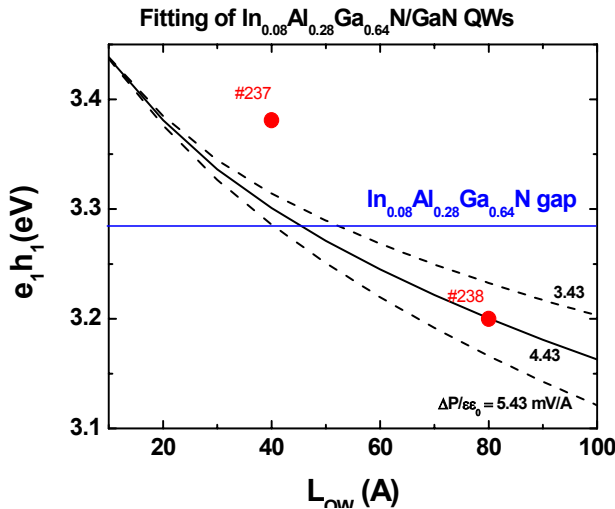
$$F = \frac{\Delta P \cdot L_B}{\epsilon \epsilon_0 (L_W + L_B)}, \quad (3.5.2)$$

όπου οι διηλεκτρικές σταθερές των στρωμάτων του τετραμερούς και του GaN θεωρήθηκαν ίσες. Στο σχήμα 3.10 φαίνονται οι υπολογισμοί μας για τη σχέση 3.5.1, με την προσέγγιση παραβολικών ζωνών, που δίνει την ενέργεια μετάβασης του πηγαδιού συναρτήσει του πλάτους του, αφήνοντας το εσωτερικό πεδίο ως ανεξάρτητη μεταβλητή. Οι ενέργειες  $E_{e1}$  και  $E_{hh1}$ , είναι οι ενέργειες δέσμευσης τριγωνικού πηγαδιού, ενώ στη σχέση 3.5.2 τα  $L_{B,W}$  είναι τα συνολικά πάχη όλων των στρωμάτων GaN και InAlGaN αντίστοιχα, θεωρώντας επίσης το ολικό, μακροσκοπικό πεδίο στην περιοχή με τα πηγάδια μηδέν. Ο τελευταίος όρος της 3.5.1 λαμβάνει υπόψιν της τη μείωση της ενέργειας μετάβασης (redshift), λόγω της ύπαρξης πεδίου

Επιπλέον επαληθεύοντας όσα είπαμε λίγο πριν για τον συντελεστή μη γραμμικότητας του In, το  $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$  με  $x=0.08$  έχει μικρότερο ενεργειακό χάσμα απ'ότι το GaN. Βέβαια, από τη στιγμή που ένα υλικό αποτελεί το κβαντικό πηγάδι μιας ετεροδομής, θα περίμενε κανείς η ενέργεια μετάβασης του, να είναι μεγαλύτερη από αυτήν ενός λεπτού υμενίου από το ίδιο υλικό λόγω φαινομένου χωρικού περιορισμού (σχέση 2.6.2). Αυτό δε συμβαίνει στην περίπτωση του σχήματος 3.9,



μέσα στο στρώμα του πηγαδιού. Γι'αυτό εξάλλου ισχύει και η εξίσωση 3.5.2. Το  $E_g$  στη σχέση 3.5.1 υπολογίστηκε πειραματικά από το σχήμα 3.9 για το δείγμα που είχε ένα λεπτό υμένιο με τετραμερές  $\text{In}_{0.08}\text{Al}_{0.29}\text{Ga}_{0.63}\text{N}$  (δείγμα #239). Στο σχήμα 3.10 φαίνονται τρεις καμπύλες, για τρεις τιμές του εσωτερικού πεδίου, καθώς και πειραματικά σημεία από τα δύο

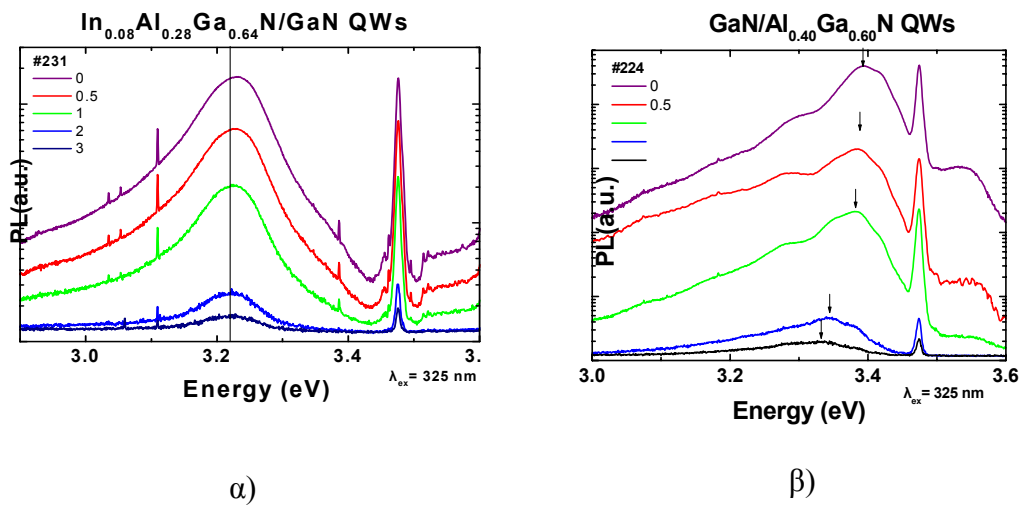


**Σχήμα 3.10** Απεικόνιση της ενέργειας μετάβασης του πηγαδιού με το πλάτος του, για 3 διαφορετικές τιμές εσωτερικού πεδίου. Τα πειραματικά σημεία συμφωνούν με την καμπύλη των 4.43 mV/Å.

δείγματα με Κ.Π. ίδιας σύστασης τετραμερούς (#237, 238). Τόσο η τιμή του  $E_g$  του τετραμερούς  $\text{In}_{0.08}\text{Al}_{0.29}\text{Ga}_{0.63}\text{N}$ , όσο και οι ενέργειες μετάβασης για τα δύο δείγματα με Κ.Π. υπολογίστηκαν πειραματικά από το σχήμα 3.9 και από την εμπειρική σχέση που συνδέει την ενέργεια εκπομπής και απορρόφησης ενός ημιαγωγού λόγω της μετατόπισης Stokes<sup>16</sup>:  $e_1h_1 = E_{PL} + 0.6\Gamma_{inh}$ , όπου  $E_{PL}$  είναι η ενεργειακή θέση της κορυφής στο φάσμα PL και  $\Gamma_{inh}$  είναι το ανομοιογενές εύρος της. Η καμπύλη που αναπαριστά καλύτερα τις ενέργειες  $e_1h_1$  των δειγμάτων μας είναι για τιμή της ποσότητας  $\Delta P/\epsilon\epsilon_0=4.43 \text{ mV/\AA}$ , η οποία αντιστοιχεί σε τιμή εσωτερικού πεδίου  $2.65 \text{ mV/\AA}$  ( $=0.265 \text{ MV/cm}$ ). Το πεδίο αυτό, παρόλο που είναι περίπου τέσσερις φορές μικρότερο απ'ότι σε ισοδύναμες δομές (παρόμοια ασυνέχεια στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ πηγαδιού και φράγματος δυναμικού)  $\text{GaN}/\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  ( $\sim 1.0 \text{ MV/cm}$ )<sup>10, 11</sup>, γεγονός που αποδεικνύει τη δυνατότητα να πετύχουμε, με αύξηση της συγκέντρωσης In, Κ.Π. τετραμερών με μηδενικό εσωτερικό πεδίο.

Το γεγονός της ύπαρξης πεδίου στο στρώμα του τετραμερούς  $\text{In}_{0.08}\text{Al}_{0.29}\text{Ga}_{0.63}\text{N}$  δε μας εκπλήσει, αφού τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 2.7 (σχήμα 2.7.3), προέβλεπαν ότι ποσοστό Al γύρω στο 30% το ποσοστό του In θα πρέπει να είναι κοντά στο 15%, για να έχουμε συνθήκη μηδενικού πεδίου. Η σύσταση των δειγμάτων μας δεν ικανοποιεί την τελευταία σχέση, οπότε είναι λογικό στο στρώμα του τετραμερούς να υπάρχει πεδίο. Σαν περαιτέρω επιβεβαίωση, ότι το πεδίο στα πηγάδια InAlGaN/GaN είναι μειωμένο, συγκρίναμε στο σχήμα 3.11 τα φάσματα PL ενός

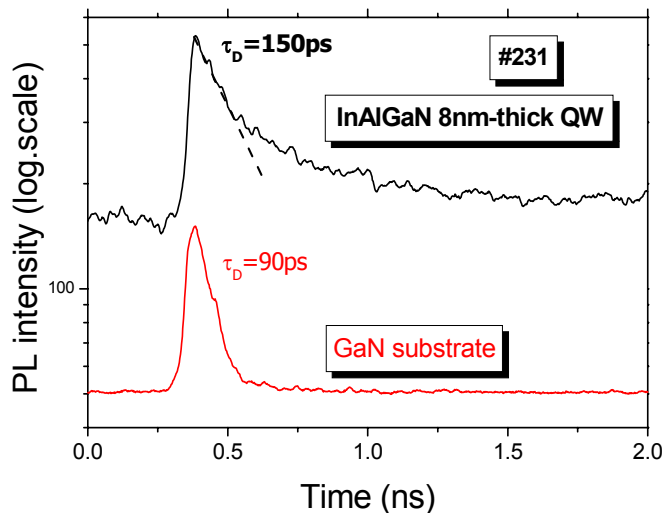




**Σχ.3.11** Εξάρτηση της ενεργειακής θέσης της κορυφής PL από την ισχύ της δέσμης του λέιζερ που διεγείρει: α) τετραμερή Κ.Π  $In_{0.10}Al_{0.35}Ga_{0.55}N/GaN$  και β) Κ.Π.  $GaN/Al_{0.40}Ga_{0.60}N$ . Το blueshift της ενέργειας της κορυφής των Κ.Π στο β) είναι πολύ πιο έντονο απ'ότι στο α).

δείγματος με 10 Κ.Π. I  $In_{0.08}Al_{0.34}Ga_{0.58}N/GaN$ , με πάχος πηγαδιού 8 nm, για διαφορετικές ισχύεις της δέσμης διέγερσης. Στο ίδιο σχήμα φαίνονται για σύγκριση τα αντίστοιχα φάσματα για δομές  $GaN/Al_{0.40}Ga_{0.60}N$ . Αυτό που παρατηρούμε είναι, ότι το δείγμα με τετραμερή πηγάδια παρουσιάζει ασθενή εξάρτηση από την ισχύ της δέσμης διέγερσης, σε σχέση με την μετατόπιση της κορυφής εκπομπής προς υψηλότερες ενέργειες (energy blueshift) που παρουσιάζει το δείγμα με πηγάδια GaN όσο αυξάνεται η ισχύς της δέσμης διέγερσης. Η αύξηση της τελευταίας ισοδυναμεί με αύξηση του αριθμού των φορέων μέσα στο πηγάδι και σε επακόλουθη, σταδιακή αντιστάθμιση του εσωτερικού πεδίου και του κβαντικά περιορισμένου φαινομένου Stark (QCSE). Από την ασθενή εξάρτηση της θέσης της κορυφής μετάβασης του τετραμερούς πηγαδιού με την ισχύ της δέσμης διέγερσης, σε σχέση με την εμφανή μετατόπιση προς υψηλότερες ενέργειες των πηγαδιών GaN/AlGaN, επιβεβαιώνεται το σημαντικά μικρότερο εσωτερικό πεδίο στα τετραμερή απ'ότι στις δομές GaN/AlGaN.

Μία άλλη μέτρηση που μπορεί να επαληθεύσει το μειωμένο πεδίο μέσα στα κβαντικά πηγάδια τετραμερών, είναι η χρονική εξέλιξη της έντασης του μεγίστου της κορυφής της φωταύγειας (PL peak intensity). Μ'αυτή τη μέτρηση μπορεί κανείς να εκτιμήσει το χρόνο που οι διεγερμένοι φορείς αποδιεγείρονται οπτικά μέσα στο πηγάδι (decay time). Όταν μιλήσαμε για τις συνέπειες της ύπαρξης εσωτερικού πεδίου σε κβαντικά πηγάδια, είπαμε ότι μια απ'αυτές είναι και ο χωρικός διαχωρισμός των διεγερμένων φορέων μέσα σ'αυτά. Αν υπάρχει πεδίο μέσα στο κβαντικό πηγάδι, οι φορείς θα επανασυνδέονται με οπτικό τρόπο σε αρκετά μεγαλύτερους χρόνους απ'ότι χωρίς πεδίο λόγω μειωμένης επικάλυψης των



**Σχήμα 3.12** Χρονοεξελισσόμενη PL για δείγμα με Κ.Π. τετραμερών. Για σύγκριση φαίνεται και η μέτρηση για υπόστρωμα, καλής ποιότητας, GaN.

αντίστοιχος χρόνος μπορεί να είναι από 1 μέχρι και 3 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος<sup>10, 17</sup>. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται η ίδια μέτρηση σε υπόστρωμα GaN υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας. Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύουν την πεποίθησή μας ότι στα πηγάδια τετραμερών τα εσωτερικά πεδία είναι αρκετά μειωμένα σε σχέση με συνήθεις δομές GaN/AlGaN.

### 3.6 Κάποια πρώτα συμπεράσματα για τα τετραμερή νιτρίδια

Από τις πειραματικές μετρήσεις και την ανάλυση που μόλις προηγήθηκε, είμαστε σε θέση να βγάλουμε κάποια πρώτα συμπεράσματα για την οπτική συμπεριφορά των τετραμερών κραμάτων νιτρίδιων. Έτσι από μετρήσεις φωτοφωταύγειας και διαπερατότητας, διαπιστώσαμε ότι ο κύριος τρόπος οπτικής επανασύνδεσης σε αυτά τα υλικά είναι με επανασύνδεση στις άκρες των ζωνών. Το ενεργειακό χάσμα του κράματος InAlGaN μεταβάλλεται με τη σύστασή του σε In και Al, καλύπτοντας ένα εύρος ενεργειών μετάβασης από ~2.9 eV έως ~4.25 eV. Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του υλικού αυτού είναι ο ασυνήθιστα μεγάλος συντελεστής μη γραμμικότητας του In, που εκτιμήθηκε στα 8.4 eV. Εξαιτίας αυτού, το ενεργειακό χάσμα του InAlGaN θα είναι άλλοτε μικρότερο και άλλοτε μεγαλύτερο απ' του GaN, ανάλογα με τη συγκέντρωση του In. Επιπλέον όλα τα δείγματα τετραμερών έδωσαν εκπομπή φωτός ακόμα και για θερμοκρασία δωματίου, πράγμα που

κυματοσυναρτήσεών τους. Στο σχήμα 3.12 φαίνεται η χρονική εξέλιξη της έντασης της κορυφής του κβαντικού πηγαδιού για ένα δείγμα με Κ.Π.

$\text{In}_{0.08}\text{Al}_{0.34}\text{Ga}_{0.58}\text{N}/\text{GaN}$ . Εκεί παρατηρούμε ότι ο χρόνος μείωσης, με οπτικό τρόπο, των φορέων είναι ~ 150ps, τη στιγμή που για πηγάδια GaN/AlGaN, ίδιου πάχους, ο

υποδεικνύει την, τουλάχιστον, ικανοποιητική κρυσταλλική του ποιότητα και τη δυνατότητα του για χρήση σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.

Οι δομές μας με κβαντικά πηγάδια InAlGaN/GaN, παρόλο που χαρακτηρίζονται από ένα μη μηδενικό πεδίο, έδειξαν πολύ καλύτερη συμπεριφορά από αντίστοιχες δομές GaN/AlGaN, τόσο στη μη εξάρτηση της θέσης του μεγίστου PL με την ισχύ διέγερσης της δέσμης, όσο και με τον μικρό χρόνο οπτικής επανασύνδεσης των φορέων μέσα στο κβαντικό πηγάδι (~150ps). Το πεδίο μέσα στο στρώμα του τετραμερούς υπολογίστηκε ότι είναι 0.265 MV/cm, το οποίο παρόλο που είναι αρκετά μεγάλο, είναι περίπου τέσσερις φορές μικρότερο απ'ότι σε ισοδύναμες δομές GaN/AlGaN (~ 1.0 MV/cm).

Έτσι με την μερική αντιστάθμιση του εσωτερικού πεδίου, που παρατηρήθηκε στα κβαντικά πηγάδια τετραμερών, επαληθεύτηκε και πειραματικά η πεποίθησή μας ότι μπορούμε να έχουμε τέτοιες δομές απαλλαγμένες από εσωτερικά πεδία. Το ότι τα δικά μας δείγματα χαρακτηρίζονται από μειωμένο εσωτερικό πεδίο, μας ενθαρρύνει να προχωρήσουμε περαιτέρω, στην κατασκευή και χαρακτηρισμό δομών λέιζερ, όπου η ενεργός τους περιοχή θα αποτελείται από Κ.Π. InAlGaN/GaN. Το μειωμένο πεδίο μέσα στην ενεργό περιοχή μιας τέτοιας δομής, θα μπορούσε να δώσει στα λέιζερ νιτριδίων καλύτερα χαρακτηριστικά λειτουργίας, όπως για παράδειγμα χαμηλότερο κατώφλι δράσης λέιζερ. Το τελευταίο, θα συνεισέφερε στο να μειωθούν αρκετά οι μικροί χρόνοι ζωής που χαρακτηρίζουν τα λέιζερ νιτριδίων, που είναι και ο κυριώτερος λόγος που δεν υπάρχουν φτηνά και εμπορικά λέιζερ με μήκος κύματος εκπομπής στην φασματική περιοχή του υπεριώδους. Θα ήταν πραγματικά ενδιαφέρον το γεγονός να διαπιστώσουμε και πειραματικά, χαμηλότερο κατώφλι δράσης λέιζερ στα δείγματά μας με μειωμένο εσωτερικό πεδίο. Προηγείται όμως ο σχεδιασμός και κατασκευή μιας τέτοιας δομής λέιζερ, πράγμα που θα μας απασχολήσει στο υπόλοιπο της παρούσας εργασίας.

### 3.7 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

<sup>1</sup> Hirayama et al., Phys. Stat. Sol. (a) 188 (2001) 83

<sup>2</sup> Ryu et al., App. Phys. Lett. 80 (2002) 3730

<sup>3</sup> Kuokstis et al., App. Phys. Lett. 79 (2001) 4375

<sup>4</sup> J.Singh, Semiconductor Optoelectronics, McGraw-Hill (1995)

<sup>5</sup> E.Dimakis et al., J. Crystal Growth 251 (2003) 476

<sup>6</sup> Growth and Characterisation of Semiconductors, R.A.Stradling, P.C.Klipstein (Ed.), Adam Hilger (1990)

- <sup>7</sup> **J.Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications**
- <sup>8</sup> P.Bhattacharya, Semiconductor Optoelectronic Devices, 2<sup>nd</sup> Ed., Prentice-Hall (1997)
- <sup>9</sup> T. Ogino and M. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 2395
- <sup>10</sup> R.Langer et al., App. Phys. Lett. 74 (1999) 3827
- <sup>11</sup> J.Simon et al., Phys. Rev. B 61 (2000) 7211
- <sup>12</sup> G.Tamulaitis et al., App. Phys. Lett 77 (2000) 2136
- <sup>13</sup> H. Angerer et al. , Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1504
- <sup>14</sup> G. Steude et al., phys. stat. sol. (b) 205 (1998) R7
- <sup>15</sup> M.D. McCluskey et al., Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 2725
- <sup>16</sup> F. Yang, M. Wilkinson, E. J. Austin, K. P. O'Donnell, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 323
- <sup>17</sup> J.S. Im et al., Phys. Rev. B **57** (1998) R9435

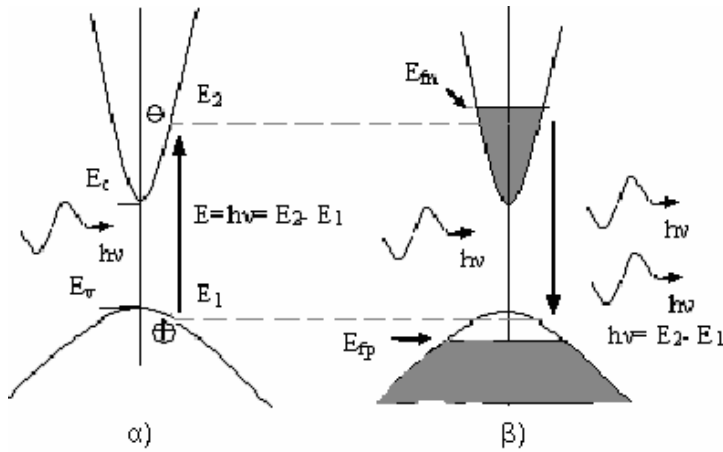
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

## Σχηματισμός δομών Λείζερ

### 4.1 Ανάγκη σχηματισμού κοιλότητας λείζερ

Η δράση λείζερ σ'έναν ημιαγωγό βασίζεται στην εξαναγκασμένη εκπομπή φωτός (stimulated emission), όταν φορείς, που έχουν διεγερθεί με οπτικό ή ηλεκτρικό τρόπο (εφαρμογή τάσης), επανασυνδέονται υπό την παρουσία Η/Μ κύματος. Η ενέργεια μετάβασης των φορέων θα είναι ίση με την ενέργεια των φωτονίων του Η/Μ κύματος, που παρουσία του γίνεται η επανασύνδεση των φορέων. Ας δούμε όμως σύντομα τη διαδικασία δράσης λείζερ σ'έναν ημιαγωγό από την αρχή.

Ας θεωρήσουμε έναν ημιαγωγό στους 0°K. Η ζώνη σθένους θα είναι πλήρως κατειλημμένη, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας θα είναι εντελώς άδεια (σχήμα 4.1α). Αν μέσα απ'τον ημιαγωγό διέρχονται φωτόνια ενέργειας  $E=hn$ , με την ενέργεια αυτή να είναι μεγαλύτερη απ'το ενεργειακό χάσμα, τότε θα δημιουργηθούν ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών. Τα ηλεκτρόνια αρχίζουν να γεμίζουν τη ζώνη αγωγιμότητας, ξεκινώντας από τις ενεργειακά χαμηλότερες καταστάσεις, ενώ ίσος αριθμός οπών θα αρχίσουν να γεμίζουν το άνω άκρο της ζώνης σθένους (σχήμα 4.1β). Η πιθανότητα κατάληψης των καταστάσεων από τους φορείς στις αντίστοιχες ζώνες, θα υπακούει τη στατιστική Fermi-Dirac, ενώ το κάθε είδος φορέα θα έχει τη δική του ψευδοστάθμη Fermi,  $E_{fn}$  για τα ηλεκτρόνια και  $E_{fp}$  για τις οπές (σχήμα 4.1β). Οι ψευδοστάθμες Fermi είναι ίσες με τις ενεργειακά υψηλότερες κατειλημμένες καταστάσεις



**Σχήμα 4.1** Απορρόφηση (α) και εξαναγκασμένη εκπομπή (β) σε ημιαγωγό άμεσου χάσματος.

στη ζώνη αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα, με όλες τις καταστάσεις μέχρι την ενέργεια  $E_{fn}$  γεμάτες από ηλεκτρόνια και όλες τις καταστάσεις μέχρι την ενέργεια  $E_{fp}$  γεμάτες από οπές. Αφού έχουν δημιουργηθεί αυτοί οι πληθυσμοί ηλεκτρονίων και οπών στη ζώνη αγωγιμότητας και σθένους

αντίστοιχα, φωτόνια με ενέργειες μεταξύ του  $E_g$  και του  $\Delta E_f = E_{fn} - E_{fp}$  δεν μπορούν να απορροφηθούν περαιτέρω. Μπορούν όμως να προκαλέσουν εξαναγκασμένη εκπομπή φωτονίων σ' αυτές τις ενέργειες, με ταυτόχρονη επανασύνδεση ζευγών ηλεκτρονίου-οπής. Ο ρυθμός απορρόφησης και εκπομπής φωτονίων απ' τον ημιαγωγό θα είναι τότε:

$$r_{abs} = P[1 - f_n(E_2)]f_p(E_1)N_p(h\nu)$$

$$r_{stim} = Pf_n(E_2)[1 - f_p(E_1)]N_p(h\nu)$$

όπου  $P$  είναι η πιθανότητα της μετάβασης,  $f_{n,p}$  είναι οι κατανομές Fermi ηλεκτρονίων και οπών αντίστοιχα και  $N_p(h\nu) = n_{h\nu}u_{h\nu}$  η πυκνότητα των φωτονίων στην ενέργεια  $E=h\nu$ , με  $n_{h\nu}$  την πιθανότητα να βρίσκεται ένα φωτόνιο στην ενέργεια  $h\nu$  και  $u_{h\nu}$  η ενεργειακή πυκνότητα καταστάσεων. Για να κυριαρχεί η εξαναγκασμένη εκπομπή θα πρέπει προφανώς να ισχύει:  $r_{abs} < r_{stim}$ , το οποίο μας οδηγεί στην:  $f_n(E_2) > f_p(E_1)$ <sup>1</sup>. Η τελευταία συνθήκη εκφράζει, σε σύστημα ενεργειακών ζωνών, την αναστροφή πληθυσμού (population inversion) που συναντάμε σε ένα ενεργό υλικό με δύο στάθμες. Όταν λέμε ενεργό υλικό εννοούμε το μέσο που διεγείρεται και τελικά δίνει φωτόνια με εξαναγκασμένη εκπομπή. Με αυτήν τη συνθήκη μπορούμε να έχουμε οπτικό κέρδος, δηλαδή ο αριθμός των φωτονίων που εξέρχονται από το ενεργό υλικό, ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας, να είναι μεγαλύτερος απ' αυτόν που εισέρχεται σ' αυτήν, στη συγκεκριμένη ενέργεια.

Από τη στιγμή που έχουμε αναστροφή πληθυσμού στον ημιαγωγό θα συμβαίνουν ταυτόχρονα αυθόρμητη και εξαναγκασμένη εκπομπή. Το φάσμα εκπομπής σ' αυτή τη φάση δεν είναι διαφορετικό από ένα φάσμα PL. Τα φωτόνια με ενέργεια γύρω απ' την ενέργεια της κορυφής του φάσματος εκπομπής είναι περισσότερα στον αριθμό, απ' ότι για τις άλλες ενέργειες και προκαλούν με τη σειρά τους την εκπομπή περισσότερων φωτονίων σ' αυτήν την ενέργεια, μέσω εξαναγκασμένης εκπομπής. Έτσι, η ένταση της κορυφής στο φάσμα εκπομπής μεγαλώνει, ενώ ταυτόχρονα το εύρος της κορυφής περιορίζεται. Το φως που προκύπτει μέχρι στιγμής από την εξαναγκασμένη εκπομπή είναι ασύμφωνο. Για να έχουμε δράση λέιζερ θα πρέπει να ικανοποιούνται οι εξής συνθήκες: α) το οπτικό κέρδος να είναι μεγαλύτερο από τις απώλειες στην κοιλότητα και β) το φως να είναι σύμφωνο.

Σε λέιζερ αερίων, η συμφωνία μπορεί να επιτευχθεί με την τοποθέτηση του ενεργού υλικού μέσα σε μια κοιλότητα Fabry-Perot. Μια τέτοια κοιλότητα αποτελείται συνήθως από δύο επίπεδα κάτοπτρα, τοποθετημένα παράλληλα σε μια απόσταση  $d$ . Τα φωτόνια της εξαναγκασμένης εκπομπής ταξιδεύουν μέσα στην κοιλότητα, ανακλώνται στο ένα κάτοπτρο, διέρχονται από το ενεργό υλικό δημιουργώντας περισσότερα φωτόνια, ανακλώνται στο άλλο κάτοπτρο, επαναδιέρχονται από το ενεργό υλικό κ.ο.κ. Τελικά, αυτό που συμβαίνει είναι να σχηματίζονται στάσιμα κύματα (επιτρεπτοί τρόποι ταλάντωσης) μέσα στην κοιλότητα, για εκείνες τις συχνότητες φωτονίων, που τα μήκη κύματος που τους αντιστοιχούν, ικανοποιούν την παρακάτω συνθήκη:

$$d = m \frac{\lambda}{2n}, \quad m=0, 1, 2, \dots$$

όπου  $d$  το μήκος της κοιλότητας,  $\lambda$  το μήκος κύματος και  $n$  ο δείκτης διάθλασης του υλικού σ' αυτό το μήκος κύματος. Έτσι αρχικά όλοι οι επιτρεπτοί τρόποι ταλάντωσης θα ενισχύονται και θα υπάρχουν μέσα σε μια κοιλότητα. Όμως κάποια ή κάποιες από τις συχνότητες των επιτρεπτών τρόπων ταλάντωσης θα είναι κοντά ή θα συμπίπτουν με την ενέργεια του μεγίστου του φάσματος του οπτικού κέρδους και θα είναι αυτός (ή αυτοί) που θα ενισχυθούν επιλεκτικά, αρκεί το οπτικό κέρδος για αυτόν, να είναι μεγαλύτερο από τις απώλειες μέσα στο υλικό. Μ' αυτόν τον τρόπο ικανοποιείται η πρώτη συνθήκη για δράση λέιζερ.

Συνήθως η ενεργός περιοχή των λέιζερ ημιαγωγών αποτελείται από μια ετεροδομή με πολλαπλά κβαντικά πηγάδια (Multiple Quantum Well Lasers), κατάλληλα σχεδιασμένη (υλικά, πάχη στρωμάτων κ.α.) ώστε να έχει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά (μήκος κύματος κ.α.). Η κοιλότητα σ' αυτήν την κατηγορία λέιζερ, σχηματίζεται συνήθως με κοπή του ημιαγωγού (cleaving) κατά μήκος επιπέδων φυσικής κοπής (cleavage planes). Άλλοι τρόποι σχηματισμού κοιλότητας είναι να χαρακτηί ο ημιαγωγός, είτε με υγρά χημικά (υγρή χάραξη)

είτε με πλάσμα (ξηρή χάραξη). Τα πλαϊνά τοιχώματα που προκύπτουν σ'όλες τις περιπτώσεις παίζουν το ρόλο κατόπτρων (ανακλούν το φως που ταξιδεύει μέσα στην κοιλότητα) λόγω της μεγάλης ασυνέχειας στους δείκτες διάθλασης του ημιαγωγού και του αέρα. Οι καθρέπτες που προκύπτουν από φυσική κοπή του ημιαγωγού είναι, οπτικά, οι καλύτεροι δυνατοί από τους αντίστοιχους που μπορούν να σχηματιστούν με οποιαδήποτε άλλη διαδικασία. Για να έχουμε δράση λέιζερ θα πρέπει το οπτικό κέρδος να αντισταθμίζει τις απώλειες στο υλικό, λόγω απορρόφησης και τις απώλειες στους καθρέπτες, λόγω κάποιου ποσοστού της δέσμης που ξεφεύγει από την κοιλότητα. Η συνθήκη κατοφλίου για δράση λέιζερ με μαθηματική έκφραση είναι:

$$g_{th} = \alpha + \frac{1}{2d} \ln\left(\frac{1}{R_1 R_2}\right) \quad (4.1.1)$$

όπου  $\alpha$  είναι οι απώλειες μέσα στο υλικό,  $R_1$  και  $R_2$  οι ανακλαστικότητες των καθρεπτών και  $d$  το μήκος της κοιλότητας. Για ημιαγωγούς, οι ανακλαστικότητες των πλαϊνών τοιχωμάτων δεν είναι υψηλές (~32% για cleaved GaAs), ενώ υπάρχουν τρόποι να αυξήσει κανείς την ανακλαστικότητα του ενός ή και των δύο καθρεπτών.

Είδαμε λοιπόν ότι για να σχηματιστεί μια δομή λέιζερ ημιαγωγών, θα πρέπει να υπάρχει: η ενεργός περιοχή που θα παρέχει το οπτικό κέρδος και η κοιλότητα, με τους δυο καθρέπτες στην άκρη της, που θα παρέχει την κατάλληλη επιλεκτική ενίσχυση (feedback) ενός ή περισσότερων τρόπων ταλάντωσης (modes). Η σχεδίαση μιας δομής λέιζερ έχει να κάνει, αφενός με τη σχεδίαση της ετεροδομής, δηλαδή με τα υλικά, τα πάχη και τη σειρά που θα έχουν τα διάφορα στρώματα της ετεροδομής και αφετέρου με την γεωμετρία της διάταξης και τον τρόπο που θα επιτευχθεί κατασκευαστικά αυτή η γεωμετρία. Με τη σχεδίαση της ετεροδομής και τη γεωμετρία μιας δομής λέιζερ θα ασχοληθούμε στο υπόλοιπο του κεφαλαίου.

## 4.2 Θέματα σχεδίασης δομών λέιζερ

Το βασικό συμπέρασμα του προηγούμενου κεφαλαίου ήταν ότι, οι δομές με κβαντικά πηγάδια  $\text{In}_{0.08}\text{Al}_{0.34}\text{Ga}_{0.58}\text{N}/\text{GaN}$  παρουσιάζουν σαφώς καλύτερη οπτική συμπεριφορά, τουλάχιστον όσον αφορά τη φωτοφωταύγεια, απ'ότι οι ισοδύναμες δομές με κβαντικά πηγάδια  $\text{GaN}/\text{AlGaIn}$ , λόγω του μειωμένου εσωτερικού πεδίου στην περιοχή των πηγαδίων

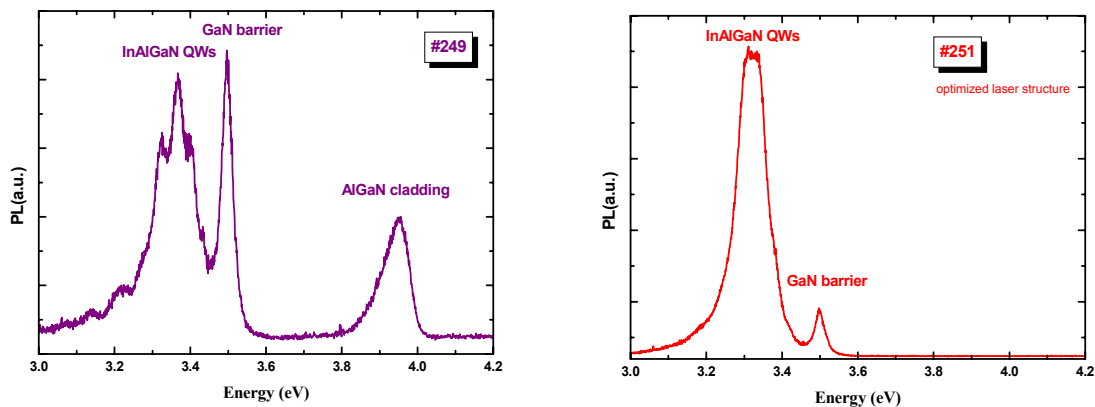


των τετραμερών. Έτσι η ενεργός περιοχή της δομής λείζερ που κατασκευάσαμε αποτελούνταν από τρία κβαντικά πηγάδια  $\text{In}_{0.08}\text{Al}_{0.34}\text{Ga}_{0.58}\text{N}/\text{GaN}$ . Σχηματική περιγραφή των δομών λείζερ που κατασκευάστηκαν φαίνεται στο σχήμα 4.2. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και η δομή αναφοράς με Κ.Π.  $\text{GaN}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ , που κατασκευάστηκε για σύγκριση των χαρακτηριστικών λείζερ με τα τετραμερή.



**Σχήμα 4.2** Οι δομές λείζερ με τετραμερή (αριστερά) και αναφοράς (δεξιά).

Για την ανάπτυξη των ετεροδομών αυτών, που έγινε με τη μέθοδο MBE, έπρεπε να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες ώστε τα υλικά που την αποτελούν να έχουν, όσο το δυνατό, καλή κρυσταλλική ποιότητα, με ελάχιστο αριθμό κρυσταλλικών ατελειών. Θυμίζουμε ότι οι κρυσταλλικές ατέλειες, γενικά, λειτουργούν ως παγίδες φορέων και μειώνουν την πιθανότητα για οπτικές επανασυνδέσεις. Η σχεδίαση της υπόλοιπης δομής έπρεπε να είναι τέτοια, ώστε οι φορείς που θα διεγερθούν με οπτικό τρόπο σε όλα τα στρώματα της δομής, να καταλήγουν και να συλλέγονται στα πηγάδια μετά από τη θερμική



**Σχήμα 4.3** Φάσματα PL δύο δομών τετραμερών πηγαδιών, 4nm (δεξιά) και 8nm (αριστερά). Καλύτερη συλλογή φορέων γίνεται στο δείγμα με τα 8nm πηγάδι.

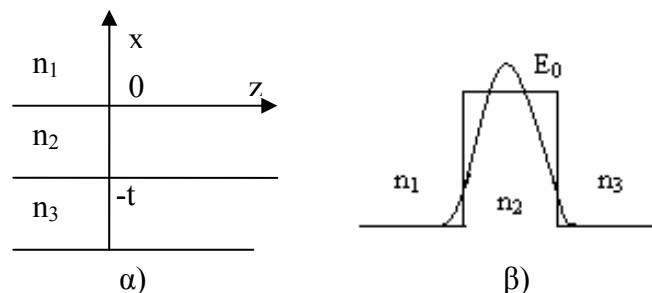
αποδιέγερσή τους. Στο σχήμα 4.3 φαίνονται τα φάσματα PL στους 20°K, για δύο δομές λείζερ με πηγάδια τετραμερών στην ενεργό τους περιοχή. Οι δυο δομές διαφέρουν μόνο στο πάχος των στρωμάτων τετραμερών, που αποτελούν τα Κ.Π., τα οποία είναι 4nm στο δείγμα #249

και 8nm στο δείγμα #251. Στο φάσμα του #249 βλέπουμε ότι η σχετική ένταση της κορυφής του GaN είναι μεγαλύτερη απ'ότι του τετραμερούς, ενώ φαίνεται και η κορυφή του στρώματος cladding AlGaIn. Απ'την άλλη στο φάσμα του #251 η κυρίαρχη κορυφή εκπομπής είναι αυτή των πηγαδιών, ενώ η κορυφή του GaN είναι πολύ μικρότερη σε ένταση απ'αυτή των πηγαδιών. Επίσης στο φάσμα του #251 η κορυφή του στρώματος cladding δε φαίνεται. Είναι φανερό ότι, στη δομή του δείγματος #251 η συλλογή και παγίδευση των φορέων μέσα στα πηγάδια είναι καλύτερη, οπότε και η πιθανότητα μετάβασης είναι μεγαλύτερη σ'αυτήν την περίπτωση.

Το επόμενο βήμα στη σχεδίαση ετεροδομών λέιζερ, είναι να ληφθεί υπόψιν η κυματοδότηση του φωτός μέσα στην κοιλότητα. Κυματοδότηση γενικά, έχουμε όταν το φως περιορίζεται χωρικά σε ένα μέσο, με υψηλότερο δείκτη διάθλασης απ'ότι έξω απ'αυτό και ταξιδεύει κατά μήκος αυτού του μέσου. Σε μία οπτική ίνα για παράδειγμα, το μέσο που ταξιδεύει το H/M κύμα έχει σχήμα κυλινδρικό, με το δείκτη διάθλασης να μειώνεται υπεργραμμικά με την ακτίνα ( $n(r) \propto r^{-2}$ ), όσο κινούμαστε από το κέντρο προς το περίβλημα. Στους ημιαγωγούς μπορούμε να έχουμε κυματοδότηση όταν το φως ταξιδεύει μέσα σε ένα στρώμα που έχει ψηλότερο πραγματικό δείκτη διάθλασης  $n_2$  και αποτελεί την ενεργό περιοχή του λέιζερ, από δύο άλλα  $n_1, n_3$ , που βρίσκονται εκατέρωθέν του, με την προϋπόθεση ότι:  $n_1, n_3 < n_2$  (σχήμα 4.3α). Έτσι τα στρώματα της ετεροδομής πρέπει να είναι τέτοια ώστε, να ισχύει η τελευταία σχέση μεταξύ των δεικτών διάθλασης των στρωμάτων. Αν υποθέσουμε ότι το ηλεκτρικό πεδίο του H/M κύματος περιγράφεται από μια εξίσωση της μορφής:

$$E_y = E_m(x) \exp(\omega t - \beta_m z) \quad (4.2.1)$$

όπου  $m$  είναι ακέραιος και  $\beta_m$  είναι το κυματόνισμα και λύσουμε γι'αυτό την κυματική εξίσωση στις τρεις περιοχές, θα δούμε ότι, για να έχουμε τρέχον κύμα κατά μήκος του άξονα  $z$ , στο στρώμα με δ.δ.  $n_2$  και αποσβένον στις περιοχές με δ.δ.  $n_1, n_3$ , θα πρέπει το κυματόνισμα να παίρνει διακριτές, επιτρεπτές τιμές (ιδιοτιμές). Η εξίσωση του



**Σχήμα 4.4** Σχεδιάγραμμα ενός κυματοδηγού σε έναν ημιαγωγό α). Στο β) φαίνεται η αντιστοιχία στο σχήμα του θεμελιώδους κυματοδηγούμενου ρυθμού με την πρώτη δέσμη κατάσταση ηλεκτρονίων μέσα σε Κ Π

κύματος, για κύμα που περιγράφεται από την σχέση 4.2.1, είναι αντίστοιχη με την εξίσωση του Schroedinger για ηλεκτρόνιο σε πηγάδι δυναμικού (η αντιστοιχία φαίνεται στο σχήμα 4.4β). Έτσι τα  $\beta_m$  είναι οι επιτρεπτές τιμές του κυματανύσματος. Κάθε  $\beta_m$  περιγράφει και έναν διαμορφωμένο τρόπο ταλάντωσης σ' αυτόν τον κυματοδηγό. Η σχέση που δίνει τις ιδιοτιμές αυτές είναι αρκετά περίπλοκη και δεν θα παρατεθεί εδώ<sup>2</sup>. Αν κανονικοποιήσουμε τις εξισώσεις 4.2.1, ώστε:

$$\int_{-\infty}^{\infty} E_m^*(x) E_n(x) dx = \delta_{nm} \quad , \quad (4.2.2)$$

όπου  $\delta_{nm}$  είναι το δέλτα του Kronecker, τότε μπορεί να οριστεί ένας παράγοντας χωρικού περιορισμού (confinement factor) των διαμορφωμένων ρυθμών ο οποίος θα ορίζεται ως<sup>1</sup>:

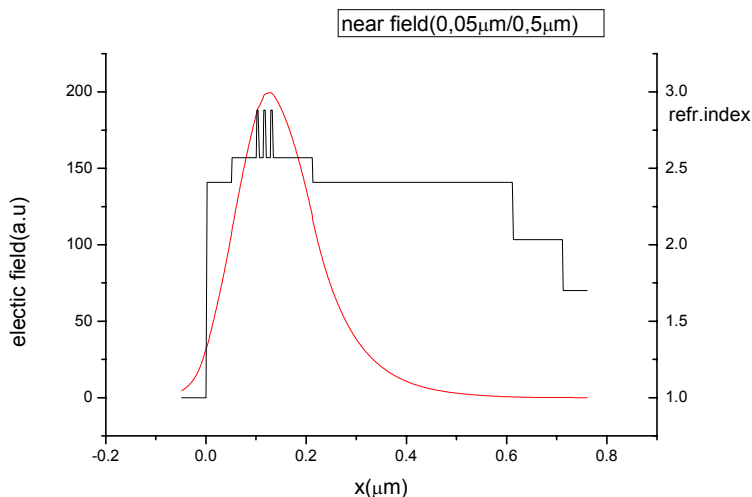
$$\Gamma_m = \int_{-t}^0 E_m^2(x) dx \quad , \quad (4.2.3)$$

ο οποίος παράγοντας μας δίνει το ποσοστό της ενέργειας του ρυθμού που βρίσκεται μέσα στην ενεργό περιοχή. Για να έχει ένα λέιζερ χαμηλό κατώφλι δράσης λέιζερ, πρέπει να έχει καλό παράγοντα περιορισμού (για πλήρη περιορισμό:  $\Gamma=1$  και συμβαίνει συνήθως όταν  $t > 100\text{nm}$ ). Η συνθήκη κατωφλίου γίνεται τώρα:

$$\Gamma g_{th} = \alpha + \frac{1}{2d} \ln\left(\frac{1}{R_1 R_2}\right) \quad (4.2.4)$$

για να συμπεριλάβει κανείς και το ποσοστό του κυματοδηγούμενου ρυθμού που “απλώνεται” έξω από την ενεργό περιοχή και θεωρούνται απώλειες.

Στο σχήμα 4.5 βλέπουμε τον θεμελιώδη ρυθμό TE σε μια δομή λέιζερ αναφοράς με Κ.Π. GaN/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N, όπως προέκυψαν μετά από θεωρητικούς υπολογισμούς. Το υπολογιστικό πρόγραμμα εξομοίωσης λαμβάνει ως εισαγόμενες μεταβλητές, διάφορες γεωμετρικές και οπτικές παράμετρος των στρωμάτων της δομής (πάχη, σχέσεις οπτικής διασποράς για τα διάφορα στρώματα, συντελεστές απορρόφησης κ.α.) και υπολογίζει τα TE πεδία μέσα και έξω από τη δομή, τον παράγοντα χωρικού περιορισμού  $\Gamma$  για τον κάθε ρυθμό και διάφορες άλλες παραμέτρους. Τα πάχη του τελευταίου στρώματος Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N πριν το



**Σχήμα 4.5** Ο θεμελιώδης TE κυματοδηγούμενος ρυθμός σε δομή με Κ.Π. GaN/AlGaN. Φαίνεται ο χωρικός περιορισμός του ρυθμού μέσα στην ενεργό περιοχή, όπως και οι δείκτες διάθλασης κάθε στρώματος.

τον  $c$ -άξονα των νιτριδίων). Η περιοχή με  $\delta.\delta.$   $n_2$ , σύμφωνα με τον προηγούμενο συμβολισμό μας, είναι η ενεργός περιοχή της δομής, ενώ στα δείγματά μας τα στρώματα με δείκτες διάθλασης  $n_1, n_3$  είναι αέρας και το στρώμα cladding αντίστοιχα.

### 4.3 Σχεδίαση της διάταξης για πειράματα οπτικής διέγερσης

Σε ένα ημιαγωγικό λέιζερ η άντληση μπορεί να γίνεται με ηλεκτρικό ή οπτικό τρόπο. Στα λέιζερ, που οι φορείς διεγείρονται με εφαρμογή τάσης (διοδικά λέιζερ), έχουμε συνήθως μια δομή  $p$ - $i$ - $n$ , όπου η περιοχή  $i$  είναι η ενεργός περιοχή μέσα στην οποία γίνεται η συλλογή και επανασύνδεση των φορέων από τις περιοχές  $p$  και  $n$ . Υπάρχουν διάφορες παράμετροι που επηρεάζουν τη λειτουργία ενός τέτοιου λέιζερ (έλεγχος των προσμίξεων διαφορετικού τύπου, ρεύματα διαρροής, σειριακές αντιστάσεις κ.α.). Τα λέιζερ που διεγείρονται με οπτικό τρόπο χαρακτηρίζονται και επηρεάζονται από λιγότερες παραμέτρους, ενώ είναι οι κατάλληλες δομές για να διερευνηθούν τόσο η σωστή σχεδίαση της ενεργού περιοχής αλλά κυρίως η καταλληλότητα των υλικών για την κατασκευή λέιζερ. Θα'λεγε κανείς ότι μια ετεροδομή λέιζερ, πριν αποτελέσει την ενεργό περιοχή ενός διοδικού λέιζερ, θα πρέπει να εξεταστεί σε πειράματα οπτικής διέγερσης. Θέλοντας λοιπόν εμείς, να διαπιστώσουμε και να επαληθεύσουμε την πεποίθησή μας για καλύτερη οπτική συμπεριφορά δομών με Κ.Π.

στρώμα cladding  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ , καθώς και του στρώματος αυτού, επιλέχθηκαν με γνώμονα τον καλό παράγοντα χωρικού περιορισμού  $\Gamma$ . Επίσης στο σχήμα 4.5 φαίνεται και η μεταβολή του  $\delta.\delta.$  κατά μήκος της δομής (ο άξονας των  $x$  εκφράζει το πάχος των στρωμάτων ξεκινώντας από την επιφάνεια του δείγματος και είναι παράλληλος με

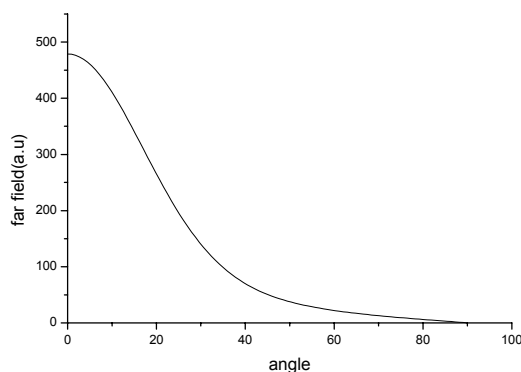
InAlGaIn/GaN, έναντι ισοδύναμων δομών GaN/AlGaIn, το πιο δόκιμο ήταν να κατασκευάσουμε δομές λείζερ, που να διεγείρονται με οπτικό τρόπο. Η κατασκευή οπτικά διεγερμένων δομών είναι πιο εύκολη και λιγότερο περίπλοκη απ'ότι είναι ενός διοδικού λείζερ, καθώς η κατασκευή του τελευταίου περιλαμβάνει διάφορα επιπλέον βήματα, όπως κατασκευή ωμικών επαφών στις p και n περιοχές, θερμικές ανοπτήσεις, cleaving ή χάραξη κ.α..

Με σκοπό την κατασκευή οπτικά διεγερμένης δομής λείζερ, έχουμε επιλέξει ταυτόχρονα και τη γεωμετρία της κοιλότητας της δομής μας. Σε ένα διοδικό λείζερ υπάρχουν δύο επιλογές όσον αφορά τη διεύθυνση που ταξιδεύει, ενισχύεται και τελικά εξέρχεται η δέσμη του λείζερ έξω από τον

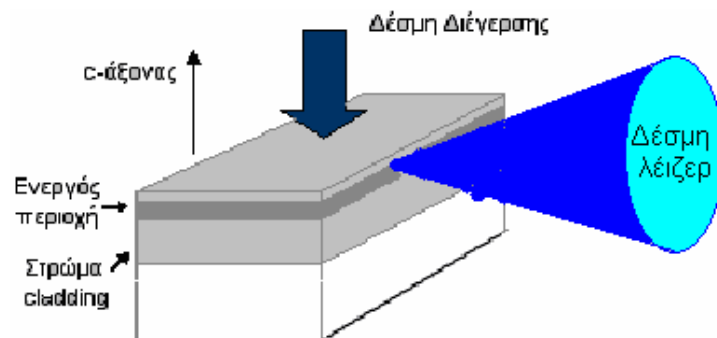
ημιαγωγό, σε σχέση με την πάνω επιφάνεια του δείγματος: τα λείζερ κάθετης εκπομπής (Vertical Cavity Surface Emitting Lasers) και τα λείζερ πλευρικής εκπομπής (edge emitting lasers).

Για την κατασκευή των πρώτων απαιτείται πλήρης έλεγχος της σύστασης και του πάχους των διαφόρων στρωμάτων κατά την επιταξιακή ανάπτυξη και δεν θα

επεκταθούμε περισσότερο. Στο σχήμα 4.6 φαίνεται διαγραμματικά η γεωμετρία μιας δομής



**Σχήμα 4.7** Γωνιακή κατανομή της εξερχόμενης δέσμης. Ο άξονας  $x$  είναι σε μοίρες.

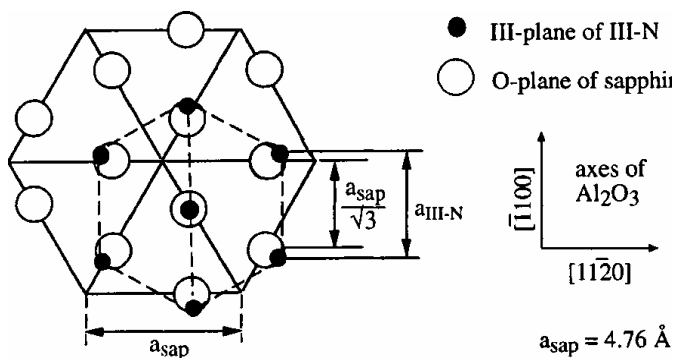


**Σχήμα 4.6** Δομή λείζερ που αντλείται με οπτικό τρόπο. Φαίνονται οι διάφορες περιοχές (ενεργός, στρώμα cladding) καθώς και η εξερχόμενη δέσμη, κωνικού σχήματος.

λείζερ πλευρικής εκπομπής, η οποία θα διεγείρεται οπτικά. Στο σχήμα αυτό φαίνεται η ενεργός περιοχή, που στα δείγματά μας αποτελείται από Κ.Π. τετραμερών και το στρώμα cladding AlGaIn. Φαίνεται επίσης και η εξερχόμενη δέσμη, η οποία θα έχει σχήμα κωνικό. Η γωνιακή κατανομή της έντασης της εξερχόμενης δέσμης μακριά από την πλευρική επιφάνεια εκπομπής φαίνεται στο σχήμα 4.7, όπως προέκυψε από τον ίδιο υπολογισμό με τη δομή του σχήματος 4.5. Βλέπουμε ότι το

μεγαλύτερο ποσοστό της δέσμης θα βρίσκεται σ'έναν κώνο με γωνιακό άνοιγμα  $\sim 20^\circ$ . Τα σχήματα, που θα πρέπει να κατασκευάσουμε πάνω στην επιφάνεια των δειγμάτων μας, είναι ημιαγωγικές νησίδες παραλληλεπίπεδου σχήματος, διαφόρων διαστάσεων, οι οποίες θα μοιάζουν πάρα πολύ με το σχεδιάγραμμα του σχήματος 4.6 και για χάρη συντομίας στο εξής, θα τα λέμε pads.

Από την παράγραφο 3.1 θυμόμαστε ότι ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη των δειγμάτων έχει χρησιμοποιηθεί ζαφείρι ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Οι κρύσταλλοι GaN, που έχουν αναπτυχθεί πάνω σε ζαφείρι έχουν περιστραφεί κατά μια γωνία  $30^\circ$ , γύρω από τον c-άξονα (σχήμα 4.8)<sup>3</sup>. Αποτέλεσμα αυτού είναι τα επίπεδα φυσικής κοπής του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  να μην συμπίπτουν με αυτά των νιτριδίων, επομένως να μη μπορεί να γίνει φυσική κοπή του GaN. Έτσι αν θέλει κανείς να σχηματίσει κοιλότητα λέιζερ πάνω σε δείγματα νιτριδίων που έχουν αναπτυχθεί πάνω σε ζαφείρι, η μόνη λύση που του απομένει είναι να χρησιμοποιήσει κάποια μέθοδο ξηρής χάραξης. Τα πλαϊνά τοιχώματα των παραλληλεπίπεδων σχημάτων (pads) θα αποτελούν τα κάτοπτρα της κοιλότητας και επομένως πρέπει να είναι, όσο γίνεται κάθετα και λεία. Οι διαστάσεις αυτών θα πρέπει να επιλεγούν έτσι ώστε να γίνεται καλύτερη διέγερση της δομής και συλλογή της εξερχόμενης δέσμης. Έτσι θα πρέπει, για παράδειγμα, το μέγεθος της δέσμης διέγερσης να είναι μικρότερο από την επιφάνεια του pad, ενώ το ύψος του θα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να εξέρχεται όλη η δέσμη απ'το δείγμα ανεμπόδιστη. Για να γίνει αυτό θα πρέπει πρωτίτερα να γίνει η σχηματοποίηση της επιφάνειας του δείγματος με φωτορητίνη.



**Σχήμα 4.8** Η διάταξη των ατόμων του (0001) επιπέδου του GaN πάνω σ'αυτά του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Υπάρχει μια στροφή  $30^\circ$  των αξόνων του πρώτου ως προς το δεύτερο λόγω ετεροεπιταξίας.

Οι διαδικασίες αυτές επεξεργασίας ημιαγωγών πραγματοποιούνται σε ειδικούς χώρους, τους στείρους χώρους (clean rooms), λόγω συγκεκριμένων περιβαλλοντικών συνθηκών που απαιτούνται για αυτές. Με τις τεχνικές, τα βήματα και τις λεπτομέρειες αυτής της διαδικασίας σε νιτρίδια θα ασχοληθούμε στα επόμενα δύο κεφάλαια.

#### 4.4 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

---

<sup>1</sup> P.Bhattacharya, Semiconductor Optoelectronic Devices, 2<sup>nd</sup> Ed., Prentice-Hall (1997)

<sup>2</sup> L.A.Coldren, S.W.Corzine, “Diode Lasers and Photonic Circuits”, John Willey-Interscience Pub.

<sup>3</sup>Jain et al. , APPLIED PHYSICS REVIEWS , J. Appl. Phys., Vol **87** , No 3 , Feb.2000

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

## Τεχνικές-διατάξεις επεξεργασίας λεπτών φιλμ Νιτριδίων

### 5.1 Βήματα διαδικασίας κατασκευής κοιλότητας

Η επεξεργασία και η κατασκευή διατάξεων ημιαγωγών (processing) αποτελούν ένα σημαντικό κεφάλαιο στη μικροηλεκτρονική και οπτοηλεκτρονική. Είναι το στάδιο, κατά το οποίο υλοποιείται μια κατασκευή, ξεκινώντας από το ετεροεπιταξιακό ημιαγωγικό υλικό και τη θεωρητική μελέτη των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κατασκευής. Οι πειραματικές διαδικασίες και τεχνικές που εφαρμόζονται, απαιτούν ελεγχόμενες περιβαντολλογικές συνθήκες, καθώς επίσης, όργανα και μηχανήματα υψηλής τεχνολογίας. Λόγω των ειδικών περιβαντολλογικών συνθηκών, οι διαδικασίες αυτές λαμβάνουν χώρα σε ειδικούς χώρους, τους στείρους χώρους (clean rooms).

Το βασικό χαρακτηριστικό των στείρων χώρων είναι η ελεγχόμενη συγκέντρωση του αέρα σε σωματίδια διάστασης μεγαλύτερη από 0.5  $\mu\text{m}$  και αυτό είναι και το κριτήριο κατηγοριοποίησής τους σε τάξεις. Τα δικά μας πειράματα έγιναν σε στείρο χώρο τάξης 1000, το οποίο σημαίνει ότι υπάρχουν το πολύ 1000 σωματίδια / κυβικό πόδι, με διάσταση > 0.5  $\mu\text{m}$ . Να σημειώσουμε ότι οι στείροι χώροι που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (LSI, VLSI) είναι τάξης 100 ή μικρότερης, ενώ ένα συνηθισμένο δωμάτιο είναι τάξης 100,000 το λιγότερο. Μέσα σ'ένα στείρο χώρο η θερμοκρασία και η υγρασία είναι επίσης ελεγχόμενες, ενώ ο φωτισμός είναι συγκεκριμένος. Η ανάγκη για παρουσία μικρού αριθμού σωματιδίων, συγκεκριμένων διαστάσεων, γίνεται



αμέσως κατανοητή αν αντιληφθούμε ότι οι διαστάσεις των διατάξεων, που θέλουμε να κατασκευάσουμε, είναι της κλίμακας μικρομέτρων ή, σπανιότερα, νανομέτρων, δηλαδή συγκρίσιμων διαστάσεων με αυτών της αιωρούμενης σκόνης. Η θερμοκρασία, η υγρασία και ο φωτισμός επηρεάζουν τη διαδικασία της λιθογραφίας και πιο συγκεκριμένα τη φωτοευαίσθητη ουσία που χρησιμοποιείται, τη φωτορητίνη. Αναλυτικότερα για τη φωτολιθογραφία θα μιλήσουμε παρακάτω. Είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι όσοι εργάζονται μέσα σ'ένα στείρο χώρο πρέπει να είναι ντυμένοι με κατάλληλες στολές και να φορούν γάντια, για να μη μολύνουν τα δείγματα με σωματίδια και επιδερμικό λίπος, ενώ η επαφή των δειγμάτων γίνεται με ειδικά εργαλεία, τις λαβίδες.

Η τελευταία παράγραφος του προηγούμενου κεφαλαίου, περιέγραφε τη γεωμετρία της δομής λέιζερ που θέλουμε να κατασκευάσουμε. Η γεωμετρία αυτή είναι απλή και τα κατασκευαστικά βήματα επίσης. Θα χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο ξηρής χάραξης σε περιβάλλον πλάσματος με αντιδρώντα ιόντα (Reactive Ion Etching, RIE για συντομία). Ο στόχος μας χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο, είναι να διαβρωθεί και να απομακρυνθεί υλικό, επιλεκτικά, από την επιφάνεια του δείγματος, ώστε τελικά να σχηματιστούν οπτικές κοιλότητες (pads) διαφόρων διαστάσεων πάνω σ'αυτήν. Έτσι χρειάζεται να εναποτεθεί κατάλληλο υλικό στην επιφάνεια του δείγματος πριν τη χάραξη, ώστε να προστατευτεί η επιφάνεια στις περιοχές που θέλουμε να μείνουν ανέπαφες. Το υλικό αυτό θα χρησιμεύσει ως μάσκα κατά τη χάραξη (etch mask) και η εναπόθεσή του πραγματοποιείται με λιθογραφία, είτε άμεσα (χρησιμοποιώντας φωτορητίνη ως μάσκα), είτε έμμεσα (χρησιμοποιώντας φωτορητίνη για σχηματοποίηση της επιφάνειας και εναποθέτοντας μέταλλο ή κάποιο άλλο υλικό στη συνέχεια). Οι τεχνικές της λιθογραφίας και της ξηρής χάραξης με αντιδρώντα ιόντα (RIE) θα αναπτυχθούν στη συνέχεια του κεφαλαίου. Επίσης θα περιγράψουμε κάποια διαγνωστικά συστήματα που μας επιτρέπουν τον έλεγχο της διαδικασίας της χάραξης, κατά τη διάρκεια που αυτή πραγματοποιείται.

## **5.2 Λιθογραφία**

### **5.2.1 Τεχνική**

Η τεχνική της λιθογραφίας αφορά τη διαδικασία της επιλεκτικής έκθεσης μιας ουσίας σε μια μορφή ενέργειας, χημικά ευαίσθητης σ'αυτή, αφού προηγουμένως έχει επικαλύψει την

επιφάνεια του δείγματος, ώστε στο τέλος της διαδικασίας να έχουν απομείνει πάνω στην επιφάνεια περιοχές καλυμμένες με την ευαίσθητη ουσία και μη. Η μορφή της ενέργειας στην οποία είναι ευαίσθητη η ουσία που καλύπτει την επιφάνεια του δείγματος, καθορίζει και το είδος της λιθογραφίας, όπως και τα επιμέρους βήματα αυτής. Έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί δέσμη ηλεκτρονίων (e-beam lithography), ακτίνες-X (x-ray lithography) ή φως (photolithography). Με την τελευταία θα ασχοληθούμε εις βάθος, αφού αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιήσαμε.

Για τη φωτολιθογραφία, η ουσία που χρησιμοποιείται είναι ευαίσθητη στο φως. Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι πολυμερικά υλικά και ονομάζονται φωτορητίνες (photoresists). Η επιλεκτική έκθεση του λεπτού φιλμ της φωτορητίνης γίνεται με κατάλληλη μάσκα έκθεσης (exposure mask ή photomask), σε κατάλληλο σύστημα χειρισμού και έκθεσης του δείγματος, που λέγεται ευθυγραμμιστής μασκών (maskaligner). Η μάσκα έκθεσης είναι έτσι σχεδιασμένη ώστε να επιτρέπει τη διέλευση του φωτός από ορισμένες περιοχές, με ορισμένο σχήμα, ενώ άλλες τις σκιάζει. Όταν η μάσκα έλθει σε επαφή με την επιφάνεια της φωτορητίνης και αρχίσει η έκθεση, αυτή φωτίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές, ορισμένου σχήματος. Το επόμενο βήμα είναι η εμφύπτιση του δείγματος (με το στρώμα ρητίνης πάνω) σε κατάλληλη χημική ουσία, τον εμφανιστή (developer), η οποία αντιδρά μόνο με τις φωτισμένες ή μη περιοχές της ρητίνης και τις αφαιρεί. Έτσι κατατάσσουμε τις φωτορητίνες σε θετικές (positive photoresists), αν ο εμφανιστής απομακρύνει τις περιοχές που έχουν εκτεθεί στο φως και αρνητικές (negative photoresists) αν συμβαίνει το αντίθετο. Ουσιαστικά αυτό που συμβαίνει είναι η αποτύπωση της τοπογραφίας της μάσκας έκθεσης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, αντιγράφοντας τα διδιάστατα σχήματα της μάσκας έκθεσης σε τρισδιάστατα σχήματα από φωτορητίνη πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Η διαδικασία μέχρις εδώ λέγεται και σχηματοποίηση της επιφάνειας (patterning) λόγω αυτής της μεταφοράς των γεωμετρικών σχημάτων της μάσκας στην επιφάνεια. Το τελικό βήμα της λιθογραφίας αφορά την περαιτέρω σκλήρυνση της φωτορητίνης με θέρμανση ή εμφύπτιση σε κατάλληλη χημική ουσία.

Από τη στιγμή που έχει ολοκληρωθεί η σχηματοποίηση της επιφάνειας της φωτορητίνης, μπορούμε να υποβάλουμε τον ημιαγωγό σε διάφορες διαδικασίες. Μπορεί έτσι να γίνει εναπόθεση μετάλλου, είτε χάραξη (υγρή ή ξηρή) στις ακάλυπτες περιοχές της επιφάνειας. Βλέπουμε λοιπόν ότι όλες οι διαδικασίες επεξεργασίας μιας ημιαγωγικής διάταξης περιλαμβάνουν τουλάχιστον ένα βήμα λιθογραφίας. Στη συνέχεια αυτής της ενότητας θα μιλήσουμε για το είδος της φωτορητίνης που χρησιμοποιήσαμε και τα επιμέρους βήματα της λιθογραφίας πιο αναλυτικά.

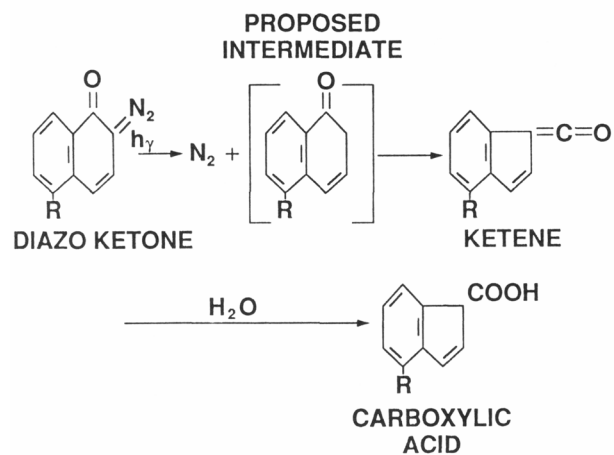
## 5.2.2 Φωτορητίνη AZ 5214

Η ρητίνη που χρησιμοποιήσαμε σε όλα μας τα πειράματα είναι η AZ 5214 της Clariant. Η ρητίνη αυτή περιέχει φωτοενεργά συστατικά, τα οποία παρουσία φωτός, αλλάζουν τη χημική τους σύσταση, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα για χρήση της στη λιθογραφία. Στο σχήμα 5.1 φαίνονται οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά το φωτισμό της φωτορητίνης<sup>1</sup>.

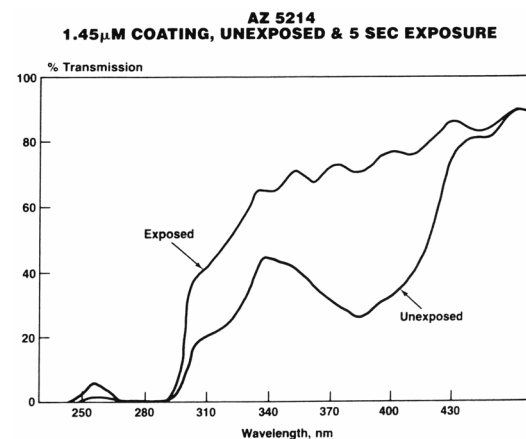
Με απορρόφηση ακτινοβολίας “σπάει” ο δεσμός του αζώτου με την ένωση, ώστε να σχηματίσει τελικά μόρια κετόνης. Η κετόνη αντιδρά με υγρασία που υπάρχει στο χώρο ή μέσα στη ρητίνη (η ποσότητα της υγρασίας που έρχεται σε επαφή με τη ρητίνη αφού έχει εκτεθεί είναι κρίσιμη, γι’αυτό ελέγχεται η υγρασία μέσα στο στείρο χώρο), οπότε σχηματίζεται καρβοξυλικό οξύ, το οποίο διαλύεται εύκολα σε διάλυμα αλκαλικής βάσης. Η

φωτορητίνη AZ 5214 έχει την ιδιότητα να απορροφά στο μεσαίο μέρος του υπεριώδους, όπως φαίνεται κι’από το σχήμα 5.2, οπότε διασφαλίζεται η παραπάνω φωτοχημική συμπεριφορά. Τώρα μπορεί να γίνει κατανοητός επίσης ο λόγος που οι στείροι χώροι έχουν συγκεκριμένο φωτισμό κίτρινου χρώματος. Αν ο φωτισμός μέσα στο στείρο χώρο ήταν λευκός, τότε η φωτορητίνη θα απορροφούσε ορισμένα μήκη κύματος και θα άλλαζε η χημική της σύσταση σε όλη την επιφάνειά της πριν καν να γίνει η έκθεσή της, πράγμα το οποίο πρέπει να αποφευχθεί. Είναι προφανές, από όσα είπαμε μόλις πριν, ότι οι περιοχές που φωτίζονται είναι αυτές που απομακρύνονται με το διάλυμα αλκαλικής βάσης. Άρα η συγκεκριμένη φωτορητίνη κατατάσσεται στις θετικές. Η ίδια

### CHEMISTRY OF POSITIVE RESIST



**Σχήμα 5.1** Φωτοχημικές αντιδράσεις κατά την έκθεση της φωτορητίνης.



**Σχήμα 5.2** Φάσμα διαπερατότητας για φωτορητίνη AZ 5214. Στα 350 nm η φωτορητίνη απορροφά.

ρητίνη, με την προσθήκη δύο επιπλέον βημάτων, μπορεί να λειτουργήσει και ως αρνητική.

### 5.2.3 Βήματα φωτολιθογραφίας

Η διαδικασία της συμβατικής φωτολιθογραφίας περιλαμβάνει τα εξής βήματα: α) καθαρισμός δείγματος, β) επικάλυψη της επιφάνειας με φωτορητίνη (spin coating), γ) θέρμανση πριν την έκθεση (softbake), δ) έκθεση (exposure), ε) εμφάνιση (development) και στ) θέρμανση μετά την έκθεση (postbake). Πιο αναλυτικά έχουμε:

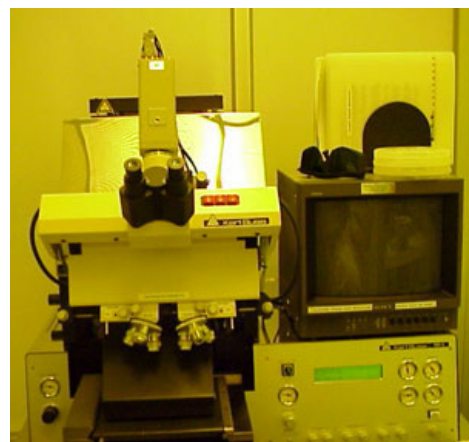
**α) Καθαρισμός δείγματος:** Πριν το δείγμα υποστεί οποιαδήποτε διεργασία θα πρέπει να είμαστε σίγουροι ότι δεν υπάρχουν ίχνη σκόνης ή λίπους ή οτιδήποτε άλλο πάνω στην επιφάνεια του. Η ύπαρξη ξένων σωμάτων ή ουσιών στην επιφάνεια του δείγματος θα μπορούσε να επηρεάσει την ομοιογένεια του στρώματος φωτορητίνης, τη συγκολλητική του ικανότητα πάνω στην επιφάνεια του δείγματος (adhesion), το οποίο θα μπορούσε να οδηγήσει σε μη αναμενόμενα αποτελέσματα κατά τη λιθογραφία. Έτσι, ξεκινώντας τη διαδικασία της λιθογραφίας, τα δείγματά μας πάντα περνούσαν το στάδιο της απολίπανσης, με το οποίο απομακρύνονται οργανικές ενώσεις, όπως επιδερμικό λίπος κ.α.. Αυτό περιλαμβάνει, αρχικά την εμβάπτιση του δείγματος σε καθαρή ακετόνη για 2' τουλάχιστον. Επειδή η ακετόνη αφήνει υπολείμματα επακολουθεί εμβάπτιση σε προπανόλη για 2' επίσης, η οποία απομακρύνει τα υπολείμματα ακετόνης. Τέλος το δείγμα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και η απομάκρυνση της υγρασίας γίνεται με αέριο άζωτο. Όλα τα βήματα εμβάπτισης στα διάφορα χημικά γίνονται σε δοχείο υπερήχων, όπου υπάρχει και η δυνατότητα θέρμανσής του. Σημαντικό είναι η λαβίδα που χρησιμοποιούμε, σε όλη τη διάρκεια της επεξεργασίας ενός δείγματος, να είναι επίσης καθαρή, πράγμα που επιτυγχάνεται με τα ίδια βήματα. Τα λεπτά φιλμ νιτρίδιων ειδικά, ενδέχεται να έχουν στην επιφάνειά τους στερεοποιημένα σταγονίδια Ga (Ga droplets) από τη διαδικασία της ετεροεπιταξίας. Η απομάκρυνσή τους γίνεται με εμβάπτιση σε διάλυμα 32% HCl σε θερμοκρασία 60-80°C. Έλεγχος της επιφάνειας, πριν και μετά τον καθαρισμό μπορεί να γίνει με το οπτικό μικροσκόπιο.

**β) Επικάλυψη της επιφάνειας με φωτορητίνη:** Αφού το δείγμα μας έχει απολιπανθεί μπορούμε να προχωρήσουμε στην επικάλυψη της επιφάνειάς του με φωτορητίνη. Η φωτορητίνη AZ 5214, έχει τη μορφή παχύρρευστου υγρού και η επίστρωση της ρητίνης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος γίνεται με φυγοκέντριση (spin coating), αφού έχουμε αποθέσει κάποια ποσότητα αυτής με σύριγγα ή πιπέτα. Ελέγχοντας τις στροφές του φυγοκεντριστή και

το χρονικό διάστημα φυγοκέντρισης, μπορούμε να ελέγξουμε το πάχος και την ομοιογένειά του (τουλάχιστον στην κεντρική περιοχή της επιφάνειας). Για τη ρητίνη AZ 5214, φυγοκέντριση στις 4000 σ.α.λ. για 20'', οδηγεί σε τελικό πάχος στρώματος ~ 1.25 μm.

**γ) Θέρμανση πριν την έκθεση:** Το βήμα αυτό έχει σκοπό την πλήρη απομάκρυνση υπολειμμάτων νερού ή διαλύτη μέσα από το στρώμα της ρητίνης. Επακόλουθο της θέρμανσης της ρητίνης είναι και η σκλήρυνσή της, ώστε να έχουμε τελικά το σχηματισμό ενός στρώματος με σταθερό πάχος και αντοχή, όταν προσπαθήσουμε να το κρατήσουμε ή να το μετακινήσουμε με ειδική λαβίδα ή να το τοποθετήσουμε στον ευθυγραμμιστή μασκών για την έκθεση. Η θέρμανση σ' αυτό το στάδιο πρέπει να μην είναι πολύ έντονη (υψηλή θερμοκρασία για αρκετό χρόνο), επειδή κάποια ποσότητα νερού που παραμένει μέσα στη ρητίνη βοηθάει στην καλύτερη έκθεση και επακόλουθη εμφάνιση των εκτεθειμένων περιοχών της<sup>2</sup>. Συνήθης θερμοκρασία για τη θέρμανση της ρητίνης AZ 5214 στα δικά μας πειράματα, είναι οι 85°C για 20'.

**δ) Έκθεση:** Το επόμενο βήμα στη διαδικασία της φωτολιθογραφίας είναι η έκθεση της ρητίνης σε ακτινοβολία, ώστε ορισμένες περιοχές της ρητίνης να φωτιστούν και ορισμένες όχι. Το ποιες περιοχές θα φωτιστούν και ποιες όχι καθορίζεται από τα σχήματα που έχει πάνω η φωτομάσκα. Η τελευταία, προκειμένου για φωτολιθογραφία, είναι κατασκευασμένη από Boronsilicate ή quartz (SiO<sub>2</sub>) με αποτυπωμένα πάνω της σχήματα από κάποιο οξειδίο μετάλλου (π.χ. CrO<sub>2</sub>). Η ρητίνη απορροφά στην φασματική περιοχή του υπεριώδους (βλέπε σχήμα 5.2), οπότε η έκθεση γίνεται με ακτινοβολία τέτοιου μήκους κύματος. Το οξειδίο του μετάλλου είναι αδιαφανές σ' αυτά τα μήκη κύματος και δεν επιτρέπει τη διέλευση της ακτινοβολίας, ενώ το SiO<sub>2</sub> είναι διαφανές. Έτσι επιτυγχάνεται η επιλεκτική έκθεση της φωτορητίνης. Ανάλογα με την εφαρμογή, σχεδιάζεται και κατασκευάζεται η φωτομάσκα. Η όλη διαδικασία της έκθεσης πραγματοποιείται σε έναν ευθυγραμμιστή μασκών (σχήμα 5.3), μέσω του οποίου γίνεται η ευθυγράμμιση του δείγματος με τη φωτομάσκα (όπου χρειάζεται), ενώ έχει τα κατάλληλα οπτικά συστήματα να συγκεντρώνεται η δέσμη της λάμπας



**Σχήμα 5.3** Ο ευθυγραμμιστής μασκών Karl Suss MA6.

στην επιφάνεια της ρητίνης και να είναι, όσο γίνεται, ομοιόμορφη και σταθερή η έντασή της σε όλη την επιφάνεια της φωτομάσκας. Εμείς στα πειράματά μας χρησιμοποιήσαμε δύο

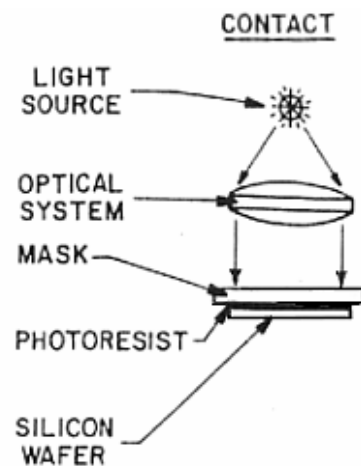
ευθυγραμμιστές масκών, τα μοντέλα MJB3 και MA6 της Karl Suss. Η λάμπα που χρησιμοποιείται, προκειμένου για ρητίνη AZ 5214, είναι μια λάμπα Hg που εκπέμπει στα 356 nm (i-line του φάσματος του Hg).

Η ακρίβεια, σε παράλληλη με την επιφάνεια του δείγματος διεύθυνση, της φωτολιθογραφίας είναι  $\sim 1\mu\text{m}$  και, ιδανικά, περιορίζεται μόνο από το γεγονός ότι χρησιμοποιούμε φως. Εξαιτίας της κυματικής φύσης του φωτός, θα συμβαίνουν επίσης φαινόμενα περίθλασης της δέσμης στα άκρα των περιοχών  $\text{SiO}_2$ - $\text{CrO}_2$ . Αυτά τα ανεπιθύμητα φαινόμενα ενισχύονται όσο αυξάνει η απόσταση της φωτομάσκας από την επιφάνεια της ρητίνης και οδηγούν στον ανομοιόμορφο φωτισμό της και στην όχι ακριβή αποτύπωση της διαχωριστικής γραμμής μεταξύ  $\text{SiO}_2$ - $\text{CrO}_2$  (edge definition). Η περίθλαση ουσιαστικά προκαλεί το φωτισμό περιοχών, οι οποίες δεν έπρεπε να φωτιστούν. Η συνήθης μέθοδος που ακολουθούμε

για να ελαχιστοποιήσουμε τα φαινόμενα της περίθλασης, είναι να φέρνουμε τη φωτομάσκα σε επαφή με την επιφάνεια της φωτορητίνης (contact lithography), σχηματική απεικόνιση της οποίας φαίνεται στο σχήμα 5.4. Αυτό επιτυγχάνεται δημιουργώντας κενό στην περιοχή μεταξύ δείγματος και φωτομάσκας, οπότε αυτά έρχονται σε επαφή. Είναι προφανές ότι αυτή η διαδικασία μπορεί να προκαλέσει γρατζουνιές στην επιφάνεια της ρητίνης, ενώ κάποια ποσότητα αυτής μένει κολλημένη στην επιφάνεια της φωτομάσκας μετά την έκθεση. Γι'αυτό η φωτομάσκα

χρειάζεται μετά από δύο εκθέσεις, το πολύ, καθαρισμό με ακετόνη-προπανόλη-νερό (δες παραπάνω για τον καθαρισμό των δειγμάτων). Αυτό προκαλεί ζημιά στη μάσκα, η οποία χρειάζεται αλλαγή κάθε 50-100 εκθέσεις<sup>2</sup>.

**ε) Εμφάνιση:** Μέχρις εδώ έχουμε το στρώμα της ρητίνης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος με περιοχές φωτισμένες και μη. Με το βήμα της εμφάνισης ολοκληρώνεται, ουσιαστικά, η διαδικασία της σχηματοποίησης της επιφάνειας (patterning). Σ'αυτό το βήμα έρχεται σε επαφή το στρώμα της ρητίνης με τον εμφανιστή, ώστε να απομακρυνθούν οι περιοχές εκείνες που έχουν φωτιστεί (θετικές ρητίνες) και έχει αλλάξει η χημική σύσταση της ρητίνης εκεί. Για να έχουμε επιτυχημένη εμφάνιση πρέπει να υπάρχει μεγάλη διαφορά (contrast) στην διαλυτότητα των εκτεθειμένων και μη περιοχών από τον εμφανιστή, το οποίο επιτυγχάνεται



*Σχήμα 5.4 Λιθογραφία με επαφή φωτομάσκας-δείγματος (contact lithography).*

με το βήμα της έκθεσης. Στο σχήμα 5.1 είδαμε ότι το τελικό φωτοπροϊόν των φωτοευαίσθητων ουσιών, που υπάρχουν στη ρητίνη, είναι καρβοξυλικό οξύ. Το τελευταίο παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα σε διαλύματα αλκαλικής βάσης. Στα δικά μας πειράματα γινόταν εμβάπτιση του εκτεθειμένου δείγματος στον εμφανιστή (μια άλλη μέθοδος είναι να τοποθετηθεί το δείγμα σε έναν spinner και να ψεκάζεται ο εμφανιστής πάνω στο περιστρεφόμενο δείγμα). Για φωτορητίνη AZ 5214 χρησιμοποιήσαμε εμφανιστή AZ 400 (υδατικό διάλυμα KOH), διαλυμένο σε απιονισμένο νερό, σε αναλογία AZ 400/Di-H<sub>2</sub>O 1:4. Ο χρόνος που βρίσκεται η ρητίνη μέσα στον εμφανιστή επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα, καθώς αν είναι μικρότερος απ'ότι πρέπει, θα παραμείνει τελικά στην επιφάνεια φωτορητίνη που έχει εκτεθεί (πιθανότατα στο κάτω μέρος του στρώματος φωτορητίνης), ή αν παραμείνει περισσότερο χρόνο απ'ότι χρειάζεται μπορεί να διαλυθεί και να αφαιρεθεί ρητίνη από τις μη φωτισμένες περιοχές (λόγω κάποιας ακτινοβολίας που δέχτηκε σε ορισμένα μέρη από περιθλώμενες ακτίνες). Ο χρόνος εμφάνισης αλλάζει με τις συνθήκες έκθεσης της φωτορητίνης, με το πάχος της και με την εφαρμογή. Έτσι θα πρέπει κανείς να βρει το χρόνο εμφάνισης της φωτορητίνης που δίνει τα βέλτιστα αποτελέσματα, ανάλογα με τα βήματα που έχει ακολουθήσει προηγουμένως και τις ανάγκες της εφαρμογής.

**στ) Postbake:** Η πρώτη θέρμανση ως σκοπό είχε, την απομάκρυνση ποσοστού νερού και διαλύτη μέσα απ'τον όγκο της φωτορητίνης. Η θέρμανση μετά την εμφάνιση έχει ως σκοπό την πλήρη απομάκρυνση αυτών των ουσιών. Αυτό που συμβαίνει είναι ότι, ταυτόχρονα με τη απομάκρυνση υγρασίας και διαλύτη, η φωτορητίνη επαναρρέει (reflow), ώστε αφενός αυξάνεται η ομοιογένειά της (με κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων και ανακατανομή των πρόσθετων που αυτή περιέχει) και αφετέρου κάνει κάποιες χαρακώσεις στα πλαϊνά τοιχώματα της φωτορητίνης, μετά την εμφάνιση, ή άλλες ατέλειες στο σχήμα των pads από φωτορητίνη (που μπορεί να προέρχονται από οπτικά φαινόμενα κατά την έκθεση), να αμβλύνονται. Επακόλουθο αυτής της επαναρροής είναι να αλλάζει και το προφίλ των πλαϊνών τοιχωμάτων, όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο. Επίσης η πλήρης απομάκρυνση νερού από τη φωτορητίνη και τυχόν θερμική αποικοδόμηση των φωτοευαίσθητων ουσιών, οδηγεί στη δημιουργία περισσότερων κέντρων διασταύρωσης των πολυμερικών αλυσίδων (cross-linking), το οποίο οδηγεί με τη σειρά του σε βελτίωση των μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων της φωτορητίνης. Ειδικά στο ανώτερο μέρος του στρώματός της σχηματίζεται μια σκληρή κρούστα, η ύπαρξη της οποίας μπορεί να ευνοήσει την αντοχή της ρητίνης στις επόμενες διεργασίες.

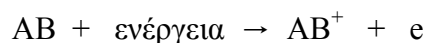
Με αυτό το βήμα ολοκληρώνεται η φωτολιθογραφία και το δείγμα είναι έτοιμο να υποστεί άλλες διεργασίες, όπως χάραξη ή εναπόθεση μετάλλου. Η κάθε εφαρμογή, για την

οποία χρησιμοποιούμε τη φωτολιθογραφία, διαμορφώνει και τον αριθμό και σειρά των βημάτων της λιθογραφίας, όπως και τις παραμέτρους κάθε επιμέρους βήματος. Έτσι για κάθε εφαρμογή, με ιδιαίτερες απαιτήσεις από τη φωτολιθογραφία, διαμορφώνεται και μια συνταγή με βήματα και παραμέτρους. Όπως θα δούμε, η χρήση της φωτορητίνης ως μάσκα χάραξης, έχει συγκεκριμένες απαιτήσεις από το υλικό και τη διαδικασία της φωτολιθογραφίας.

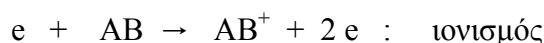
### 5.3 Χάραξη σε περιβάλλον πλάσματος με αντιδρώντα ιόντα, RIE

#### 5.3.1 Ανασκόπηση θεωρίας για το πλάσμα

Πλάσμα ονομάζεται μια διεγερμένη κατάσταση της ύλης, όπου συνυπάρχουν ιόντα (ηλεκτρόνια και ρίζες), άτομα και μόρια. Πλάσμα σχηματίζεται όταν έχουμε ένα αέριο και του εφαρμοστεί εναλλασόμενη τάση, η οποία είναι ικανή να δώσει ενέργεια στα άτομα ή μόρια του αερίου, ώστε αυτά να ιονιστούν. Η εναλλασόμενη τάση που εφαρμόζεται, έχει συνήθως συχνότητα στην περιοχή των μικροκυμάτων (MHz) και με την εφαρμογή της, συμβαίνουν διάφορα φαινόμενα. Έστω, για παράδειγμα, ότι έχουμε ένα αέριο αποτελούμενο από τα μόρια AB. Το ηλεκτρικό πεδίο θα δώσει αρχικά ενέργεια στα μόρια και θα τα φέρει σε μια διεγερμένη κατάσταση AB\*. Για κάποια ενέργεια του πεδίου, τα μόρια θα ιονίζονται, δίνοντας ένα ηλεκτρόνιο και ένα θετικό ιόν:



Έτσι δημιουργούνται τα πρώτα ιόντα και ηλεκτρόνια του πλάσματος. Τα ηλεκτρόνια, ως πολύ ελαφρύτερα απ'τα ιόντα, θα έχουν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια και θα αρχίσουν να συγκρούονται με τα υπόλοιπα μόρια και ιόντα του αερίου, οπότε θα λαμβάνουν χώρα διάφορα φαινόμενα, όπως διέγερση, διάσπαση, ιονισμός των ιόντων και των μορίων. Τα παραπάνω φαινόμενα, συνοψίζονται στις παρακάτω εκφράσεις:



Σε πραγματικές συνθήκες πλάσματος, όλες οι παραπάνω διαδικασίες (και όχι μόνο) συμβαίνουν ταυτόχρονα και σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Έτσι μέσα σ'ένα πλάσμα, όπου συμβαίνουν τα παραπάνω φαινόμενα, μπορούμε να έχουμε ρίζες, ιόντα (μονά ή διπλά

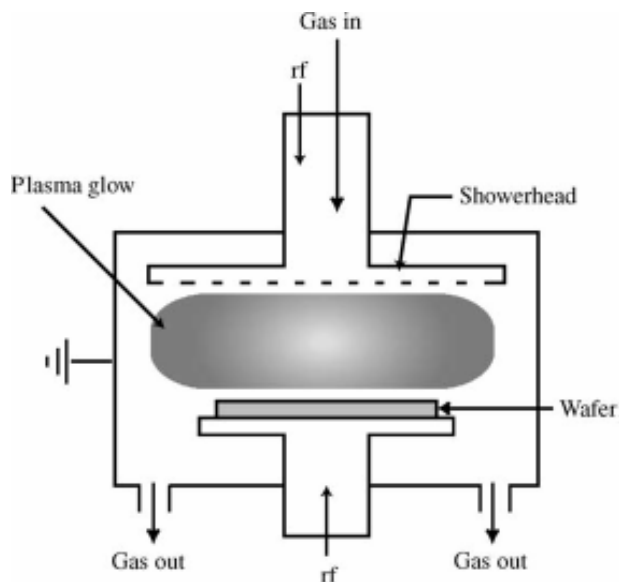


ιονισμένα), άτομα ή μόρια και φυσικά, ηλεκτρόνια. Η εικόνα γίνεται ακόμη πιο πολύπλοκη όταν έχουμε δύο ή περισσότερα αέρια, οπότε μπορεί να γίνονται και χημικές αντιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών αερίων. Για τυπικές εφαρμογές στην μικροηλεκτρονική, σε διαδικασίες ξηρής χάραξης, το πλάσμα που χρησιμοποιείται είναι αραιό σε φορτισμένα σωματίδια, περίπου ένα φορτισμένο σωματίδιο ανά  $10^5$ - $10^6$  ουδέτερα άτομα και μόρια.

### 5.3.2 Μέθοδος RIE

Η χάραξη με πλάσμα αναφέρεται σε κάθε διαδικασία, όπου πλάσμα περιέχει χημικά αντιδρώντα είδη, τα οποία έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος, αντιδρούν χημικά με άτομα της επιφάνειας και αφαιρούν υλικό απ'αυτή. Είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο ότι, σε ένα πλάσμα θα υπάρχουν θετικά ιόντα, ηλεκτρόνια και ουδέτερα άτομα ή μόρια. Το πλάσμα συνήθως δημιουργείται σε ένα θάλαμο, ο οποίος αρχικά βρίσκεται σε κενό. Η εναλλασόμενη τάση εφαρμόζεται συνήθως στο πάνω και κάτω μέρος του θαλάμου, τα οποία παίζουν το ρόλο ηλεκτροδίων. Όταν ξεκινά να δημιουργείται το πλάσμα, είδαμε ότι υπάρχει ίσος αριθμός ηλεκτρονίων και ιόντων. Τα ηλεκτρόνια ως πιο ελαφριά σωματίδια, απ'ότι τα ιόντα, επιταχύνονται περισσότερο από το πεδίο και φτάνουν πρώτα στις επιφάνειες του θαλάμου. Αποτέλεσμα αυτού είναι να φορτίζονται αρνητικά τα τοιχώματα του θαλάμου, ενώ το πλάσμα θετικά, αφού υπάρχει μέσα του περίσσεια θετικών ιόντων. Η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του θαλάμου απωθεί άλλα ηλεκτρόνια και έλκει τα θετικά ιόντα. Κάποια στιγμή κατάσταση δυναμικής ισορροπίας επιτυγχάνεται, το οποίο σημαίνει ότι ίσος αριθμός ηλεκτρονίων και ιόντων φτάνει στα τοιχώματα του θαλάμου. Έτσι σχηματίζεται μια περιοχή ανάμεσα στα φορτισμένα τοιχώματα του θαλάμου και το πλάσμα (που περιορίζεται τώρα στο κεντρικό μέρος του θαλάμου), όπου δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια και που λέγεται sheath. Το μικρό πλάτος αυτής της περιοχής (0.1-1 cm), σε συνδυασμό με τις πολύ μεγαλύτερες διαστάσεις των τοιχωμάτων του θαλάμου, κάνουν το πεδίο εκεί να είναι ομογενές και κάθετο στα τοιχώματα. Αυτό είναι και το πεδίο που επιταχύνει τα ιόντα του πλάσματος, τα οποία προσπίπτουν με κάποια κινητική ενέργεια στην επιφάνεια του δείγματος. Σ'αυτήν την περιοχή βρίσκονται και άτομα ή μόρια του αερίου, τα οποία εκτελούν τυχαίες κινήσεις, αφού λόγω της ηλεκτρικής τους ουδετερότητας δε δέχονται δύναμη απ'το πεδίο. Η παραπάνω διαδικασία αρνητικής φόρτισης της επιφάνειας του θαλάμου διαρκεί γύρω στο  $1''$ .

Το σύστημα RIE που χρησιμοποιήσαμε, ήταν ένας συμβατικός αντιδραστήρας παραλλήλων ηλεκτροδίων της Vacutec AB, με πηγή πλάσματος ραδιοσυχνοτήτων (RF) 13.56 MHz και φαίνεται στο σχήμα 5.5. Ο θάλαμος είναι από Al και η εναλλασόμενη τάση εφαρμόζεται στο κάτω ηλεκτρόδιο (διαμέτρου 20cm), ενώ τα υπόλοιπα μέρη του θαλάμου, που αποτελούν το άλλο ηλεκτρόδιο, είναι γειωμένα. Το sheath εδώ εμφανίζεται στην κάτω



**Σχήμα 5.5** Σχηματική απεικόνιση του συστήματος RIE του εργαστηρίου μας.

επιφάνεια του θαλάμου, αφού το υπόλοιπο μέρος του, είναι γειωμένο και δεν φορτίζεται. Το δείγμα τοποθετείται στο κάτω ηλεκτρόδιο, οπότε σύμφωνα μ' αυτά που είπαμε προηγουμένως υπάρχει ανάμεσα του και στο πλάσμα ένα (πρακτικά) ομογενές, συνεχές ηλεκτρικό πεδίο. Ο θάλαμος αντλείται, τόσο πριν την ανάφλεξη του πλάσματος, όσο και κατά τη διάρκεια της χάραξης, με μία αντλία υπερσυμπίεσης (turbo) και με μία μηχανική (roots). Η απαιτούμενη πίεση του θαλάμου πριν την εισαγωγή των αερίων, καθορίζεται από τα αέρια που θα χρησιμοποιηθούν. Για παράδειγμα, για  $\text{BCl}_3$  απαιτείται κενό τάξης  $10^{-6}$  mbar. Τα αέρια εισέρχονται στο θάλαμο από το πάνω ηλεκτρόδιο, αφού έχει ρυθμιστεί προηγουμένως η ροή τους με ελεγκτές ροής (Mass Flow Controllers). Το όλο σύστημα ελέγχεται από έναν υπολογιστή, μέσω του οποίου επιλέγουμε τα αέρια που θα χρησιμοποιήσουμε και την ισχύ της πηγής RF. Η πίεση του θαλάμου κατά τη διάρκεια της χάραξης, ρυθμίζεται από μια βαλβίδα-πεταλούδα, η οποία μπορεί και κινείται με βήμα  $0.1^\circ$  και η οποία μπορεί να διατηρήσει σταθερή την πίεση και ίση με μια τιμή που έχουμε προεπιλέξει.

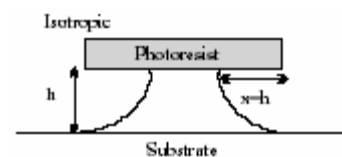
Βλέπουμε λοιπόν, ότι σ' ένα συμβατικό σύστημα RIE, όλο το sheath σχηματίζεται κοντά στο κάτω ηλεκτρόδιο, το οποίο είναι μικρότερο από το άλλο ηλεκτρόδιο. Αυτό οδηγεί στο να εμφανίζεται το μεγαλύτερο ποσοστό της εφαρμοζόμενης τάσης στο κάτω ηλεκτρόδιο και τα ιόντα να επιταχύνονται με ισχυρή κατευθυντικότητα. Ο μηχανισμός της χάραξης του ημιαγωγού, στην περίπτωση που τα ιόντα αντιδρούν χημικά με την επιφάνεια αλλά την βομβαρδίζουν κιάλας, είναι διαφορετικός απ' ότι αν τα αντιδρώντα ιόντα δεν επιταχύνονταν

και απλά έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος. Είναι σημαντικό σ' αυτό το σημείο να αναφερθούμε στους διαφορετικούς μηχανισμούς ξηρής χάραξης με πλάσμα.

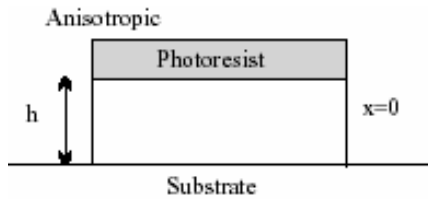
### 5.3.3 Τρόποι ξηρής χάραξης

Ανάλογα με το αν η απομάκρυνση υλικού από την επιφάνεια γίνεται μέσω χημικών αντιδράσεων ή μέσω κρούσεων των ιόντων του πλάσματος και των ατόμων της επιφάνειας ή συνδυασμό των παραπάνω, διακρίνουμε τους τρόπους χάραξης σε χημικό (chemical mode), φυσικό (physical mode ή sputtering) και χημικό κινητικά υποβοηθούμενο (kinetically-assisted chemical mode). Ένας συντελεστής, ανάλογα με την τιμή του οποίου ξεχωρίζουμε τους τρόπους χάραξης, είναι ο συντελεστής ισοτροπικότητας. Ο συντελεστής αυτός ορίζεται ως το κλάσμα του ρυθμού χάραξης παράλληλα με την επιφάνεια προς το ρυθμό χάραξης κάθετα με την επιφάνεια. Ας δούμε τον κάθε τρόπο ξεχωριστά:

**α) Χημική χάραξη:** Αν το πλάσμα περιέχει ιόντα, τα οποία είναι χημικά δραστικά (π.χ αλογόνα: Cl, F), τότε τα άτομα της επιφάνειας σχηματίζουν δεσμούς με τα δραστικά ιόντα, σχηματίζοντας ενώσεις οι οποίες είναι πτητικές και απομακρύνονται από την επιφάνεια του δείγματος με άντληση του θαλάμου. Ο τρόπος αυτός χάραξης στηρίζεται στο γεγονός της χημικής αντιδραστικότητας των ιόντων με τα άτομα του υλικού και προφανώς είναι ισοτροπικός. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται όταν το προφίλ ή οι διαστάσεις των σχημάτων που θέλουμε να σχηματίσουμε στην επιφάνεια του ημιαγωγού, δεν είναι κρίσιμες. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.6, επειδή ο οριζόντιος ρυθμός χάραξης είναι ίσος με τον κάθετο, οδηγούμαστε σε undercutting, δηλαδή απομάκρυνση του υλικού κάτω από τη μάσκα χάραξης. Αυτός ο τρόπος είναι ακατάλληλος για σχηματισμό οπτικής κοιλότητας.



Σχ 5.6 Χημικός τρόπος χάραξης

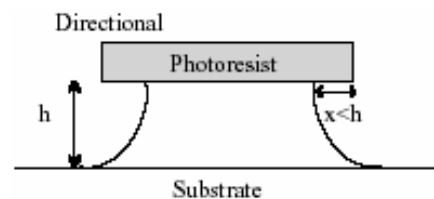


**Σχήμα 5.7** Φυσικός τρόπος χάραξης.

**β) Φυσική χάραξη (sputtering):** Όταν η απομάκρυνση υλικού από την επιφάνεια, γίνεται με διάσπαση των δεσμών μεταξύ ατόμων της επιφάνειας λόγω κρούσης και μεταφοράς της κινητικής ενέργειας των ιόντων σ'αυτά, η χάραξη λέγεται φυσική ή sputtering. Εδώ τα ιόντα δεν αντιδρούν χημικά με τα άτομα του υλικού και ο δεσμός μεταξύ τους σπάει

λόγω κρούσεων. Η διαδικασία μοιάζει με την αμμοβολή και ουσιαστικά πρόκειται για βομβαρδισμό της επιφάνειας από κινητικά ιόντα. Προκειμένου για τελειώς φυσική χάραξη (καθόλου χημική συνιστώσα), τα αέρια πρέπει να μην αντιδρούν χημικά με την επιφάνεια του δείγματος. Γι'αυτό το λόγο το sputtering γίνεται συνήθως με ευγενή αέρια (Ar, N). Ο τρόπος αυτός είναι υψηλά ανισοτροπικός, αφού έχουμε κάθετη ροή ιόντων. Σχηματική απεικόνιση αυτού φαίνεται στο σχήμα 5.7.

**γ) Κινητικά υποβοηθούμενη χημική χάραξη:** Σε πραγματικές συνθήκες χάραξης, αυτό που ουσιαστικά συμβαίνει είναι συνδυασμός και των δύο παραπάνω τρόπων. Εδώ τα χημικά δραστικά ιόντα, επιταχύνονται από το πεδίο που υπάρχει στο sheath και προσπίπτουν στην επιφάνεια, όπου είτε διασπών τους ατομικούς δεσμούς αμέσως, είτε εμφυτεύονται στην επιφάνεια του δείγματος, αντιδρούν χημικά με τα άτομα της επιφάνειας σχηματίζοντας υποπροϊόντα, τα οποία, είτε είναι πτητικά και αντλώνται έξω από το θάλαμο είτε αφαιρούνται απ'αυτήν με την περαιτέρω κρούση από άλλα ιόντα που συνεχίζουν να προσπίπτουν πάνω στην επιφάνεια. Η χάραξη σ'αυτήν την περίπτωση διακρίνεται από κατευθυντικότητα (directionality), αλλά δεν είναι ούτε καθαρά ισοτροπική, ούτε καθαρά ανισοτροπική. Τα πλαϊνά τοιχώματα δεν βομβαρδίζονται από ιόντα (αυτά επιταχύνονται σε κάθετη διεύθυνση), οπότε ό,τι χάραξη έχουμε σε οριζόντια διεύθυνση, οφείλεται σε χημικές



**Σχήμα 5.8** Κινητικά υποβοηθούμενος χημικός τρόπος χάραξης

αντιδράσεις με τα ουδέτερα άτομα ή μόρια του πλάσματος, τα οποία κινούνται σε τυχαίες διευθύνσεις. Για την ίδια χημεία αερίων που χρησιμοποιούνται, ο τρόπος χάραξης μπορεί να γίνεται περισσότερο χημικός ή φυσικός ανάλογα με κάποιες παραμέτρους που καθορίζουν το πλάσμα. Για να χαράξουμε νιτρίδια μόνο με φυσικό τρόπο, που διακρίνονται για τη μεγάλη ενέργεια δεσμού M-N, θα πρέπει η κινητική ενέργεια των ιόντων να είναι πολύ υψηλή. Κάτι τέτοιο όμως δεν συνιστάται, καθώς δε θα μπορούσε να βρεθεί κατάλληλο υλικό μάσκας και οι ρυθμοί χάραξης θα ήταν ούτως ή άλλως πολύ χαμηλοί. Έτσι, στην περίπτωση που θέλουμε

ανισοτροπική χάραξη, χρησιμοποιούμε αυτόν τον τρόπο χάραξης (k.a. chemical), προσπαθώντας να ρυθμίσουμε έτσι τις παραμέτρους, ώστε να κυριαρχεί ο φυσικός τρόπος χάραξης. Σχηματική απεικόνιση της κινητικά υποβοηθούμενης χημικής χάραξης, φαίνεται στο σχήμα 5.8.

### 5.3.4 Παράμετροι RIE

Οι παράμετροι που είναι κρίσιμοι στη διαδικασία της χάραξης με RIE, είναι: α) η χημεία των αερίων που θα χρησιμοποιηθεί, β) η ισχύς της γεννήτριας που ιονίζει το πλάσμα και γ) η πίεση του θαλάμου κατά τη διάρκεια της χάραξης. Μία άλλη παράμετρος, η οποία δεν ελέγχεται άμεσα αλλά είναι το αποτέλεσμα των συνθηκών και των άλλων παραμέτρων που έχουν επιλεγεί, είναι το dc-bias. Ας δούμε την κάθε παράμετρο και πώς αυτή επηρεάζει τη χάραξη, ξεχωριστά:

**α) Αέρια:** Η επιλογή των αερίων που θα χρησιμοποιηθούν για τη χάραξη, γίνεται με γνώμονα την αντιδραστικότητά τους με το υλικό που θα χαρακτηί, την πτητικότητα ή μη όλων των πιθανών υποπροϊόντων που παράγονται κατά τη χάραξη και τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται περισσότερα από ένα αέριο, χρειάζεται διερεύνηση για τον καθορισμό της κατάλληλης αναλογίας μεταξύ τους. Ένα άλλο κρίσιμο θέμα, είναι η συνολική ροή αερίων μέσα στο θάλαμο, κατά τη διάρκεια της χάραξης. Η συνολική ροή των αερίων μέσα από το θάλαμο σχετίζεται με το χρόνο παραμονής των ατόμων ή μορίων μέσα σ' αυτόν. Γι' αυτό προσέχουμε ώστε η συνολική ροή των αερίων να είναι πάνω από μια κρίσιμη τιμή, η οποία μπορεί να προκύψει και πειραματικά αν χρειαστεί.

**β) Ισχύς:** Η ισχύς της γεννήτριας εναλλασόμενης τάσης, είναι αυτή που προσφέρεται στο πλάσμα και εξαρτάται άμεσα με το πλάτος της εναλλασόμενης τάσης. Αυξάνοντας την ισχύ της γεννήτριας, αυξάνεται και η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και ιόντων του πλάσματος. Έτσι ηλεκτρόνια, που έχουν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια, ιονίζουν περισσότερα άτομα ή μόρια του πλάσματος και οδηγούμαστε σε μεγαλύτερη πυκνότητα του πλάσματος σε ιόντα, που θα φτάσουν στην επιφάνεια του δείγματος. Επιπλέον αυτά έχουν αυξημένη κινητική ενέργεια και έτσι ο βομβαρδισμός της επιφάνειας είναι εντονότερος.

**γ) Πίεση:** Η πίεση παίζει καθοριστικό ρόλο στη συμπεριφορά του πλάσματος, καθώς για τα ίδια αέρια και ισχύ γεννήτριας, αυξομείωσή της ενισχύει τον χημικό ή φυσικό τρόπο χάραξης. Ένα μέγεθος που επηρεάζει το βαθμό ιονισμού του πλάσματος και την ενέργεια

βομβαρδισμού της επιφάνειας, είναι το μήκος ελεύθερης διαδρομής (mean free path) των ηλεκτρονίων και ιόντων. Αυτό ορίζεται ως η μέση απόσταση που διανύουν τα ιόντα μέχρι να συγκρουστούν με άλλα ιόντα, άτομα ή μόρια και είναι αντιστρόφως ανάλογο με την πίεση του θαλάμου. Όσο μεγαλύτερο είναι αυτό το μήκος, τόσο πιο μεγάλη θα είναι η ταχύτητα που θα αποκτούν τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα μέχρι να συγκρουστούν. Για τα ηλεκτρόνια, μεγαλύτερη ταχύτητα ισοδυναμεί σε μεγαλύτερη πιθανότητα ιονισμού, ενός ατόμου ή μορίου, κάθε φορά που γίνεται μια κρούση. Για τα ιόντα, μεγαλύτερη ταχύτητα πρόσπτωσης στην επιφάνεια του δείγματος, ισοδυναμεί με ενίσχυση του φυσικού τρόπου χάραξης. Έτσι αυξάνοντας την πίεση του θαλάμου υπερσχύει ο χημικός τρόπος χάραξης, ενώ το αντίθετο συμβαίνει μειώνοντας την πίεση.

Η τέταρτη παράμετρος είναι το dc-bias και αντικατοπτρίζει την κινητική ενέργεια των ιόντων. Όσο μεγαλώνει το dc bias, μεγαλώνει και η κινητική ενέργεια των ιόντων. Η παράμετρος αυτή επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως το υλικό, την ισχύ της γεννήτριας, την πίεση του θαλάμου, τα αέρια που χρησιμοποιούμε και είναι το αποτέλεσμα της επιλογής αυτών των παραμέτρων. Το dc bias, κατά τη διάρκεια μιας δοκιμής, δεν παραμένει σταθερό για σταθερή τιμή της ισχύος και της πίεσης, αλλά αυξάνεται συνεχώς, μέχρι να φτάσει κάποια στιγμή σε μια μέγιστη τιμή κόρου. Αυτό μάλλον σχετίζεται με τον αριθμό των ιόντων που προσπίπτουν κάθε στιγμή στην κάτω επιφάνεια (ηλεκτρόδιο) του θαλάμου και το γεγονός ότι ο αριθμός αυτός σταθεροποιείται με την πάροδο του χρόνου. Προκειμένου για ομαλή χάραξη και λείες επιφάνειες μετά απ'αυτή, το dc bias πρέπει να διατηρείται χαμηλό. Το αν το dc bias είναι μεγάλο ή μικρό εξαρτάται και από το υλικό. Κάποια υλικά χρειάζονται μεγαλύτερη ενέργεια ιόντων από άλλα, για να έχουμε τα ίδια αποτελέσματα στην τραχύτητα των χαραγμένων επιφανειών πάνω τους, λόγω της μεγαλύτερης ενέργειας μεταξύ των ατόμων που τα συγκροτούν και της μεγαλύτερης απαιτούμενης ενέργειας για να σπάσουν αυτοί οι δεσμοί. Η μέθοδος χάραξης με RIE είναι πειραματική μέθοδος και χρειάζεται διερεύνηση για τον προσδιορισμό των κατάλληλων συνθηκών και παραμέτρων. Έτσι για το κάθε υλικό, αλλά και αντιδραστήρα RIE, χρειάζεται να βρεθεί η κατάλληλη "συνταγή" ώστε να έχουμε τα επιθυμητά αποτελέσματα.

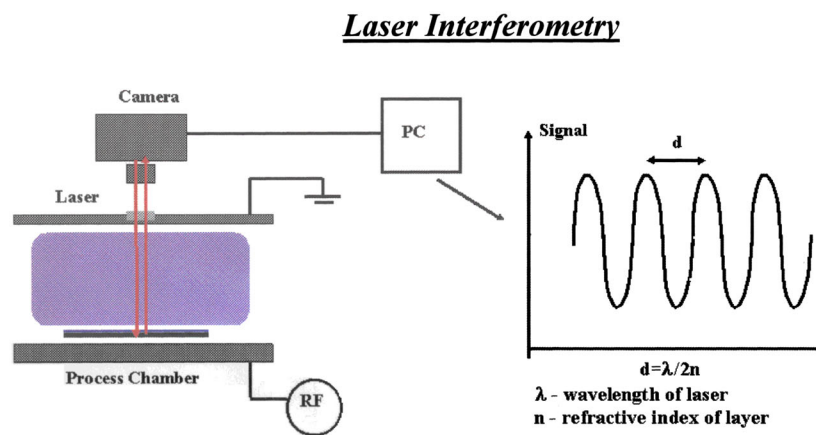
## 5.4 Διαγνωστικά συστήματα κατά τη διάρκεια της χάραξης

Κατά τη διάρκεια της χάραξης, συμβαίνουν διάφορες διεργασίες μέσα στο θάλαμο. Οι διάφορες ρίζες ή ιόντα που μπορούν να προκύψουν από τον ιονισμό του πλάσματος, προκαλούν ποικίλες χημικές αντιδράσεις πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Είναι πολύ σημαντικό να έχουμε μία αίσθηση του τι συμβαίνει μέσα στο θάλαμο του RIE κατά τη διάρκεια μιας δοκιμής χάραξης ενός δείγματος, γιατί έτσι θα μπορούσαμε να ελέγξουμε τη διαδικασία της χάραξης, καθώς αυτή εξελίσσεται, αλλά και να κατανοήσουμε καλύτερα τους μηχανισμούς χάραξης του δείγματός μας με τις συνθήκες που επιλέγουμε. Τα διαγνωστικά συστήματα που χρησιμοποιούμε, εκμεταλλεύονται οπτικά φαινόμενα και ακτινοβολούσες διαδικασίες στο πλάσμα, που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της χάραξης και μας επιτρέπουν να επέμβουμε στη διαδικασία, αλλάζοντας κάποια παράμετρο. Τα in-situ συστήματα παρατήρησης που χρησιμοποιούμε είναι η συμβολομετρία λέιζερ (laser interferometry) και η φασματοσκοπία εκπομπής πλάσματος (Optical Emission Spectroscopy).

### 5.4.1 Συμβολομετρία λέιζερ (laser interferometry)

Όταν μια δέσμη λέιζερ προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια ενός λεπτού φιλμ, τότε μέρος της δέσμης θα ανακλαστεί στην πάνω επιφάνεια και μέρος της θα εισέλθει μέσα στο φιλμ. Η δέσμη που εισέρχεται στο φιλμ θα ταξιδέψει μέχρι να ανακλαστεί στην πίσω επιφάνεια του φιλμ, θα γυρίσει πίσω και μέρος της θα βγει έξω από το δείγμα. Το σύστημα συμβολομετρίας λέιζερ, καταγράφει την ένταση της δέσμης, που προκύπτει από τη συμβολή της δέσμης που ανακλάται στην πάνω επιφάνεια του φιλμ και της δέσμης που έχει εισχωρήσει, ανακλαστεί στην πίσω επιφάνειά του και εξέλθει. Η διαφορά των οπτικών δρόμων των δύο ακτίνων είναι  $2n d$ , όπου  $n$  ο δείκτης διάθλασης του υλικού στο μήκος κύματος του λέιζερ και  $d$  το πάχος του φιλμ. Αυτό που παρατηρούμε σε ένα δείγμα, που αφαιρείται υλικό από την επιφάνειά του κατά τη χάραξη, είναι μια ταλαντωτική συμπεριφορά της έντασης της δέσμης συμβολής με το χρόνο, καθώς μεταβάλλεται το πάχος του δείγματος. Κάθε φορά που έχουμε μέγιστο ικανοποιείται η συνθήκη:  $2n d = m \lambda$ , όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος και  $m$  ακέραιος. Από τη χρονική διαφορά των δύο μεγίστων μπορούμε και υπολογίζουμε πόσο μεταβλήθηκε το πάχος του δείγματος από τη χάραξη, άρα και το ρυθμό χάραξης (etch rate). Ο συνολικός αριθμός

των ταλαντώσεων, αντιστοιχεί στο ολικό πάχος που αφαιρέθηκε από το δείγμα. Σχηματική παράσταση της διάταξης του λέιζερ και των ταλαντώσεων που παρατηρούμε, φαίνονται στο σχήμα 5.9. Το σύστημα που χρησιμοποιήσαμε είναι το DIGITWIN 350 της Jobin Yvon – Horiba και αποτελείται από ένα διοδικό λέιζερ, που εκπέμπει στα 905 nm και έχει ελάχιστη διάμετρο δέσμης ~10 μm, έναν ανιχνευτή και μια CCD κάμερα. Η δέσμη του λέιζερ εισέρχεται στο θάλαμο από ένα quartz άνοιγμα που υπάρχει στο πάνω ηλεκτρόδιο του αντιδραστήρα RIE και μπορεί να εστιάζεται, όπως επίσης και να μετακινείται πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, εκτελώντας μικροκινήσεις x-y. Οι παράμετροι του συστήματος ρυθμίζονται με κατάλληλο λογισμικό σύστημα, το οποίο μας δίνει σε οθόνη το γράφημα της συμβολής. Επίσης, μέσω της CCD κάμερας, μπορούμε και παίρνουμε ασπρόμαυρη εικόνα της επιφάνειας του δείγματος κάθε στιγμή. Από τη σχετική ένταση συμβολής που μετράμε, μπορούμε να βγάλουμε συμπεράσματα για την τραχύτητα της επιφάνειας, την αντοχή της μάσκας χάραξης κ.α. Στο σχήμα 5.9 φαίνεται επίσης, πως μπορούμε να υπολογίσουμε τη μείωση του πάχους. Για GaN με  $n=2.34$  και  $\lambda=905$  nm, προκύπτει  $\Delta d=193$  nm.



**Σχήμα 5.9** Σχηματική απεικόνιση της διάταξης συμβολομετρίας λέιζερ

#### 5.4.2 Φασματοσκοπία εκπομπής πλάσματος (Optical Emission Spectroscopy)

Είναι γνωστό ότι άτομα, μόρια ή ιόντα αερίων, σε διεγερμένες καταστάσεις, εκπέμπουν φωτόνια. Η φασματοσκοπία πλάσματος είναι μια από τις πιο παλιές μεθόδους που χρησιμοποιεί η φυσική πλάσματος και έτσι υπάρχουν πολλά στοιχεία σε βάσεις δεδομένων, για τις γραμμές εκπομπής διαφόρων αερίων όταν βρίσκονται σε συνθήκες πλάσματος. Ένα σύστημα φασματοσκοπίας πλάσματος, καταγράφει την ακτινοβολία που εκπέμπεται από το πλάσμα, οπότε μπορούμε να έχουμε μια εικόνα των διεγερμένων σωματιδίων που υπάρχουν σ' αυτό, καθώς και τα κανάλια οπτικής αποδιέγερσής τους. Το σύστημα που χρησιμοποιήσαμε στις δοκιμές μας, ήταν ένα DIGITEM 350 της JobinYvon-Horiba. Ο



μονοχρωμάτορας που χρησιμοποιεί έχει πυκνότητα gratings: 1800gr/mm, το οποίο αντιστοιχεί σε ακρίβεια 1.4 Å και έχει απόκριση από τα 200 nm έως τα 900 nm. Το σήμα μεταφέρεται με μία οπτική ίνα, μήκους μόλις 3 μέτρων, ώστε να υπάρχουν ελάχιστες απώλειες και αποτυπώνεται σε οθόνη με κατάλληλο λογισμικό. Οι μετρήσεις που μπορούν να γίνουν είναι, ένταση εκπομπής σε κάθε μήκος κύματος και παρατήρηση της έντασης εκπομπής, μέχρι έξι προεπιλεγμένων γραμμών εκπομπής, με το χρόνο. Το λογισμικό μας διαθέτει βάση δεδομένων με γνωστές γραμμές εκπομπής από πλάσμα αερίων, ώστε να γίνεται σύγκριση και αντιστοίχιση με τις κορυφές του φάσματος, που καταγράφεται από το σύστημά μας. Στο φάσμα θα υπάρχουν γραμμές εκπομπής και για διεγερμένες καταστάσεις ατόμων του δείγματος που χαράσσεται. Είναι έτσι δυνατό, με παρακολούθηση της χρονικής εξέλιξης της εκπομπής ενός συστατικού ατόμου του ημιαγωγού μας (π.χ. Ga), να έχουμε μια αίσθηση του βάθους που έχουμε χαράξει τον ημιαγωγό, αν προηγουμένως γνωρίζουμε τη σύσταση και τη σειρά των στρωμάτων της ετεροδομής μας.

## 5.5 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

---

<sup>1</sup> W.Glendinning, J.Helbert (Ed.), Handbook Of VLSI Microlithography, Noyes Pub. (1991)

<sup>2</sup> R.Williams, Modern GaAs Processing Methods, Artech House (1990)

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

## Πειραματική διαδικασία κατασκευής κοιλότητας λέιζερ

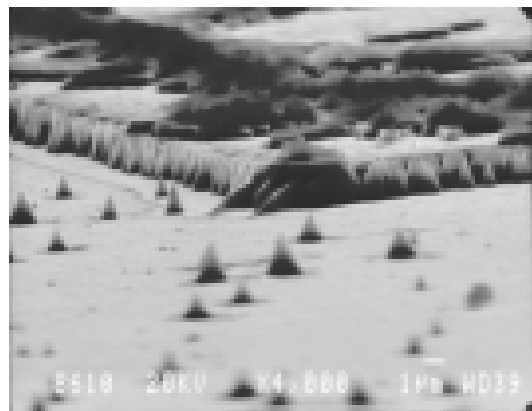
### 6.1 Εισαγωγή στο processing-περιγραφή διαδικασίας

Είδαμε στα προηγούμενα δύο κεφάλαια ότι στόχος μας είναι ο σχηματισμός ορθογωνίων pads (παραλληλεπίπεδα σχήματα) πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Δηλαδή, χρησιμοποιώντας κατάλληλη μάσκα χάραξης, να γίνει η ξηρή χάραξη στο δείγμα και στο τέλος της διαδικασίας να έχει διαμορφωθεί έτσι η επιφάνειά του, ώστε να έχουν απομείνει ορθογώνια pads διαφόρων διαστάσεων. Επιπλέον, αφού αυτά τα pads θα αποτελούν τα κάτοπτρα της κοιλότητας του λέιζερ, θα πρέπει να έχουν λεία και κάθετα πλαϊνά τοιχώματα.

Αν κρίνουμε από τα φάσματα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων μας με τετραμερή πηγάδια, περιμένουμε το μήκος κύματος εκπομπής της δομής λέιζερ που θα κατασκευάσουμε (με τις συγκεντρώσεις In και Al στο τετραμερές κράμα να είναι αυτές που έδωσαν μειωμένο εσωτερικό πεδίο), να είναι γύρω στα 380 nm. Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία, μήκους κύματος  $\lambda$  προσπίπτει σε μια διεπιφάνεια, τότε η σκέδαση που θα υποστεί αυτή πάνω της, είναι εξάρτηση και της τραχύτητας της διεπιφάνειας. Όσο αυξάνει το χαρακτηριστικό μήκος και βάθος του κυματισμού (τραχύτητας) της επιφάνειας, τόσο η ανακλαστικότητά της (αν θεωρήσουμε διεπιφάνεια διηλεκτρικού-αέρα) μειώνεται και μάλιστα εκθετικά<sup>1</sup>. Αν η περίοδος είναι μεταξύ  $\lambda/10$  και  $\lambda/5$ , η μείωση στην ανακλαστικότητα είναι της τάξης του 5-6%, ενώ μεταξύ  $\lambda/5$  και  $\lambda/3$  η μείωση είναι ακόμη μεγαλύτερη, περίπου 15% (το  $\lambda$  εδώ είναι

μέσα στον ημιαγωγό). Για μια τραχύτητα  $\sim 100$  nm, οι απώλειες στα τοιχώματα είναι της τάξης 50-60%. Είναι λοιπόν σημαντικό, τα τοιχώματα των pads που θα σχηματίσουμε πάνω στην επιφάνεια των δειγμάτων μας, να είναι τουλάχιστον μικρότερη από 50 nm. Προφανώς, αν η περίοδος της τραχύτητας (κυματισμού) είναι συγκρίσιμη με το  $\lambda$ , τότε η ανακλαστικότητα μειώνεται δραματικά.

Το πρώτο πράγμα που έπρεπε να κάνουμε, ήταν να επιλέξουμε το υλικό εκείνο που θα αποτελεί τη μάσκα χάραξης. Η επιλογή μας επηρεάζεται, κυρίως, από το υλικό που θα χαρακτηί και τη χημεία των αερίων που θα χρησιμοποιήσουμε, με γνώμονα την αντοχή της μάσκας στις συνθήκες του RIE. Επίσης το υλικό αυτό, πρέπει να παρέχει τη δυνατότητα ελέγχου του προφίλ των pads (ίδιου σχήματος με αυτά που θα σχηματιστούν) της μάσκας χάραξης, επειδή, όπως ανακαλύψαμε στην πορεία των πειραμάτων μας και θα αναφερθούμε παρακάτω, το ίδιο προφίλ μεταφέρεται και στα pads που θα σχηματιστούν τελικά με RIE πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Έτσι, για Νιτρίδια και ίδια χημεία αερίων με αυτή που χρησιμοποιήσαμε εμείς, μπορεί να βρει στη βιβλιογραφία κανείς αναφορές όπου έχει χρησιμοποιηθεί μέταλλο (Ni, Cr<sup>2</sup> ή Ti, Al<sup>3</sup>), διηλεκτρικό (SiO<sub>2</sub>)<sup>4</sup>, κερί Arpiezon<sup>5</sup> ή φωτορητίνη AZ 5214<sup>6, 7, 8</sup>. Εμείς ξεκινήσαμε χρησιμοποιώντας ως μάσκα χάραξης SiN, το οποίο εναποτέθηκε στην επιφάνεια του δείγματος με τη μέθοδο PECVD, αφού είχε γίνει lift-off μετά από την εναπόθεση. Στη φωτογραφία SEM του σχήματος 6.1, φαίνεται ένα δείγμα GaN μετά τη χάραξη με RIE, όπου είχε χρησιμοποιηθεί ως μάσκα χάραξης SiN. Είναι εμφανές ότι, η ποιοτική υποβάθμιση (degradation) του SiN και η όχι καλή οριοθέτηση των pads μετά το RIE, το καθιστούν ακατάλληλο για τα πειράματά μας. Έτσι η επιλογή που έπρεπε να κάνουμε, ήταν μεταξύ μάσκας μετάλλου και μάσκας φωτορητίνης. Ο σχηματισμός μεταλλικών pads πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, περιελάμβανε επιπρόσθετα βήματα (επιλογή, εναπόθεση μετάλλου, lift-off ή ξηρή χάραξη για σχηματοποίηση της επιφάνειας), τα οποία έπρεπε να διερευνηθούν. Τα επιπρόσθετα βήματα όμως, αυξάνουν την πιθανότητα μη-επαναληψιμότητας της διαδικασίας, οπότε επιλέξαμε να αναβάλουμε τη χρήση μεταλλικής μάσκας χάραξης για όταν θα χρειαστεί κάποια εναλλακτική λύση. Το υλικό, που πιστέψαμε ότι θα είναι ικανό να χρησιμοποιηθεί ως μάσκα χάραξης, είναι η φωτορητίνη AZ 5214. Αν



**Σχ 6.1** Δείγμα GaN μετά από χάραξη με RIE, με μάσκα χάραξης SiN. Είναι εμφανής η έντονη ποιοτική υποβάθμιση της μάσκας χάραξης.

διαπιστωθεί ότι η φωτορητίνη έχει την επιθυμητή συμπεριφορά (αντοχή-προφίλ) κατά τη χάραξη, τότε έχουμε το πλεονέκτημα της διερεύνησης και καθορισμού μόνο παραμέτρων της λιθογραφίας, ενώ οποιαδήποτε άλλη επιλογή (μέταλλο, διηλεκτρικό) θα απαιτούσε διερεύνηση της λιθογραφίας και άλλων, ακολούθων διαδικασιών, ώστε να έχουμε τη σχηματοποίηση της επιφάνειας του δείγματος πριν το RIE με το υλικό που θα επιλέγαμε. Η λιθογραφία εν γένει είναι μια πρακτική, πειραματική μέθοδος, οι σωστές παράμετροι της οποίας για μια εφαρμογή πρέπει να διερευνηθούν και να προσδιοριστούν πειραματικά. Η ορθότητα της διαδικασίας και των παραμέτρων της, κρίνεται μόνο από το αποτέλεσμα που βλέπει κανείς, είτε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είτε από την απόδοση της διάταξης. Έτσι, το προφίλ των pads της φωτορητίνης και η τραχύτητα (roughness) των τοιχωμάτων τους ελέγχονταν με SEM, ενώ η αντοχή τους στο RIE ελεγχόταν μόνο μετά τη χάραξη, με μέτρηση του πάχους του στρώματος ρητίνης που απέμεινε και μετρήσεις φωτοφωταύγειας σε ορισμένα δείγματα.

Έχοντας καταλήξει για το υλικό της μάσκας και έχοντας κάνει κάποια διερεύνηση των παραμέτρων, που επηρεάζουν το προφίλ των pads της μάσκας χάραξης και την αντοχή τους σε συνθήκες ξηρής χάραξης με πλάσμα, το επόμενο βήμα είναι η διερεύνηση των συνθηκών του RIE για τη χάραξη των Νιτριδίων. Η δόκιμη διεργασία πρέπει να είναι τέτοια ώστε, να έχουμε ανισοτροπική χάραξη του υλικού, για καθετότητα των τοιχωμάτων των pads και όσο γίνεται ομαλή, ώστε να μην έχουμε τραχείς επιφάνειες. Τα αποτελέσματα κάθε δοκιμής χάραξης των δειγμάτων μας κρίνονταν με παρατήρηση της επιφάνειας με SEM (πριν ή/και μετά από απομάκρυνση της φωτορητίνης που είχε απομείνει), ενώ τα ύψη των pads πριν και μετά τη χάραξη, μετρώνταν με ένα προφιλόμετρο A-step 100 της Tencor Instruments.

## 6.2 Αρχική διερεύνηση παραμέτρων λιθογραφίας

Η εύρεση της κατάλληλης διεργασίας λιθογραφίας για την εφαρμογή μας, ανάγεται στην εύρεση εκείνων των τιμών για τις διάφορες παραμέτρους της, που θα μας δώσουν αρχικά καλύτερο προφίλ (καθετότητα) και μειωμένη τραχύτητα στα τοιχώματα. Ο στόχος μας στην αρχή ήταν, να καταφέρουμε να έχουμε pads με φωτορητίνη, τα οποία να μοιάζουν πάρα πολύ με αυτό που θέλουμε να σχηματιστεί τελικά στην επιφάνεια των δειγμάτων μας μετά το RIE και ο λόγος είναι, ότι αν ξεκινήσουμε τη χάραξη με όσο καλύτερα pads φωτορητίνης γίνεται, τότε πιθανότατα να έχουμε καλύτερα αποτελέσματα και στη χάραξη. Μια τυπική

διεργασία λιθογραφίας για ρητίνη AZ 5214, που χρησιμοποιείται σε συνήθεις εφαρμογές στο εργαστήριό μας, μπορεί να συνοψιστεί στα εξής βήματα:

Spinning: 4,000 rpm, 20’’

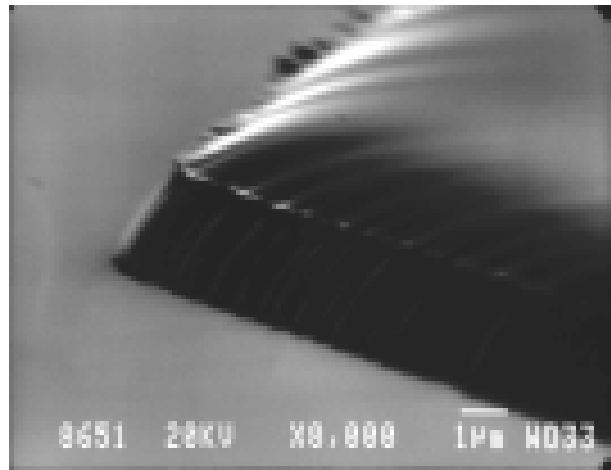
Softbake: 85°C, 20’

Exposure: 6.1 mW/cm<sup>2</sup>, 30’’ (διεργασία 1)

Development: AZ 400/Di-H<sub>2</sub>O: 1/4

Postbake: 110°C, 10’

Η παραπάνω διεργασία οδηγεί σε pads πάχους 1.1-1.2 μm, ενώ τα τοιχώματα προκύπτουν με κλίση και κάθετες πτυχώσεις, όμοια μ’αυτές που σχηματίζει μια κουρτίνα. Ένα pad φωτορητίνης, που προέκυψε από την παραπάνω διεργασία φαίνεται στο σχήμα 6.2. Ξεκινώντας λοιπόν από τα παραπάνω βασικά βήματα και έχοντας υπόψιν ότι η παραπάνω διεργασία εκτελείται σε εφαρμογές που δεν είναι κρίσιμο το προφίλ της φωτορητίνης, αρχίσαμε να διερευνούμε τις παραμέτρους της φωτολιθογραφίας, ώστε να ικανοποιούνται τα απαραίτητα κριτήρια (λεία, κάθετα τοιχώματα της ρητίνης) για τη δική μας εφαρμογή.



*Σχήμα 6.2 Τυπικό προφίλ σχήματος φωτορητίνης με τη λιθογραφία της διεργασίας 1.*

Η επικάλυψη των επιφανειών των δειγμάτων μας με φωτορητίνη γινόταν με έναν φυγοκεντριστή της Headway Research, ο οποίος παρέχει τη δυνατότητα χειροκίνητης ρύθμισης της ταχύτητας

περιστροφής του δείγματος και του χρόνου φυγοκέντρισης. Το πάχος του στρώματος ρητίνης που προκύπτει μετά τη φυγοκέντρωση έχει να κάνει με την ταχύτητα και η ομοιογένεια με το χρόνο περιστροφής. Θέλοντας λοιπόν να πάρουμε στρώμα ρητίνης, όσο πιο παχύ γίνεται, μειώσαμε την ταχύτητα περιστροφής στις 3,000 rpm (σ.α.λ.) και για να εξασφαλίσουμε την απαραίτητη ομοιογένεια του φιλμ της ρητίνης αυξήσαμε το χρόνο περιστροφής στα 30’’. Το αποτέλεσμα ήταν να πάρουμε pads φωτορητίνης (στο τέλος της διαδικασίας) πάχους 1.7-1.8 μm, ενώ το στρώμα έδειχνε αρκετά ομοιογενές (εκτός από κάποια φαινόμενα μηχανικής ρευστών, που κάνουν την εμφάνισή τους στις άκρες των δειγμάτων μας, κατά τη φυγοκέντρωση και θα συζητηθούν παρακάτω). Υπάρχει, προφανώς, ένα κάτω όριο στην ταχύτητα περιστροφής, το οποίο προκύπτει από το γεγονός ότι η φωτορητίνη μας στην

αρχική της μορφή είναι παχύρρευστη και, το οποίο δε θέλαμε να φτάσουμε (γι' αυτό δεν κατεβήκαμε κάτω από τις 3,000 σ.α.λ.). Η επακόλουθη θέρμανση της ρητίνης στους 85°C για 20' παρέμεινε ως είχε, καθώς η συμπεριφορά της ρητίνης κρίθηκε ικανοποιητική στα επόμενα βήματα της έκθεσης και εμφάνισης (βλ. Παρ. 5.2.3).

Οι κάθετες πτυχώσεις που παρατηρούνται εκτελώντας τη διεργασία 1 παραπάνω, προέρχονται από τη μάσκα έκθεσης και δείχνουν να γίνονται πιο έντονες όσο αυξάνει η χρήση της. Αν δεχτούμε σε μια φωτομάσκα, που χρησιμοποιείται για πρώτη φορά, ότι οι άκρες των σχημάτων της (σκοτεινές περιοχές της μάσκας) είναι καλά ορισμένες ευθείες γραμμές, μετά από ορισμένο αριθμό εκθέσεων, οι γραμμές αυτές από ευθείες που ήταν θα αποκτήσουν ένα ημιτονοειδές σχήμα, που θα μπορούσαμε να το παρομοιάσουμε ως έναν κυματισμό της γραμμής. Βέβαια, ακόμη και σε μια καινούρια φωτομάσκα θα παρατηρείται ένας ελαφρύς κυματισμός, ο οποίος ενισχύεται με τη χρήση της μάσκας και που όμως περνά απαρατήρητος σε συνήθεις εφαρμογές. Οι διαφορές, που μπορεί να διακρίνει κανείς στο προφίλ της περιμέτρου των pads φωτορητίνης, όταν αυτή έχει εκτεθεί με μια παλιά και μια καινούρια φωτομάσκα, είναι έντονες. Αυτό θα γίνει αντιληπτό παρακάτω, όπου, θέλοντας να μειώσουμε την τραχύτητα των τοιχωμάτων των pads φωτορητίνης, χρησιμοποιήσαμε καινούρια φωτομάσκα και τα αποτελέσματα ήταν σαφώς καλύτερα. Ακόμα όμως και για την καινούρια φωτομάσκα, μετά από μερικές εκθέσεις, παρατηρήσαμε στα τοιχώματα της ρητίνης έναν ελαφρύ κυματισμό.

Θέλοντας να εξακριβώσουμε αν αυτός ο κυματισμός της φωτομάσκας που μεταφέρεται στα τοιχώματα της ρητίνης, εξαρτάται από την έκθεση, δοκιμάσαμε διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ρητίνης. Οι δοκιμές αυτές έγιναν στον ευθυγραμμιστή μασκών Karl-Suss MJB3, του οποίου η λάμπα έχει ένταση 6 mW/cm<sup>2</sup> πριν τη φωτομάσκα. Το δείγμα ερχόταν σε επαφή με τη φωτομάσκα, αντλώντας το χώρο ανάμεσά τους (vacuum contact). Αρχικά μεταβάλλαμε το χρόνο έκθεσης από 10'' έως 30'' με βήμα 5'' και διαπιστώσαμε μείωση αυτού του κυματισμού για χρόνο έκθεσης 15''. Στη συνέχεια, για να κάνουμε έναν ακριβέστερο προσδιορισμό του βέλτιστου χρόνου έκθεσης, δοκιμάσαμε διαφορετικούς χρόνους έκθεσης γύρω από τα 15'', που είχαμε τα καλύτερα αποτελέσματα από την πρώτη σειρά δοκιμών. Έτσι εκθέσαμε τη φωτορητίνη για χρόνους από 12'' έως 18'', ανά 1'' και είχαμε τα καλύτερα αποτελέσματα για χρόνο έκθεσης 14''. Αυτός ο χρόνος έκθεσης είναι παρακάτω από τον μισό του αντίστοιχου που χρησιμοποιεί η διεργασία 1 και πιθανότατα, ο μειωμένος χρόνος έκθεσης της ρητίνης, βοηθά στην άμβλυνση αυτού του ανομοιόμορφου φωτισμού της φωτορητίνης στα όρια φωτισμένων και μη περιοχών της.

Επίσης η μείωση του χρόνου έκθεσης πιθανότατα μειώνει την ισχύ των ανεπιθύμητων οπτικών φαινομένων, που συμβαίνουν στα άκρα των σκοτεινών ( $\text{CrO}_2$ ) σχημάτων της φωτομάσκας, ειδικά αν αυτή έχει ατέλειες από τη χρήση ή την ηλικία της και που τα αποτελέσματά τους στο προφίλ της φωτορητίνης, είναι δύσκολο να εξακριβωθούν ακριβώς.

Γενικώς, επειδή τα βήματα της λιθογραφίας είναι πεπλεγμένα μεταξύ τους, υπό την έννοια ότι επηρεάζεται κάθε βήμα από τα προηγούμενα, πρέπει να είναι κανείς προσεκτικός κατά την εκτέλεση πειραμάτων και εξαγωγή συμπερασμάτων, όταν θέλει να διερευνήσει μία μόνο παράμετρο της λιθογραφίας. Έτσι στις προηγούμενες δοκιμές για το χρόνο έκθεσης της φωτορητίνης, βλέπαμε τα αποτελέσματα των δοκιμών μετά την εμφάνιση. Αυτό που προσπαθούσαμε ουσιαστικά να πετύχουμε, ήταν να αφήνουμε τα φωτισμένα δείγματα μέσα στον εμφανιστή, τον ίδιο χρόνο ( $\sim 5''$ ) μετά από την εμφανή απομάκρυνση των φωτισμένων περιοχών και την εμφάνιση των σχημάτων της μάσκας πάνω στην επιφάνεια των δειγμάτων. Αυτό βέβαια εισαγάγει έναν παράγοντα σφάλματος στις δοκιμές μας, καθότι ο χρόνος εμφάνισης εξαρτάται από το χρόνο έκθεσης, αλλά πιστεύουμε ότι η διερεύνησή μας είναι αξιόπιστη. Για παράδειγμα, για χρόνο έκθεσης  $30''$ , απαιτείται εμβάπτιση στον εμφανιστή για  $30-40''$ , ενώ για  $14''$  έκθεση χρειάζονται  $65-75''$  εμφάνιση. Ίσως γι'αυτό δεν πήραμε καλά αποτελέσματα για χρόνους έκθεσης κάτω από  $13''$ , αφού για τέτοιους χρόνους πιθανότατα δεν γινόταν επαρκής έκθεση της ρητίνης, οπότε δε μπορούσε να γίνει πλήρης εμφάνιση. Αφού καταλήξαμε στα  $14''$  ( $\text{MJB3}$ ,  $6 \text{ mW/cm}^2$ ) για χρόνο έκθεσης της φωτορητίνης, δοκιμάσαμε, γι'αυτόν το χρόνο έκθεσης, δύο διαφορετικούς χρόνους εμφάνισης. Βασικά θέλαμε να δούμε τι θα γινόταν, αν αφήναμε το δείγμα μέσα στον εμφανιστή για χρόνο  $\sim 20\%$  παραπάνω απ'το χρόνο που αντιστοιχεί, στο χρόνο που βλέπουμε τα ακριβή σχήματα να εμφανίζονται και τα  $5''$  επιπλέον, σύμφωνα μ'αυτά που είπαμε παραπάνω. Έτσι ξανακάναμε τη λιθογραφία μας, με χρόνο έκθεσης  $14''$  και είδαμε τα αποτελέσματα της εμφάνισης της φωτορητίνης για  $75''$  και  $90''$ . Τα αποτελέσματα για τα  $90''$  ήταν καλύτερα και αυτό μας κάνει να υποθέτουμε, ότι η περαιτέρω επαφή με τον εμφανιστή για κάποιο παραπάνω χρόνο, αφαιρεί περιοχές που έπρεπε να φωτιστούν και να εμφανιστούν κανονικά, αλλά λόγω των οπτικών φαινομένων η ακτινοβολία που δέχτηκαν ήταν λιγότερη από αυτή που δέχτηκαν άλλες περιοχές κοντά στα όρια φωτισμένων και μη περιοχών και έτσι χρειάζονταν περισσότερο χρόνο για να εμφανιστούν. Μετά το τελευταίο συμπέρασμα, επαναλάβαμε τις δοκιμές μας με τους διαφορετικούς χρόνους έκθεσης, αφήνοντας τα δείγματά μας στον εμφανιστή  $\sim 20\%$  παραπάνω χρόνο απ'ότι προηγουμένως, για κάθε διαφορετικό χρόνο έκθεσης. Πάλι τα καλύτερα αποτελέσματα προέκυψαν για χρόνο

έκθεσης 14'', το οποίο ενισχύει την πεποίθησή μας ότι η λογική των πρώτων πειραμάτων μας για το χρόνο έκθεσης ήταν αξιόπιστα.

Η τελευταία παράμετρος προς διερεύνηση είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος της θέρμανσης μετά την εμφάνιση (postbake). Σ' αυτό το βήμα γίνεται περαιτέρω αφαίρεση υγρασίας και διαλύτη από τον όγκο της φωτορητίνης, οπότε αυτή σκληραίνει και πιθανότατα γίνεται ανθεκτικότερη σε συνθήκες πλάσματος. Αυτό όμως θα περιμένουμε να το διαπιστώσουμε αφού ξεκινήσουμε τις δοκιμές ξηρής χάραξης στο RIE. Προς το παρόν και για τα πειράματα ξηρής χάραξης των νιτριδίων, το postbake θα γίνεται στους 85°C για 20'. Έτσι η διεργασία, που προέκυψε από αυτή την πρώτη διερεύνηση των παραμέτρων της λιθογραφίας, είναι η:

Spinning: 3,000 rpm, 30''

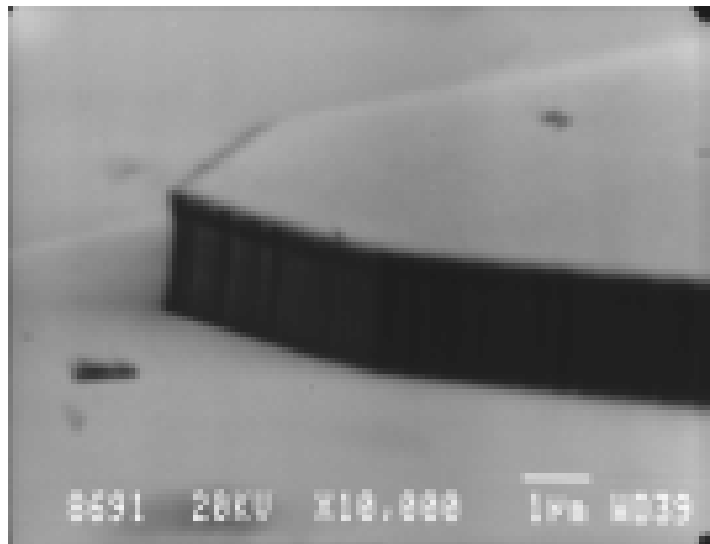
Softbake: 85°C, 20'

Exposure: 6.1 mW/cm<sup>2</sup>, 14'' (διεργασία 2)

Development: AZ 400/Di-H<sub>2</sub>O: 1/4, ~90''

Postbake: 85°C, 20'

Τυπική εικόνα, που δείχνει τα αποτελέσματα της διεργασίας 2 στα τοιχώματα της φωτορητίνης, φαίνεται στο σχήμα 6.3. Βλέπουμε ότι η όψη των τοιχωμάτων είναι σαφώς καλύτερη απ' αυτά του σχήματος 6.2, και από άποψη τραχύτητας (είναι ~ 250 nm), και καθετότητας (παρόλο που δεν είναι η κατάλληλη οπτική γωνία για να παρατηρήσουμε την κλίση).



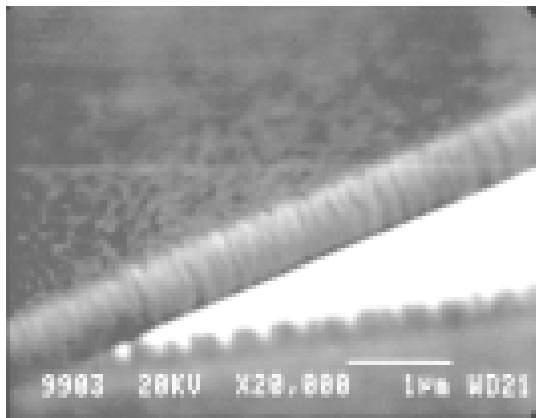
Σχ 6.3 Pad φωτορητίνης μετά τη διεργασία 2.



### 6.3 Χημική αποδόμηση με πλάσμα Οξυγόνου (O<sub>2</sub> plasma ashing)

Όταν θέλουμε να απομακρύνουμε στρώμα φωτορητίνης από την επιφάνεια κάποιου δείγματος με ξηρή χάραξη, χρησιμοποιούμε πλάσμα οξυγόνου. Έκθεση της φωτορητίνης σε πλάσμα οξυγόνου, οδηγεί σε χημική αποδόμηση της ρητίνης, η οποία επιτυγχάνεται με κινητικά υποβοηθούμενο χημικό τρόπο (όπως και κάθε διαδικασία χάραξης στο RIE εξάλλου). Το οξυγόνο του πλάσματος αντιδρά με τους άνθρακες των πολυμερικών αλυσίδων της φωτορητίνης, σχηματίζοντας CO, CO<sub>2</sub> και άλλες πτητικές ενώσεις, οι οποίες απομακρύνονται μέσω του αντλητικού συστήματος του θαλάμου. Η ιδέα μας ήταν η εξής: αν μπορούσαμε να διερευνήσουμε τις συνθήκες χάραξης της ρητίνης με πλάσμα οξυγόνου, ώστε αυτή να είναι ήπια (όσον αφορά το βομβαρδισμό της επιφάνειας της ρητίνης από τα ιόντα), τότε ίσως να μπορούσαμε να επιτύχουμε λείανση των τοιχωμάτων της. Φυσικά δεν ελπίζουμε ότι η τραχύτητα θα εξαφανιστεί, αλλά αν μπορούσαμε με αυτό τον τρόπο να αμβλύνουμε τη διαφορά μεταξύ “κορυφής” και “κοιλίας” (δανειζόμαστε όρους από κλασική κυματική Α έτους) του κυματισμού, θα ήταν ένα καλό αποτέλεσμα όσον αφορά την τραχύτητα των τοιχωμάτων.

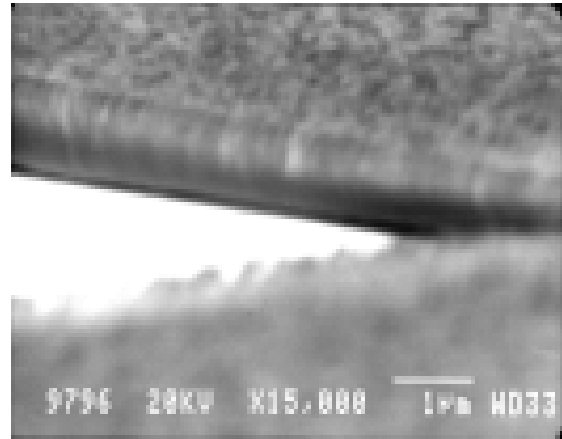
Στο σχήμα 6.4 βλέπουμε τα τοιχώματα ενός pad φωτορητίνης μετά το RIE οξυγόνου, που έγινε με τις συνθήκες: 100 W ισχύς διέγερσης πλάσματος, 50 mTorr πίεση θαλάμου, 20 sccm ροής O<sub>2</sub>, για 1'. Από το σχήμα αυτό βλέπουμε ότι, η τραχύτητα των τοιχωμάτων μετά το RIE O<sub>2</sub> παραμένει, αλλά είναι λιγότερο έντονη. Άρα η πεποίθησή μας ότι το πλάσμα



**Σχήμα 6.4** Τοιχώματα φωτορητίνης μετά από RIE με: 100 W ισχύς RF, πίεση 50 mTorr, 20 sccm O<sub>2</sub>, για χρόνο 1'.

οξυγόνου θα εξομαλύνει τις υψομετρικές διαφορές του κυματισμού στα τοιχώματα, επιβεβαιώνεται. Η τραχύτητα όμως, είναι ακόμη αρκετά αισθητή, ενώ η μη καθετότητα παραμένει. Έτσι, μια σειρά δοκιμών ξηρής χάραξης ακολούθησαν, μεταβάλλοντας έτσι τις παραμέτρους μας, ώστε, αφενός να ενισχύσουμε το φυσικό τρόπο χάραξης (για βελτίωση της καθετότητας) και αφετέρου να παραμένει η χάραξη ήπια (ώστε να μην αυξηθεί η τραχύτητα). Γενικά, πρέπει να είμαστε πολύ προσεκτικοί στα συμπεράσματα

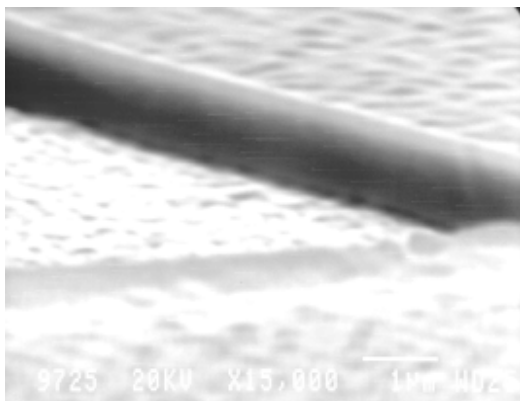
που εξαγάγουμε, εξετάζοντας στο SEM τα αποτελέσματα μιας δοκιμής RIE, καθώς τα αποτελέσματα αυτά μπορεί να οφείλονται σε πολλούς παράγοντες ή και συνδυασμό τους. Γι' αυτό από δω και στο εξής, η ερμηνεία των αποτελεσμάτων μας, σε σχέση με την επίδραση σ' αυτά του φυσικού ή χημικού τρόπου χάραξης, γίνεται με κάθε επιφύλαξη. Μειώνοντας την πίεση από τα 50 στα 20 mTorr, ενισχύθηκε, πραγματικά, η φυσική χάραξη, οδηγώντας σε ελαφρώς βελτιωμένη κλίση αλλά και σε αυξημένη τραχύτητα (σχήμα 6.5). Επιπλέον η μείωση του πάχους του στρώματος ρητίνης άρχισε να γίνεται σημαντική (για ισχύ 100 W και διάρκεια 1',



*Σχήμα 6.5 Η ενίσχυση της κινητικής ενέργειας των ιόντων σε πλάσμα οξυγόνου, αυξάνει την τραχύτητα.*

η μεταβολή στο πάχος της ρητίνης ήταν > 400 nm), πράγμα το οποίο έπρεπε να αποφευχθεί. Αυτό γίνεται αμέσως

αντιληπτό, αν σκεφτούμε ότι μετά το πλάσμα οξυγόνου θα ακολουθήσει το RIE για τη χάραξη του ημιαγωγού, οπότε θέλουμε το πάχος της φωτορητίνης (μάσκα χάραξης) να είναι όσο μεγαλύτερο γίνεται. Δοκιμάζοντας για κάθε διαφορετική πίεση να μειώσουμε την ισχύ, ώστε να συνδυάσουμε τα πλεονεκτήματα της φυσικής χάραξης (κλίση) με τη μειωμένη τραχύτητα, οδηγηθήκαμε στο συμπέρασμα ότι η τραχύτητα μειώνεται, όσο μειώνεται η ισχύς. Ακόμη και για τη μισή ισχύ (50 W) της γεννήτριας όμως, σε σχέση με την αρχική διεργασία που χρησιμοποιήσαμε, η τραχύτητα παρέμενε. Έτσι για την ισχύ αυτή, αυξάναμε την πίεση



*Σχ 6.6 Τοιχώματα φωτορητίνης, μετά το RIE οξυγόνου με την τελική μας διεργασία. Η τραχύτητα είναι αρκετά ικανοποιητική.*

και διαπιστώναμε συνεχώς βελτίωση στην τραχύτητα. Αυτό υποδεικνύει ότι η τραχύτητα μειώνεται, αν υπερισχύει η χημική συνιστώσα της χάραξης. Καλύτερα αποτελέσματα πήραμε για πίεση 50 mTorr και ισχύ 50 W. Δοκιμάζοντας αυτή τη διεργασία για διαφορετική διάρκεια χάραξης, καταλήξαμε ότι 5' ήταν αρκετά για να έχουμε την επιθυμητή τραχύτητα χωρίς να μειώνεται το πάχος πάρα πολύ (για 5' έκθεσης στο πλάσμα,

η μείωση ήταν  $\sim 300$  nm). Εικόνα από SEM των τοιχωμάτων των pads φωτορητίνης, μετά από το πλάσμα  $O_2$  με την τελική μας διεργασία (50 W, 50 mTorr, 20  $O_2$ , για 5'), φαίνεται στο σχήμα 6.6. Παρόλο που η μεγένθυση στη φωτογραφία αυτή είναι μικρότερη απ'ότι του σχήματος 6.4, είναι εμφανής η μείωση της τραχύτητας των τοιχωμάτων.

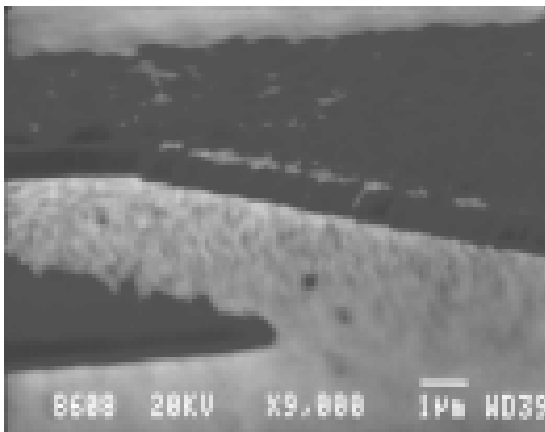
#### 6.4 Διερεύνηση συνθηκών ξηρής χάραξης νιτριδίων-παράμετροι RIE

Έχοντας καταφέρει, με διερεύνηση των παραμέτρων της λιθογραφίας και το ενδιάμεσο βήμα με πλάσμα οξυγόνου, να σχηματίσουμε pads φωτορητίνης με αποδεκτή τραχύτητα και ικανοποιητική κλίση, το επόμενο βήμα στη διαδικασία σχηματισμού κοιλότητας, είναι να δοκιμάσουμε να χαράξουμε δείγματα νιτριδίων στο σύστημα RIE. Πριν ξεκινήσουμε τις δοκιμές ξηρής χάραξης, έπρεπε να επιλέξουμε τη χημεία των αερίων που θα χρησιμοποιήσουμε. Στη βιβλιογραφία, έχει αναφερθεί ένα πλήθος συνδυασμών αερίων που είναι κατάλληλα για ξηρή χάραξη των νιτριδίων, που όμως το βασικό συστατικό αέριο σ'όλους αυτούς τους συνδυασμούς, είναι κάποιο αλογονούχο αέριο (κυρίως χλωριούχες και σπανιότερα φθοριούχες ενώσεις) και τα υπόλοιπα είναι πρόσθετα (π.χ. κάποιο ευγενές αέριο,  $CH_4$ , κ.α.). Αυτό δε θα έπρεπε να μας εκπλήσει καθόλου, αν σκεφτούμε ότι τα νιτρίδια διακρίνονται για τη μη χημική αντιδραστικότητά τους, η οποία πηγάζει από τη δομή βουρτζίτη και τους σχετικά ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των συστατικών στοιχείων τους. Έτσι είναι λογικό να απαιτούνται δραστικές χημικές ενώσεις για την ξηρή χάραξή τους, όπως είναι οι αλογονούχες ενώσεις.

Οι διαθέσιμες χημείες στο δικό μας σύστημα RIE, οι οποίες είναι κατάλληλες για ξηρή χάραξη νιτριδίων, είναι βασισμένες σε ενώσεις Φθορίου ( $SF_6$ ) και ενώσεις Χλωρίου ( $BCl_3$ ,  $Cl_2$ ). Ένα βασικό κριτήριο επιλογής, για το ποιά είναι η καταλληλότερη χημεία, είναι η πτητικότητα των υποπροϊόντων που σχηματίζονται κατά τη χάραξη. Τα υποπροϊόντα αυτά, είναι σημαντικό να είναι πτητικά, ώστε να απομακρύνονται από την επιφάνεια γρήγορα και εύκολα. Σε διαφορετική περίπτωση, αυτά επικάθονται στην επιφάνεια και προκαλούν διάφορα ανεπιθύμητα φαινόμενα, όπως μείωση του ρυθμού χάραξης, micro masking κ.ο.κ. Micro masking έχουμε, όταν υλικό της μάσκας ή υποπροϊόντα της χάραξης επικάθονται πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, αποτελώντας στη συνέχεια μικρο-μάσκες χάραξης στα σημεία που έχουν επικαθίσει, λόγω της μη γρήγορης απομάκρυνσής τους από τα ιόντα του πλάσματος. Από αυτήν την άποψη, αποκλείουμε το  $SF_6$  και προτιμούμε το  $BCl_3$ , καθότι

κάποιο από τα υποπροϊόντα του πρώτου ( $\text{AlF}_3$ ) δεν είναι πτητικό, ενώ όλα τα υποπροϊόντα του δεύτερου (συμπεριλαμβανομένου και του  $\text{AlCl}_3$ ) είναι. Να σημειώσουμε ότι, επειδή ο σκοπός μας είναι να χαράξουμε διμερείς, τριμερείς και βεβαίως τετραμερείς ενώσεις, μας ενδιαφέρουν όλα τα δυνατά υποπροϊόντα που μπορούν να προκύψουν από τα συστατικά στοιχεία των δειγμάτων μας με τα συστατικά στοιχεία των αερίων που χρησιμοποιούμε. Επιπλέον λόγω της μεγαλύτερης χημικής αντιδραστικότητας του φθορίου από το χλώριο, η χημική αποδόμηση της μάσκας φωτορητίνης είναι αρκετά εντονότερη. Έτσι επιλέγουμε ως βασικό αέριο στη χημεία που θα χρησιμοποιήσουμε, το  $\text{BCl}_3$ . Ένα άλλο κριτήριο που λήφθηκε υπόψιν στην επιλογή των αερίων, είναι το σύστημά RIE που θα χρησιμοποιήσουμε και οι δυνατότητές του. Από την περιγραφή του συστήματος RIE που διαθέτουμε και που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, θυμόμαστε ότι ο θάλαμος είναι από αλουμίνιο. Αυτό το γεγονός καθιστά απαγορευτική τη χρήση του  $\text{BCl}_3$  ή  $\text{Cl}_2$  με  $\text{CH}_4$  ή όποιο άλλο συνδυασμό αερίων μπορεί να παράγει  $\text{HCl}$  μέσα στο θάλαμο, οπότε η χημική διάβρωσή των τοιχωμάτων του (του θαλάμου) μπορεί να είναι πολύ έντονη. Γι'αυτό το λόγο εξάλλου το σύστημα έχει εκ κατασκευής του ένα σύστημα προστασίας (interlock), που δεν επιτρέπει την ανάμιξη αυτών των αερίων. Είμαστε τώρα έτοιμοι να ξεκινήσουμε τις δοκιμές μας, ώστε να βρεθεί ο κατάλληλος συνδυασμός αερίων, που μαζί με τις άλλες παραμέτρους (πίεση, ισχύς) θα μας δώσουν την ανισοτροπική χάραξη που απαιτείται.

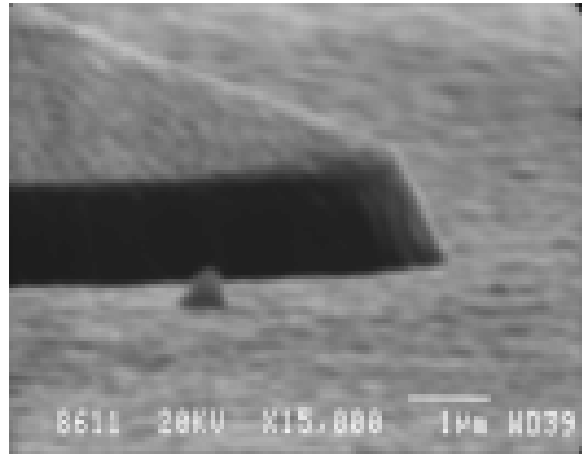
Ξεκινήσαμε τις δοκιμές χάραξης των δειγμάτων μας επιλέγοντας αρχικές συνθήκες: ροή  $\text{BCl}_3$  20 sccm, πίεση θαλάμου 15 mTorr και ισχύ 150 W. Τα αποτελέσματα της χάραξης, με τις παραπάνω συνθήκες, φαίνονται στο σχήμα 6.7. Εκεί φαίνεται αμέσως ότι οι



**Σχήμα 6.7** Δείγμα μετά από RIE με τις αρχικές μας συνθήκες (150 W, 15 mTorr, 20 sccm  $\text{BCl}_3$ ).

παραμέτροι που χρησιμοποιήσαμε χρειάζονται διερεύνηση, καθότι το αποτέλεσμα αυτό (τοιχώματα), απέχει πολύ από αυτό που θέλουμε. Αυτό βέβαια είναι λογικό, αφού οι παράμετροι γι'αυτήν την πρώτη μας δοκιμή, στηρίχτηκαν στην ήδη υπάρχουσα τεχνογνωσία του εργαστηρίου μας στην ξηρή χάραξη ντριδίων, αλλά για εφαρμογές που το προφίλ των τοιχωμάτων δεν είναι κρίσιμο (mesas). Παρόλα αυτά, ένα συμπέρασμα που μπορούμε να βγάλουμε, είναι ότι η μάσκα φωτορητίνης δε διατήρησε το σχήμα των τοιχωμάτων της

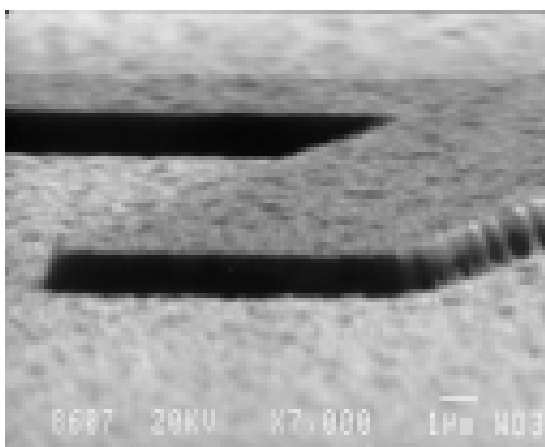
(καλύτερη σαφώς συμπεριφορά απ'ότι το SiN ως μάσκα χάραξης, σύμφωνα και με το σχήμα 6.1), ενώ η τραχύτητά τους αυξήθηκε σε σχέση με πριν τη χάραξη. Επίσης βλέπουμε ότι η χάραξη δεν είναι ήπια, αφού η τραχύτητα όλων των επιφανειών είναι έντονη. Διατηρώντας πίεση και ροή  $\text{BCl}_3$  σταθερές, μειώναμε την ισχύ από τα 150 στα 50 W. Αυτό είχε σαν συνέπεια να μειωθεί το dc bias (βλ.παράγραφο 5.3.4), το οποίο είναι ενδεικτικό της κινητικής ενέργειας των



**Σχήμα 6.8** Μείωση της ισχύος RF δίνει καλύτερη τραχύτητα στα τοιχώματα τελικά.

ιόντων του πλάσματος καθώς και ο ρυθμός χάραξης. Η τραχύτητα των τοιχωμάτων μειωνόταν συνεχώς και τα pads που σχηματίζονταν από την ξηρή χάραξη, άρχιζαν να δείχνουν καλύτερα. Στο σχήμα 6.8 φαίνεται ένα pad, μετά από RIE με 20 sccm  $\text{BCl}_3$ , 15 mTorr και 50 W ισχύ. Η τραχύτητα των τοιχωμάτων εδώ, είναι σαφώς καλύτερη απ'ότι του σχήματος 6.7, όμως τα τοιχώματα δεν είναι κάθετα.

Θέλοντας να κάνουμε τα τοιχώματα πιο κάθετα, έπρεπε να ενισχύσουμε το φυσικό τρόπο χάραξης και αυτό που σκεφτήκαμε, ήταν να προσθέσουμε κάποιο ευγενές αέριο στο πλάσμα. Έτσι αναμίξαμε Ar μαζί με  $\text{BCl}_3$ , με διαφορετικούς λόγους ροών  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$  και σταθερή ισχύ 50 W. Αυτό που παρατηρήσαμε ήταν μια μικρή βελτίωση στην καθετότητα,



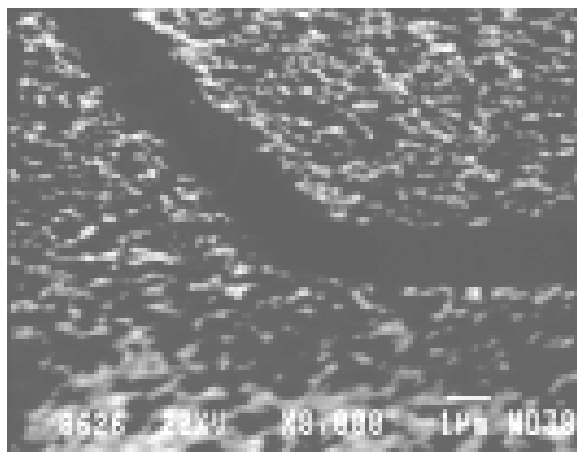
**Σχ 6.9** Αποτέλεσμα προσθήκης Ar στο πλάσμα με  $\text{BCl}_3$ . Είναι εμφανής η αυξημένη τραχύτητα όλων των επιφανειών.

αλλά η αρκετά μεγάλη τραχύτητα παρέμενε σχεδόν πάντα. Διατηρώντας το λόγο  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$  σταθερό ( $=20/7$ ) και αυξάνοντας την πίεση, για να μειωθεί η κινητική ενέργεια των ιόντων αλλά να παραμείνει ο φυσικός χαρακτήρας της χάραξης (λόγω χρήσης του Ar), δεν παρατηρήσαμε σημαντική βελτίωση στην τραχύτητα των τοιχωμάτων, ενώ παρατηρήσαμε αύξηση της κλίσης. Τυπική εικόνα SEM μετά από δοκιμή με πρόσθετο αέριο Ar φαίνεται στο σχήμα 6.9. Οι ρυθμοί χάραξης δεν αυξήθηκαν σημαντικά με προσθήκη του Ar ή με μείωση

του λόγου  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$ , αλλά μάλλον το αντίθετο. Αυξάνοντας την ισχύ για βελτίωση της κλίσης, τα αποτελέσματα ήταν χειρότερα. Αύξηση όμως της ροής του  $\text{BCl}_3$  (διατηρώντας σταθερή τη ροή του  $\text{Ar}$ ), έδειξε γρηγορότερη χάραξη, υποδεικνύοντας ότι ο μηχανισμός χάραξης των νιτριδίων στηρίζεται, πιθανότατα, στη χημική αντιδραστικότητα του χλωρίου ή/και των δραστικών μορίων  $\text{BCl}_x$  με τον ημιαγωγό. Αυξήσαμε λοιπόν σταδιακά τη ροή του  $\text{BCl}_3$ , από τα 20 sccm, που ήταν έως τώρα, μέχρι τα 60 sccm και αυτό που παρατηρήσαμε ήταν η αυξημένη τραχύτητα, σε όλες τις επιφάνειες, για ροή  $\text{BCl}_3$  μεγαλύτερη από τα 20 sccm. Φωτογραφία χάραξης με ροή  $\text{BCl}_3$  60 sccm, ισχύ 50 W και πίεση 25 mTorr, φαίνεται στο σχήμα 6.10.

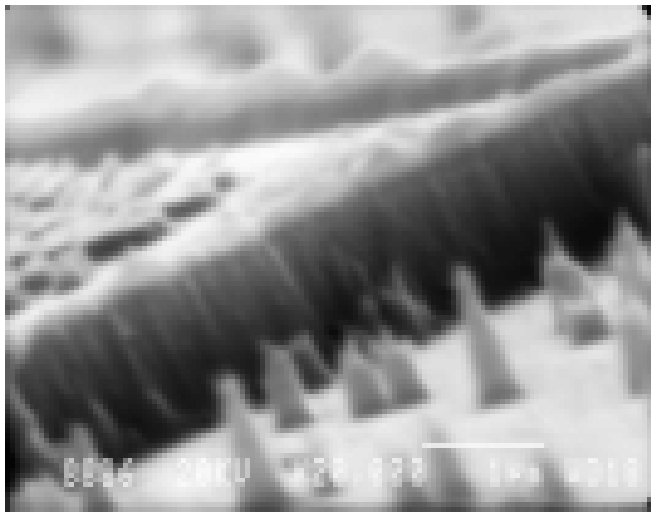
Η αυξημένη τραχύτητα που παρατηρήθηκε στην επιφάνεια του δείγματος στο σχήμα 6.10, μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, όπως η υψηλή ενέργεια των ιόντων και ο συνδυασμός των αερίων που χρησιμοποιήθηκε. Έτσι αποφασίσαμε να προσθέσουμε στο πλάσμα χλώριο ( $\text{Cl}_2$ ). Με την προσθήκη του  $\text{Cl}_2$ , αυτό που παρατηρήσαμε ήταν μια βελτίωση στην τραχύτητα, ενώ η κλίση των τοιχωμάτων παρέμενε μεγάλη. Μεταβάλλοντας τους λόγους  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ , διατηρώντας σταθερές την πίεση (25 mTorr) και ισχύ (50 W), είδαμε τα καλύτερα αποτελέσματα για μηδενική ροή  $\text{Ar}$  και λόγο  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$  ίσο με 10/1, οπότε εγκαταλείψαμε τη χρήση του  $\text{Ar}$  από δω και στο εξής. Έτσι, τα συμπεράσματά μας μέχρι τώρα είναι ότι, ο συνδυασμός των αερίων που θα χρησιμοποιήσουμε είναι τα  $\text{BCl}_3$  και  $\text{Cl}_2$  με λόγο 10/1, η ροή του  $\text{BCl}_3$  δε θα πρέπει να ξεπερνά τα 20 sccm, ενώ η ισχύς δε θα πρέπει να ξεπεράσει τα 50 W.

Μέχρι στιγμής, η παράμετρος που δεν έχουμε εξετάσει καθόλου είναι το dc bias, όπως επίσης και τις επιπτώσεις που έχει η τιμή της στο προφίλ και στην τραχύτητα των τοιχωμάτων. Το dc bias είναι μια παράμετρος, που μπορεί να μην καθορίζεται εξαρχής, αλλά είναι το αποτέλεσμα του συνδυασμού όλων των άλλων παραμέτρων που έχουμε επιλέξει. Η ισχύς της γεννήτριας του πλάσματος είναι η παράμετρος που επηρεάζει περισσότερο την



**Σχήμα 6.10** Ο μεγάλος ρυθμός χάραξης που παρατηρείται όταν αυξάνεται η ισχύς RF και η ροή του  $\text{BCl}_3$ , προκαλεί “άγρια” χάραξη του ημιαγωγού και οδηγεί σε μεγάλη επιφανειακή τραχύτητα.

τιμή του dc bias (λόγω ενέργειας που προσφέρεται στα ιόντα), με την πίεση και τα αέρια να το επηρεάζουν λιγότερο (βλ. Παράγραφο 5.3.4). Παρατηρήσαμε λοιπόν στα πειράματα που έγιναν μέχρι τώρα, ότι με μείωση της ισχύος, το dc bias μειωνόταν. Είπαμε όμως, ότι όσο μειωνόταν η ισχύς, τόσο μειωνόταν και η τραχύτητα των τοιχωμάτων, ενώ η γεωμετρία της κοιλότητας σχηματιζόταν καλύτερα. Έτσι, όταν μειώναμε την ισχύ από 150 σε 100 και 50 W, το dc bias μειωνόταν από 370-484 Volts σε 294-377 Volts και 203-246 Volts αντίστοιχα (αρνητικές τιμές). Σ' αυτό το μέρος των δοκιμών μας λοιπόν, θέλαμε να διαπιστώσουμε, αν και πώς, η τιμή του dc bias, επηρεάζει τα τοιχώματα. Διατηρώντας σταθερό το λόγο ροών  $BCl_3/Cl_2 = 20/2.0$  και σταθερή την πίεση (25 mTorr), κάναμε μια σειρά δοκιμών στο RIE,



**Σχήμα 6.11** Αποτελέσματα χάραξης, διατηρώντας σταθερό το dc bias στα -170 Volts. Τα spikes που φαίνονται οφείλονται σε φαινόμενα micro masking.

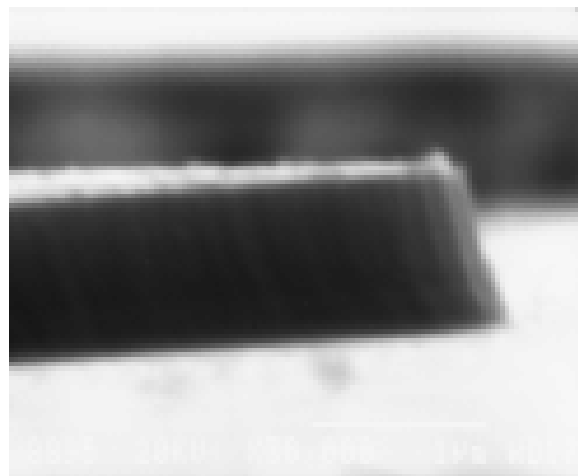
διατηρώντας σε κάθε δοκιμή, το dc bias σταθερό, γύρω από κάποια τιμή. Αυτό είναι δυνατό να γίνει με μεταβολή της ισχύος κατά τη διάρκεια της χάραξης. Ξεκινώντας από τα -200 Volts, για την πρώτη δοκιμή, φτάσαμε τα -150 Volts. Πράγματι η τραχύτητα μειωνόταν όσο μειωνόταν το dc bias από τα -200 στα -190 και στα -180 Volts. Στα -170 Volts η τραχύτητα ήταν η ίδια με αυτή των -180 Volts, αλλά άρχισαν να κάνουν την εμφάνισή τους φαινόμενα micro masking,

υπολείματα υλικού, από διάφορα υποπροϊόντα της χάραξης, πάνω στα τοιχώματα, ενώ η κλίση ήταν χειρότερη (σχήμα 6.11). Τα φαινόμενα αυτά γίνονταν πιο έντονα όσο μειωνόταν περαιτέρω το dc bias, ενώ στα -150 Volts είχαμε πολύ αργούς ρυθμούς χάραξης και όχι καλά οριοθετημένα pads.

Η μειωμένη τραχύτητα που παρατηρήθηκε στα τοιχώματα με μείωση του dc bias μέχρι και τα -170 Volts, αποδόθηκε στην μεγαλύτερη αντοχή της φωτορητίνης υπό συνθήκες χαμηλής ενέργειας βομβαρδισμού της επιφάνειας. Φαίνεται ότι η φωτορητίνη, υπό συνθήκες βομβαρδισμού με ιόντα υψηλής ενέργειας, δεν αντέχει και αποδομείται γρήγορα και έντονα, χάνοντας την ικανότητα να διατηρήσει το ακριβές σχήμα της και το προφίλ των τοιχωμάτων της. Όσο τώρα μειώνεται η κινητική ενέργεια των ιόντων, τόσο αυξάνεται η αντοχή της, ενώ

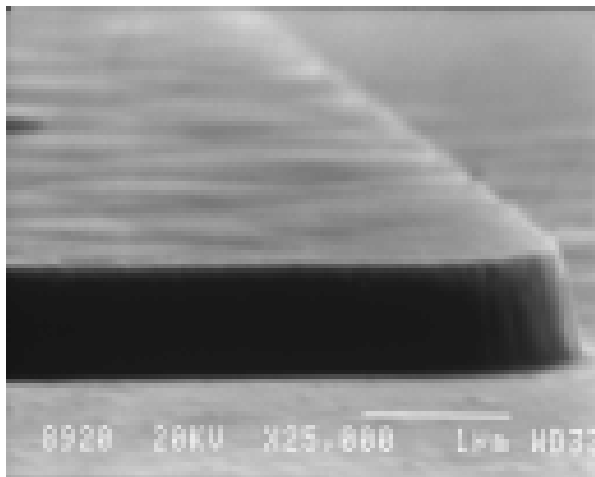
διατηρείται το σχήμα στις άκρες των pads φωτορητίνης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της τραχύτητας των τοιχωμάτων. Αν η κινητική ενέργεια των ιόντων μειωθεί κάτω από μια τιμή, φαίνεται ότι η ενέργεια αυτή δεν είναι αρκετή ούτε καν για να αφαιρέσει όλα τα υποπροϊόντα της χάραξης από την επιφάνεια, πόσο μάλλον να προκαλέσει την ανισοτροπική χάραξη του ημιαγωγού. Γι' αυτό, για τιμές dc bias -160 και -150 Volts, παραμένουν αρκετά ξένα σώματα στην επιφάνεια του δείγματος, οι ρυθμοί χάραξης είναι απελπιστικά χαμηλοί και το σχήμα των pads δεν είναι καλό. Η βελτίωση της τραχύτητας με μείωση του dc bias, είναι συνεπής και με την παρατήρηση που κάναμε, όταν μιλούσαμε για το πλάσμα οξυγόνου, όπου εκεί είπαμε ότι η χημική συνιστώσα της χάραξης βοηθάει την τραχύτητα. Ο χημικός τρόπος χάραξης όμως, οδηγεί σε αυξημένη κλίση και έτσι, πρέπει να βρεθεί μια βέλτιστη τιμή του dc bias, ώστε να παίρνουμε τα καλύτερα αποτελέσματα για κλίση και τραχύτητα. Αυτή η τιμή, σύμφωνα με τις παρατηρήσεις μας, είναι τα -180 Volts και είναι αυτή η τιμή που θα χρησιμοποιούμε από 'δω και στο εξής. Βλέπουμε λοιπόν ότι η μάσκα χάραξης παίζει σημαντικό ρόλο στο τελικό αποτέλεσμα, αφού τα όρια αντοχής της καθόρισαν την τιμή του dc bias που θα χρησιμοποιούμε στη χάραξη των νιτριδίων. Αν ο ημιαγωγός, που θέλουμε να χαραξουμε, ήταν για παράδειγμα GaAs θα μπορούσαμε να χαμηλώσουμε κι άλλο το dc bias, αφού είναι ένα υλικό πολύ πιο εύθραυστο και με ασθενέστερους δεσμούς μεταξύ των ατόμων του απ' ό,τι τα νιτρίδια, οπότε απαιτείται και μικρότερη κινητική ενέργεια για να χαρακτηί ανισοτροπικά. Οι εικόνες στο σχήμα 6.12 είναι μετά από χάραξη με 20 sccm  $\text{BCl}_3$ , 2.0 sccm  $\text{Cl}_2$ , 25 mTorr και dc bias  $\sim -180$  Volts (178-182 Volts, αρνητικές τιμές). Βλέπουμε ότι εξακολουθεί να υπάρχει μια τραχύτητα, ενώ η κλίση είναι γύρω στις  $10^\circ$  (εμείς θεωρούμε κάθετα τοιχώματα, όταν η κλίση είναι  $0^\circ$ ).

Έχοντας μειώσει το dc bias (ισχύς), έχουμε ενισχύσει ουσιαστικά το χημικό τρόπο χάραξης έναντι του φυσικού. Αυτός είναι πιθανότατα και ο λόγος της μεγάλης κλίσης που παρατηρείται στο σχήμα 6.12. Η πίεση είναι μια παράμετρος, η οποία μπορεί να επηρεάσει τον χαρακτήρα της χάραξης και η οποία, ουσιαστικά, δεν έχει διερευνηθεί μέχρι στιγμής. Η πίεση που χρησιμοποιήσαμε στις



**Σχήμα 6.12** Αποτελέσματα χάραξης στο RIE με 20 sccm  $\text{BCl}_3$ , 2.0 sccm  $\text{Cl}_2$ , 25 mTorr και dc bias  $\sim -180$  Volts





*Σχήμα 6.13* Μείωση της πίεσης, από τα 16.5 στα 12 mtorr, βελτίωσε την κλίση και δεν αύξησε αισθητά την τραχύτητα.

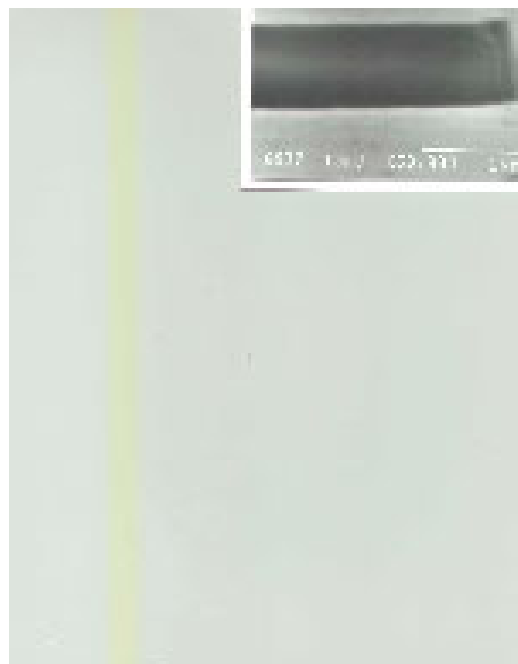
δοκιμές μας για το dc bias ήταν 25 mTorr. Διατηρώντας σταθερό το λόγο  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$  ίσο με 10/1 και το dc bias σταθερό γύρω απ'τα -180 Volts, μειώσαμε την πίεση του θαλάμου από τα 25 στα 20 mTorr. Με παρατήρηση του δείγματος στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, διακρίναμε μια μικρή βελτίωση στην κλίση, χωρίς να αλλάζει η τραχύτητα στα τοιχώματα. Προσπαθήσαμε να μειώσουμε την πίεση στα 15 mTorr, αλλά αυτό δεν ήταν δυνατό με τις ροές που χρησιμοποιούσαμε λόγω σχεδιασμού του

συστήματος RIE που χρησιμοποιούμε. Είχαμε πει στην παράγραφο 5.3.2 ότι, η πίεση του θαλάμου ρυθμίζεται με μια βαλβίδα-πεταλούδα, η οποία με περιστροφή γύρω από έναν κατακόρυφο άξονα, μεταβάλλει την επιφάνεια της εξόδου των αερίων προς το αντλητικό σύστημα. Με ροές  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2 = 20 \text{ sccm} / 2.0 \text{ sccm}$  και τελείως ανοιχτή τη βαλβίδα, η ελάχιστη πίεση που μπορούσε να έχει ο θάλαμος ήταν 16.50 mTorr. Έτσι αναγκαστήκαμε να μειώσουμε τη συνολική ροή των αερίων μέσα στο θάλαμο, επιλέγοντας για τις ροές  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$  τα 10 sccm/1.0 sccm αντίστοιχα. Η πίεση έτσι μειώθηκε στα 12 mTorr και τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 6.13. Η κλίση έχει βελτιωθεί πάρα πολύ, τουλάχιστον όπως φαίνεται σ' αυτήν τη φωτογραφία, αλλά στην πραγματικότητα εξακολουθεί να απέχει ακόμη από την καθετότητα. Επιπλέον παρατηρείται μια ενοχλητική τραχύτητα, μεγαλύτερη από αυτήν που είχε η μάσκα φωτορητίνης πριν τη χάραξη του ημιαγωγού. Η τελευταία παρατήρηση μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διεργασία του RIE χρειάζεται περαιτέρω βελτίωση.

Έχοντας την ένδειξη, ότι μείωση της πίεσης ενισχύει τον ανισοτροπικό χαρακτήρα της χάραξης και έχοντας προσδιορίσει μια τιμή για το dc bias (μέτρο του πόσο κινητικά είναι τα ιόντα), το επόμενο που διερευνήσαμε ήταν ο λόγος  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$ , ταυτόχρονα με τις προσπάθειές μας για περαιτέρω μείωση της πίεσης. Όταν είχαμε ασχοληθεί με το λόγο των ροών  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$  παραπάνω, είδαμε ότι αύξηση του λόγου  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$  αύξησε το ρυθμό χάραξης, υποδεικνύοντας ότι η χάραξη των νιτριδίων στηρίζεται στη χημική αντιδραστικότητα του  $\text{BCl}_3$  και των διεγερμένων ειδών του (ιόντα, φορτισμένες ή ουδέτερες ρίζες), κατά το σχηματισμό πλάσματος. Προφανώς, αφού προσθέσαμε  $\text{Cl}_2$  στο πλάσμα, αυξήθηκε αντίστοιχα και το

ποσοστό των χημικά ενεργών ιόντων, ατόμων και μορίων χλωρίου, που αντιδρούν με την επιφάνεια του ημιαγωγού. Μεταβάλλοντας το λόγο των ροών  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$ , μεταβάλλουμε και τη συγκέντρωση του πλάσματος στα παραπάνω ενεργά συστατικά. Επιπλέον, όταν κάναμε τη διερεύνησή για το dc bias και το πλάσμα οξυγόνου, είδαμε ότι η χημική χάραξη (σε κάποιο ποσοστό) βελτίωσε την τραχύτητα. Πιθανότατα λοιπόν, η διερεύνηση του λόγου  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$ , με ταυτόχρονη μείωση της πίεσης (ενίσχυση του φυσικού τρόπου χάραξης), να μας οδηγήσει στη χρυσή τομή μεταξύ χημικού και φυσικού τρόπου χάραξης. Έτσι κάναμε δοκιμές ξηρής χάραξης, για διάφορες τιμές του λόγου  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$  (από 10/1 έως 2/1), διατηρώντας σταθερό το dc bias (-180 Volts), φροντίζοντας πάντα για την ελάχιστη πίεση (10-12 mTorr) μέσα στο θάλαμο (ρυθμίζοντας το άνοιγμα προς το αντλητικό σύστημα να είναι μέγιστο). Τα καλύτερα αποτελέσματα προέκυψαν για λόγο 7/1 ( $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$ ) και φαίνονται στο σχήμα 6.14. Για λόγο ροών μεγαλύτερο από 7/1, είχαμε καλή κλίση με έντονη τραχύτητα, ενώ για λόγο ροών μικρότερο από 7/1 παρατηρήσαμε μεγάλη κλίση με όχι σαφώς καλύτερη τραχύτητα στα τοιχώματα. Τα καλύτερα αποτελέσματα χάραξης λοιπόν, όσον αφορά τους στόχους που θέσαμε στην αρχή του κεφαλαίου, παρατηρήθηκαν για συνθήκες ξηρής χάραξης με RIE: 7 sccm  $\text{BCl}_3$ , 1 sccm  $\text{Cl}_2$ , dc bias ~ -180 Volts και πίεση ~10.15 mTorr (όρια του μηχανήματος).

Πρέπει να τονίσουμε ότι, τα παραπάνω συμπεράσματα βασίζονται σε διαδοχικές δοκιμές, παρατηρήσεις και λογικά συμπεράσματα. Οι παράγοντες όμως που μπορεί να επηρεάζουν τη χάραξη, ή οι ακριβείς χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των δειγμάτων μας, απαιτούν βαθύτερη θεωρητική μελέτη και ξεφεύγουν από το σκοπό της παρούσας εργασίας.

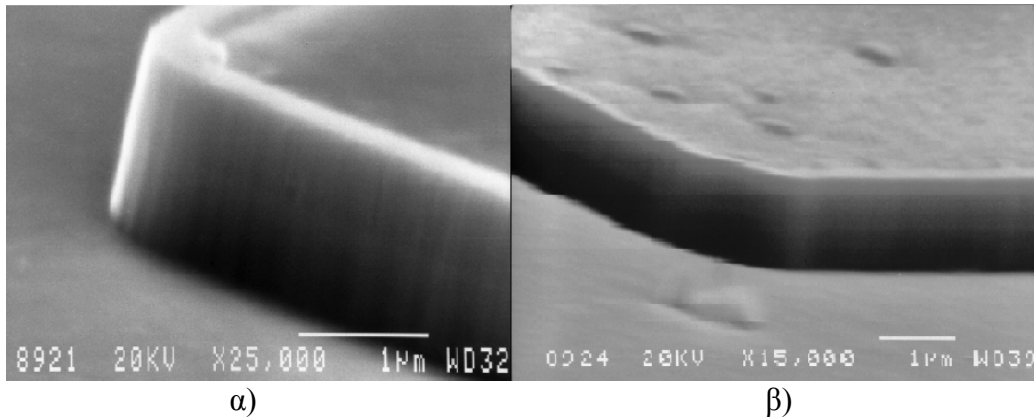


**Σχήμα 6.14** Προφίλ ημιαγωγικής νησίδας (pad), μετά από RIE με την τελική μας διεργασία (7 sccm  $\text{BCl}_3$ , 1 sccm  $\text{Cl}_2$ , dc bias ~ -180 Volts και πίεση ~10.15 mTorr).

## 6.5 Αρχικά αποτελέσματα χάραξης -υλικό μάσκας χάραξης

Το κριτήριο επιλογής συγκεκριμένων παραμέτρων για τη χάραξη μέχρι τώρα, ήταν η περιορισμένη τραχύτητα και η καθετότητα των τοιχωμάτων των pads. Γνωρίζαμε όμως, ότι δεν μπορούμε να πάρουμε καλύτερα αποτελέσματα για τα pads στο δείγμα (κοιλότητα λέιζερ), απ'τα αντίστοιχα pads φωτορητίνης πριν τη χάραξη. Έτσι, κρίναμε πάντα τα αποτελέσματα της αλλαγής κάποιας παραμέτρου, με το πόσο χειρότερα φαίνονταν τα τοιχώματα που σχηματίζονταν τελικά στον ημιαγωγό, από τα αντίστοιχα των αρχικών pads φωτορητίνης. Με αυτό το κριτήριο οδηγηθήκαμε, από τις παραμέτρους της αρχικής διεργασίας (20 sccm  $\text{BCl}_3$ , πίεση θαλάμου 15 mTorr και ισχύ 150 W) στην τελική (7 sccm  $\text{BCl}_3$ , 1 sccm  $\text{Cl}_2$ , dc bias  $\sim -180$  Volts, πίεση  $\sim 10.15$  mTorr). Έτσι η τραχύτητα και η κλίση των τοιχωμάτων μετά τη χάραξη με την τελική μας διεργασία RIE, διατηρούσε στα τοιχώματα των pads την τραχύτητα και την κλίση των pads της μάσκας φωτορητίνης. Οι συνθήκες χάραξης δηλαδή, της τελικής διεργασίας RIE, δεν αύξανε την τραχύτητα στα τοιχώματα, ούτε άλλαζε την κλίση τους. Στην ουσία η κλίση των τελικών pads ακολουθούσε την κλίση της μάσκας, ενώ η τραχύτητα (αν η χάραξη είναι σχετικά ήπια, όπως είναι με τις δικές μας συνθήκες) δεν αλλάζει.

Το dc bias αποδείχτηκε ότι ήταν μια παράμετρος κρίσιμη για το τελικό αποτέλεσμα. Είναι μια παράμετρος που αντικατοπτρίζει το πόσο ήπια είναι η χάραξη. Τα νιτρίδια είναι υλικά με μεγάλη αντοχή στη χάραξη. Για να επιτύχει κανείς υψηλό ρυθμό χάραξης, θα πρέπει να αυξήσει την ισχύ της γεννήτριας, ώστε να γίνουν τα ιόντα πιο ενεργητικά και να ενισχυθεί το sputtering. Οι ρυθμοί χάραξης προέκυπταν στο τέλος, αφού μετρούσαμε το ύψος των pads και διαιρούσαμε το αποτέλεσμα με το συνολικό χρόνο της χάραξης, ενώ τα διαγνωστικά συστήματα του RIE (laser interferometry, optical emission spectroscopy), μας επέτρεπαν να έχουμε μια αίσθηση του ρυθμού χάραξης του ημιαγωγού κατά τη διάρκεια της χάραξης, της τραχύτητας της επιφάνειας και της συγκέντρωσης του Ga μέσα στο θάλαμο, που αφαιρούνταν από την επιφάνεια του δείγματος, κάθε στιγμή (βλ. Παράγραφο 5.4). Η τελική μας διεργασία έχει ρυθμό χάραξης  $\sim 11$  nm/min (ανάλογα με το δείγμα μπορεί να φτάσει και τα 13 nm/min) και θα μπορούσε να χαρακτηριστεί “αργή”<sup>6</sup>. Η φωτορητίνη όμως δεν έχει τόσο μεγάλη αντοχή στη χάραξη με  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$ , οπότε οι ρυθμοί χάραξης γι'αυτήν, είναι μεγαλύτεροι απ'ότι του ημιαγωγού. Για την τελευταία διεργασία RIE, ο ρυθμός χάραξης της μάσκας είναι σχεδόν διπλάσιος ( $\sim 20$  nm/min). Για να μειωθεί, θα πρέπει να μειώσουμε το dc

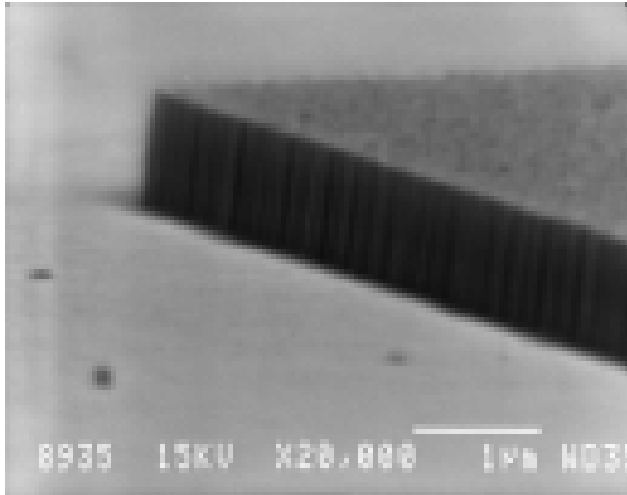


**Σχήμα 6.15** Αποτελέσματα χάραξης RIE σε δείγματα νιτριδίων, χρησιμοποιώντας απλό στρώμα φωτορητίνης. Το πάχος του στρώματος φωτορητίνης, πριν τη χάραξη, ήταν  $\sim 1.8 \mu\text{m}$ . Είναι εμφανής η αποδόμηση του υλικού στο εσωτερικό της ημιαγωγικής νησίδας μετά από  $\sim 120'$  χρόνο χάραξης.

bias, πράγμα που δεν ευνοεί την χάραξη των νιτριδίων. Ο σχεδόν διπλάσιος ρυθμός χάραξης της φωτορητίνης, σημαίνει ότι για να χαρακτηί ο ημιαγωγός σε βάθος  $1 \mu\text{m}$ , το πάχος της μάσκας φωτορητίνης θα μειωθεί κατά  $1,8 \mu\text{m}$ . Θυμόμαστε όμως, από την παράγραφο 6.2 ότι, το μέγιστο πάχος της ρητίνης με τις δικές μας παραμέτρους φωτολιθογραφίας δεν ξεπερνά τα  $1.8 \mu\text{m}$ . Επομένως το πάχος της μάσκας χάραξης είναι οριακό, ακόμη και στη περίπτωση που θα χαράξουμε το δείγμα σε βάθος μικρότερο από  $1 \mu\text{m}$ . Τα δείγματα της φωτογραφίας SEM του σχήματος 6.15 είναι μετά από χάραξη  $\sim 120'$  και το αντίστοιχο ύψος των pads είναι  $\sim 1.3 \mu\text{m}$ . Είναι εμφανή τα αποτελέσματα της υποβάθμισης της μάσκας φωτορητίνης στο υλικό του pad. Πιθανότατα, μετά από κάποιο χρόνο χάραξης, το στρώμα της μάσκας έχει απομακρυνθεί όλο και στη συνέχεια χαράσσεται υλικό από τα pads, το οποίο έπρεπε να μείνει ανέπαφο. Το υλικό έχει χαρακτηί στο εσωτερικό του pad περισσότερο απ'ότι στις άκρες του, το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, η φωτορητίνη είναι πιο σκληρή στις άκρες των pads. Χρειάζεται λοιπόν προσοχή στο χρόνο που θα εκθέτουμε το δείγμα στο πλάσμα από δω και στο εξής.

Τα επόμενα δείγματα που χαρακτηίκαν ήταν δομές λέιζερ, όμοιες μ'αυτές που περιγράφηκαν στην παράγραφο 4.2. Γι'αυτές τις δοκιμές ο χρόνος χάραξης ήταν τέτοιος ( $70-75'$ ), ώστε να παραμένουν στο τέλος της χάραξης  $\sim 350 \text{ nm}$  φωτορητίνης. Στο σχήμα 6.16 φαίνεται ένα pad από ένα δείγμα που χαρακτηίκε με τις συνθήκες της τελικής μας διεργασίας RIE, ενώ η μάσκα χάραξης είχε σχηματιστεί με τις παραμέτρους της διεργασίας λιθογραφίας 2 της παραγράφου 6.2 (όμοια με το δείγμα του σχήματος 6.15). Από παρατήρηση του σχήματος 6.16 δεν προκύπτουν σημάδια εμφανούς ζημιάς του υλικού μέσα στα pads. Αντιθέτως, αυτό που φαίνεται στην πάνω επιφάνεια του pad είναι απομεινάρια φωτορητίνης, τα οποία δεν απομακρύνθηκαν με εμβάπτιση σε ακετόνη (χωρίς θέρμανση της ακετόνης και

χρήση του δοχείου υπερήχων). Η τραχύτητα και η κλίση των τοιχωμάτων είναι όπως της μάσκας πριν τη χάραξη. Για να διαπιστώσουμε στη συνέχεια, αν έχει προκληθεί υποβάθμιση

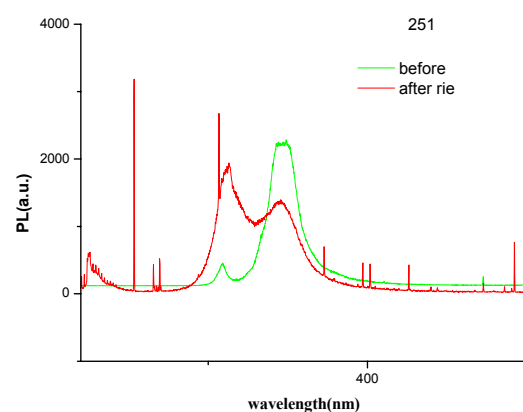


**Σχήμα 6.16** Ημιαγωγική νησίδα μετά από χάραξη με την τελική μας διεργασία RIE, για 70-75' χρόνο χάραξης. Δεν υπάρχουν εμφανή σημάδια ζημιάς του υλικού των pads. Το στρώμα φωτορητίνης, μετά τη χάραξη ήταν ~ 350 nm.

Εμφανώς έχει προκληθεί υποβάθμιση των οπτικών ιδιοτήτων των πηγαδιών με τετραμερή νιτρίδια. Αν θυμηθούμε τη δομή του σχήματος #251, από το σχήμα 4.2 και το παράρτημα 1, θα παρατηρήσουμε ότι τα πηγάδια τετραμερών βρίσκονταν στην κορυφή της ετεροδομής μας, με το μεγαλύτερο στρώμα GaN να βρίσκεται παρακάτω. Η μείωση της έντασης της κορυφής των πηγαδιών, οφείλεται σε υποβάθμιση του υλικού, η οποία προκλήθηκε πιθανότατα, από σύγκρουση ιόντων του πλάσματος με τα άτομα των ανώτερων στρωμάτων ή ακόμα και εμφύτευσή τους μέσα στο υλικό, σε κάποιο βάθος από την πάνω επιφάνεια του δείγματός μας. Φαίνεται, ότι τα παραπάνω επηρέασαν τις οπτικές ιδιότητες κυρίως των ανωτέρων στρωμάτων (κβαντικά πηγάδια τετραμερών), αφού η ένταση της κορυφής των πηγαδιών μειώθηκε κατά ένα παράγοντα

~20, ενώ το GaN κατά ένα παράγοντα < 2 και ταυτόχρονα αντιστράφηκε ο λόγος μεταξύ της έντασης των πηγαδιών και

του υλικού των πάνω στρωμάτων της δομής μας, κάναμε μετρήσεις φωτοφωταύγειας στα δείγματα αυτά πριν και μετά τη χάραξη. Η δέσμη διέγερσης, για τη μέτρηση PL μετά τη χάραξη, εστιαζόταν πάνω στα pads, οπότε το φως που συλλέγαμε ήταν από αυτά. Στο σχήμα 6.17 φαίνονται τα δύο φάσματα (πριν και μετά) για μια δομή λέιζερ. Το φάσμα μετά το RIE είναι μεγενθυμένο κατά ένα παράγοντα 10. Είναι φανερό η μείωση της σχετικής έντασης της κορυφής των πηγαδιών με αυτή του GaN, πριν και μετά το RIE.



**Σχ 6.17** Φάσματα PL για δομή λέιζερ με τρία K.Π. InAlGaIn/GaN, πριν και μετά τη χάραξη. Η μεγέθυνση του φάσματος μετά το RIE είναι

αυτή του στρώματος GaN. Η μέτρηση έγινε πολύ προσεκτικά και στα μεγαλύτερα pads, ώστε να μη συλλέγεται φως από το στρώμα GaN που είναι και το ανώτερο στρώμα έξω από τις περιοχές των pads. Επομένως, τα 350 nm φωτορητίνης, που έμειναν στο τέλος της χάραξης πάνω στα pads του ημιαγωγού, δεν εγγυώνται την επαρκή προστασία του υλικού.

Μέχρι στιγμής λοιπόν, μπορούμε να πούμε, ότι η διεργασία μας για την ξηρή χάραξη των νιτριδίων, είναι τέτοια ώστε δεν εισαγάγει μεγαλύτερη τραχύτητα και κλίση στα τοιχώματα, απ'ότι έχουν τα τοιχώματα της μάσκας φωτορητίνης και άρα δε χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση, τουλάχιστον για την ώρα. Αυτό που χρειάζεται περισσότερη διερεύνηση όμως, είναι η διαδικασία σχηματισμού της μάσκας φωτορητίνης. Αφενός η τραχύτητα είναι ακόμη έντονη (150-300 nm) και αφετέρου τα τοιχώματα πρέπει να γίνουν πιο κάθετα. Το βασικότερο όμως, είναι να αυξηθεί η αντοχή της μάσκας φωτορητίνης, ώστε να μειωθεί ο ρυθμός χάραξης της και να προστατεύει καλύτερα το υλικό. Θα πρέπει λοιπόν, να διερευνηθεί η διαδικασία της λιθογραφίας, ώστε τα pads της μάσκας φωτορητίνης να αποκτήσουν μεγαλύτερη αντοχή στο πλάσμα με  $\text{BCl}_3$  και  $\text{Cl}_2$  και να βελτιωθούν η τραχύτητα ( $\leq 100$  nm) και η κλίση τους.

## 6.6 Βελτιστοποίηση διαδικασίας

### 6.6.1 Τραχύτητα-κλίση

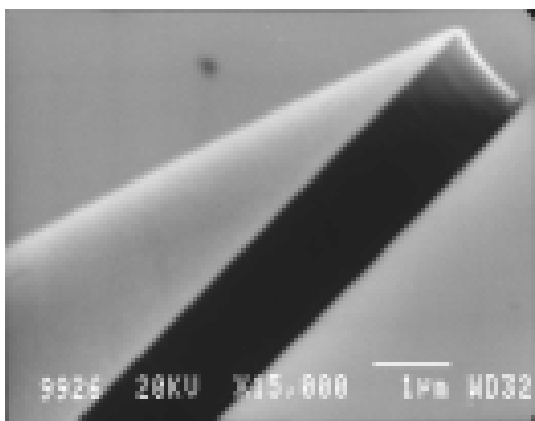
Η αρχική διερεύνηση των παραμέτρων της λιθογραφίας μας, είχε ως αποτέλεσμα να βελτιωθεί αρκετά η τραχύτητα των πλαϊνών τοιχωμάτων των pads φωτορητίνης, αλλά παρέμενε μια περιοδική τραχύτητα (κυματισμός), με περίοδο γύρω στα 150-300 nm. Σύμφωνα με αυτά που είπαμε στην αρχή του κεφαλαίου η τραχύτητα αυτή είναι ό,τι χειρότερο για την ανακλαστικότητα των τοιχωμάτων των pads (κατόπτρων της κοιλότητας λέιζερ), καθώς είναι περίπου ίδια με το μήκος κύματος. Τα pads φωτορητίνης των σχημάτων 6.16, έγιναν χρησιμοποιώντας καινούρια μάσκα έκθεσης, οπότε η τραχύτητα των τοιχωμάτων αυτών, μειώθηκε στα 150-200 nm, παρόλο που οι παράμετροι της λιθογραφίας ήταν οι ίδιες με τις αρχικές (βλ.παράγραφο και σχήμα 6.2). Εδώ φαίνεται ξανά η σημασία της καλής ποιότητας της μάσκας έκθεσης, η οποία μειώνεται με τη χρήση της (βλ.παράγραφο 5.3.2). Πάλι επαληθεύεται η πεποίθησή μας ότι η διεργασία χάραξης με RIE, δεν εισαγάγει

περισσότερη τραχύτητα στα τοιχώματα, αφού βελτίωση της τραχύτητας στα τοιχώματα της μάσκας χάραξης μεταφέρεται και στα τελικά pads στον ημιαγωγό.

Όταν διερευνήσαμε τις παραμέτρους της λιθογραφίας μας στην παράγραφο 6.2, προκειμένου για βελτίωση της τραχύτητας και της κλίσης των τοιχωμάτων των pads φωτορητίνης, διερευνήσαμε το χρόνο έκθεσης και εμφάνισης της φωτορητίνης. Έτσι, μετά από αρκετές δοκιμές, καταλήξαμε στα 14'' χρόνο έκθεσης στον ευθυγραμμιστή μασκών MJB3 και ~ 90'' χρόνο εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα εμφανιστή AZ 400 (αναλογία AZ 400/Di-H<sub>2</sub>O = 1:4). Περαιτέρω προσπάθειες βελτίωσης των αποτελεσμάτων μας, στον ίδιο ευθυγραμμιστή μασκών (MJB3), δεν έδωσε καλύτερα αποτελέσματα, οπότε θεωρούμε ότι έχουμε εξαντλήσει πλέον τις δυνατότητες βελτίωσης της λιθογραφίας με αυτόν τον εξοπλισμό. Δεδομένου ότι, η διαδικασία της λιθογραφίας είναι μια περίπλοκη διαδικασία, η οποία εξαρτάται και επηρεάζεται από πολλούς και διαφορετικούς παράγοντες, θέλαμε να δοκιμάσουμε τα αποτελέσματα που θα έχει η χρήση διαφορετικού ευθυγραμμιστή μασκών (E.M.) στην τελική μορφή των pads φωτορητίνης. Έτσι, στις δοκιμές που ακολούθησαν, χρησιμοποιήσαμε τον E.M. Karl-Suss MA6, ο οποίος σχεδιάστηκε σχεδόν 20 χρόνια μετά απ'τον MJB3 και προφανώς έχει διαφορετικές δυνατότητες. Το βασικότερο πλεονέκτημα του MA6 έναντι του MJB3, είναι ότι ο πρώτος έχει ένα αυτόματο σύστημα παραλληλοποίησης της επιφάνειας του δείγματος με αυτήν της μάσκας έκθεσης, σε αντίθεση με το δεύτερο, όπου όλα γίνονται χειροκίνητα. Επιπλέον ο έλεγχος της επαφής του δείγματος με τη μάσκα έκθεσης, γίνεται επίσης αυτόματα. Έτσι λογικά (βλ.παράγραφο 5.2.3 περί έκθεσης και edge definition), αναμένουμε ότι τα ανεπιθύμητα, για τη λιθογραφία, οπτικά φαινόμενα που συμβαίνουν στις άκρες φωτεινών και σκοτεινών περιοχών της μάσκας έκθεσης, θα περιοριστούν και θα δώσουν καλύτερα αποτελέσματα.

Η λάμπα έκθεσης του MA6, λειτουργεί στο ίδιο μήκος κύματος όπως του MJB3, αλλά η ένταση της δέσμης της, μετά τα οπτικά συστήματα του E.M., είναι παραπάνω από διπλάσια (~13 mW/cm<sup>2</sup>). Είναι λογικό λοιπόν, να ξεκινήσουμε τη διερεύνησή μας με το χρόνο έκθεσης της φωτορητίνης. Ο αρχικός χρόνος που επιλέχτηκε για την έκθεση της φωτορητίνης ήταν τα 3''. Τα αποτελέσματα στο SEM, ήταν ήδη καλύτερα με αυτόν τον αρχικό χρόνο έκθεσης, ενώ πειράματα με διαφορετικούς χρόνους έκθεσης (2'', 2.5'', 3.5'' και 4'') δεν έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα. Η πιο σύγχρονη σχεδίαση λοιπόν, του E.M. MA6, δίνει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα στα τοιχώματα των pads φωτορητίνης, τα οποία οφείλονται πιθανότατα, στην καλύτερη επαφή δείγματος και μάσκας έκθεσης και στην παραλληλοποίηση των επιφανειών δείγματος και μάσκας.

Ένα φαινόμενο, το οποίο ενδέχεται να αυξάνει την ισχύ των οπτικών φαινομένων περίθλασης στα άκρα σκοτεινών και φωτεινών περιοχών της μάσκας έκθεσης, είναι το photoresist edge bead. Αυτό προέρχεται από τη διαδικασία εναπόθεσης της ρητίνης με φυγοκέντριση, όταν αυτή είναι ακόμα σε παχύρρευστη μορφή και έχει τις ρίζες του σε φαινόμενα μηχανικής ρευστών. Όταν αρχίζει η διαδικασία της φυγοκέντρισης, η φωτορητίνη ρέει πάνω στην επιφάνεια του δείγματος και απλώνεται ομοιόμορφα πάνω σ'αυτήν. Αυτό συμβαίνει στο μεγαλύτερο τμήμα της επιφάνειας του δείγματος, όπου εκεί, όντως, το πάχος της φωτορητίνης είναι σταθερό, σε αντίθεση με τις άκρες, όπου εκεί το πάχος της ρητίνης είναι μεγαλύτερο. Φαίνεται λοιπόν, ότι η παχύρρευστη φωτορητίνη συσσωρεύεται στις άκρες του δείγματος, λόγω της ασυνέχειας της επιφάνειας και της μεγαλύτερης ίσως ενέργειας, που χρειάζεται μια σταγόνα φωτορητίνης για να εγκαταλείψει την επιφάνεια του δείγματος. Το αποτέλεσμα είναι πάντως, ότι το πάχος του στρώματος φωτορητίνης είναι μεγαλύτερο στις άκρες του δείγματος. Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο, όσο μειώνονται οι διαστάσεις του δείγματος, αφήνοντας μια πολύ μικρή περιοχή στο κεντρικό τμήμα της επιφάνειας του δείγματος, με σταθερό πάχος. Αυτό σημαίνει ότι, όταν έρχεται σε επαφή το δείγμα με τη μάσκα έκθεσης, καλή επαφή έχουμε μόνο στα άκρα του δείγματος, ενώ στο κεντρικό μέρος της επιφάνειάς του, το στρώμα φωτορητίνης έχει μια απόσταση από τη μάσκα, ίση με τη διαφορά πάχους του στρώματος ρητίνης μεταξύ κέντρου και άκρης του δείγματος. Για να διαπιστώσουμε την ισχύ του παραπάνω φαινομένου στην τραχύτητα και κλίση των τοιχωμάτων των pads φωτορητίνης και να προσπαθήσουμε να το περιορίσουμε, εισαγάγαμε ένα επιπλέον βήμα στη διαδικασία της λιθογραφίας. Αυτό περιλαμβάνει την έκθεση μόνο της



**Σχήμα 6.18** Pad φωτορητίνης μετά από λιθογραφία, όπου έχει χρησιμοποιηθεί ο E.M. Karl Suss MA6 (3'') και συμπεριλαμβάνοντας το βήμα του edge removal. Η τραχύτητα είναι πολύ ασθενής και κλίση πολύ καλή.

περιφέρειας του, επικαλυμένου με ρητίνη, δείγματος, αμέσως μετά την αρχική θέρμανση της ρητίνης και πριν την έκθεση με τη φωτομάσκα. Αν φανταστούμε ένα κυκλικό δισκίο (wafer) ημιαγωγού, η παραπάνω διαδικασία αφορά την έκθεση ενός κυκλικού δακτυλίου στην άκρη του δισκίου. Με ακόλουθη εμφάνιση της εκτεθειμένης περιοχής, έχουμε την απομάκρυνση αυτού του παχύτερου στρώματος φωτορητίνης από τα άκρα του δείγματος (edge removal). Τυπικό pad φωτορητίνης, μετά από φυγοκέντριση στις



4,000 σ.α.λ., αρχική θέρμανση στους 85°C, edge removal, έκθεση στον MA6 για 3’’ και εμφάνιση ~ 90’’, φαίνεται στο σχήμα 6.18. Είναι σαφής η βελτίωση του προφίλ (τραχύτητα, κλίση) των pads φωτορητίνης με αυτή τη διαδικασία, τουλάχιστον σε σχέση με αυτά του σχήματος 6.3 και ίσως των ελαφρώς καλύτερων pads (από άποψη τραχύτητας και κλίσης), που έγιναν οι τελευταίες δοκιμές χάραξης του ημιαγωγού (παράγραφος 6.4). Η τραχύτητα, η οποία είναι πολύ ασθενής, εκτιμάται στα 100 nm. Στην τελευταία διεργασία λιθογραφίας δεν δοκιμάστηκε η αντοχή της φωτορητίνης που παίρνουμε μ’αυτή, σε συνθήκες ξηρής χάραξης των δειγμάτων μας. Στην επόμενη παράγραφο εξετάζονται αυτά τα ζητήματα.

### 6.6.2 Αντοχή της μάσκας φωτορητίνης

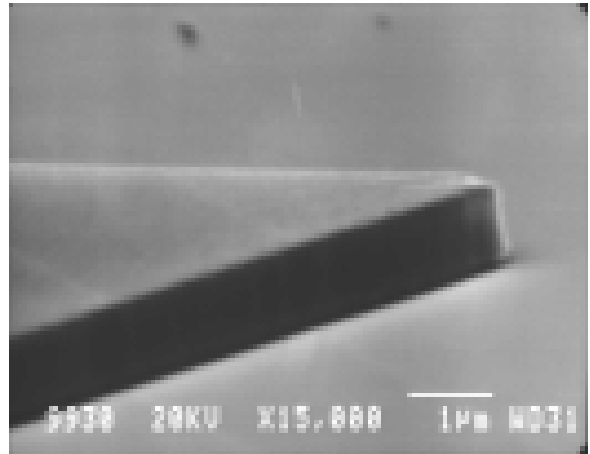
Αναφέραμε στην παράγραφο 6.2, ότι το postbake (θέρμανση μετά την εμφάνιση) αφαιρεί υπολείμματα διαλυτών από τον όγκο της φωτορητίνης, ενώ η απουσία υγρασίας και η θερμική αποικοδόμηση των φωτοενεργών συστατικών της ρητίνης οδηγούν στη δημιουργία κέντρων διασταύρωσης των πολυμερικών αλυσίδων. Έτσι προκαλείται σκλήρυνση της φωτορητίνης και βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων της. Εμείς, στις μέχρι τώρα δοκιμές μας, θερμαίναμε τη ρητίνη μετά την εμφάνιση στους 85°C για 20’. Τα αποτελέσματα αυτής της θερμοκρασίας και χρόνου postbake στην αντοχή της μάσκας φωτορητίνης, είναι γνωστά: μετά από 70-75’ χάραξης, έχουν απομείνει το πολύ 350 nm φωτορητίνης να προστατεύουν το υλικό των pads. Αυτό το πάχος, όπως είδαμε δεν είναι αρκετό να προστατεύσει το υλικό, οπότε θα θέλαμε στο τέλος της χάραξης να έχει απομείνει ένα στρώμα ρητίνης, πάχους  $\geq 500$  nm. Τα 500 nm δεν είναι σίγουρο ότι θα είναι αρκετά για να προστατεύσουν το υλικό των pads του δείγματος, αλλά είναι ένα αρχικό όριο “ασφαλείας” που θέτουμε. Έτσι κάναμε κάποιες δοκιμές στη θερμοκρασία και χρόνο postbake, ώστε να δούμε αν θα αυξανόταν η αντοχή της φωτορητίνης κατά τη χάραξη.

Συμπληρωματικά με τις δοκιμές θερμοκρασίας και χρόνου θέρμανσης μετά την εμφάνιση, δοκιμάσαμε να κάνουμε εφαρμογή της μεθόδου χλωροβενζίνης (chlorobenzene method)<sup>9</sup>, όπως λέγεται. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την εμφάνιση του δείγματος, μετά την εμφάνιση της φωτορητίνης, σε χλωροβενζίνη. Η χλωροβενζίνη χρησιμεύει στην απομάκρυνση διαλυτών που έχουν απομείνει στον όγκο του πολυμερούς, καθώς και μικρού μοριακού βάρους ρητίνες που τυχόν υπάρχουν. Αυτό οδηγεί σε σκλήρυνση των πάνω

στρωμάτων της φωτορητίνης κυρίως, αφού η δράση της χλωροβενζίνης ξεκινά από κει και προχωρά προς τα κάτω. Όσο περισσότερο χρόνο παραμένει η φωτορητίνη μέσα στη χλωροβενζίνη, τόσο πιο κάτω απ'την επιφάνεια της φωτορητίνης θα επεκταθεί η δράση της και τόσο πιο μεγάλο θα είναι το στρώμα της ρητίνης που έχει σκληρύνει<sup>9</sup>. Έτσι κάναμε διάφορες δοκιμές για χρόνους εμβάπτισης στη χλωροβενζίνη 10 και 15', πριν και μετά την εμφάνιση. Δοκιμές χάραξης σ'αυτά τα δείγματα δεν έδειξαν καθόλου καλύτερη συμπεριφορά, όσον αφορά την αντοχή της φωτορητίνης στη χάραξη με  $\text{BCl}_3$  και  $\text{Cl}_2$ , απ'ότι η μάσκα φωτορητίνης με postbake στους  $85^\circ\text{C}$  για 20' (μαζί με τα άλλα δείγματα χαρακτηρίστηκε και ένα "αναφοράς" με αυτό το postbake για σύγκριση). Επιπλέον τα τοιχώματα των pads μετά τη χάραξη ήταν πολύ χειρότερα απ'το δείγμα με το postbake αναφοράς. Έτσι εγκαταλείφθηκε η μέθοδος χλωροβενζίνης.

Ένα άλλο και πιο ενδιαφέρον φαινόμενο, που λαμβάνει χώρα κατά το postbake, είναι η επαναροή (reflow) της φωτορητίνης. Με τον όρο επαναροή εννοούμε την κίνηση των αλυσίδων της φωτορητίνης λόγω θερμικής ενέργειας που της προσφέρεται, κατά τη διαδικασία του postbake (μην ξεχνάμε ότι οι ρητίνες είναι πολυμερικά υλικά). Απόρρεια του reflow της φωτορητίνης, είναι να αλλάζει το προφίλ της, το οποίο είναι αυτό που παρατηρούμε εμείς μακροσκοπικά. Αύξηση της θερμοκρασίας του postbake, κάνει το φαινόμενο της επαναροής εντονότερο, ενώ αύξηση του χρόνου του, δίνει μεγαλύτερη έκταση στο φαινόμενο. Έτσι αρχικά, δοκιμάσαμε διαφορετικούς χρόνους postbake, για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες ( $85$  και  $110^\circ\text{C}$ ) και παρατηρήσαμε, αφενός το αν και κατά πόσο αλλοιώθηκε το σχήμα των pads φωτορητίνης λόγω του postbake και αφετέρου δοκιμάστηκε η αντοχή τους κατά τη χάραξη. Οι δοκιμές αυτές ολοκλήρωναν τη διαδικασία φωτολιθογραφίας που περιγράψαμε στην παράγραφο 6.2.1, με σκοπό να δούμε την επίδραση του postbake σε τοιχώματα που έχουν πολύ καλή τραχύτητα και κλίση. Τα pads που είχαν θερμανθεί στους  $85^\circ\text{C}$ , υπέστησαν σαφώς μικρότερη αλλαγή στο προφίλ τους, από τα αντίστοιχα που θερμάνθηκαν στους  $110^\circ\text{C}$  για όλους τους χρόνους θέρμανσης, πράγμα που επαληθεύει την ενίσχυση του reflow με αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, ταυτόχρονες δοκιμές χάραξης στα δείγματα αυτά, έδειξαν ελαφρώς μεγαλύτερη αντοχή της φωτορητίνης που είχε θερμανθεί στους  $110^\circ\text{C}$  από τα αντίστοιχα που θερμάνθηκαν στους  $85^\circ\text{C}$ . Η διαφορά στους ρυθμούς χάραξης, για τις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες postbake, είναι τόσο μικρή, που δεν αξίζει το τίμημα που πληρώνουμε για το προφίλ της ρητίνης, σε θερμοκρασία postbake

110°C. Έτσι η διερεύνησή μας συνεχίζεται με τη δοκιμή διαφορετικών χρόνων (5, 10, 15, 20') θέρμανσης στους 85°C. Η αύξηση του χρόνου θέρμανσης της ρητίνης, οδηγεί σε συνεχώς αυξανόμενη κλίση των τοιχωμάτων, πιθανότατα λόγω της χρονικής διάρκειας του reflow. Τα καλύτερα αποτελέσματα λοιπόν, από άποψη αλλαγής του προφίλ των pads φωτορητίνης,



*Σχήμα 6.19 Pad φωτορητίνης μετά από λιθογραφία με τη διεργασία 3. Μετά από θέρμανση στους 85°C για 5', έχουμε μια ελάχιστη αλλαγή στο προφίλ και πολύ μεγαλύτερη*

προέκυψαν για 5' θέρμανση στους 85°C. Η συμπεριφορά των τελευταίων κατά τη χάραξη, δεν ήταν σημαντικά διαφορετική απ'ότι για τους άλλους χρόνους (και για τα 20' που χρησιμοποιούσαμε στα πειράματα ξηρής χάραξης της παραγράφου 6.4) και έτσι θεωρήθηκε ο καλύτερος συνδυασμός θερμοκρασίας και χρόνου θέρμανσης της φωτορητίνης. Στο σχήμα 6.19 φαίνεται το αποτέλεσμα της βελτιωμένης διεργασίας φωτορητίνης, η οποία σε μορφή βημάτων είναι η:

Spinning: 3,000 rpm, 30''

Softbake: 85°C, 20'

Edge removal

Exposure (MA6): 13 mW/cm<sup>2</sup>, 3'', vacuum contact (διεργασία 3)

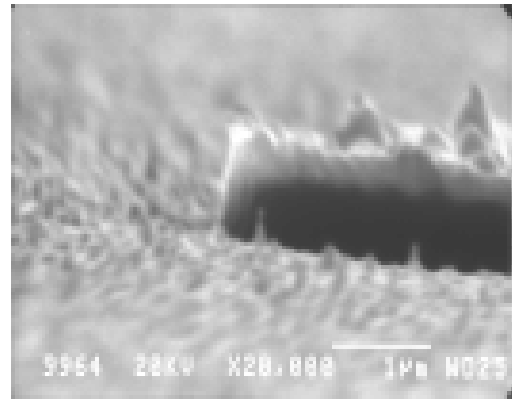
Development: AZ 400/Di-H<sub>2</sub>O: 1/4

Postbake: 85°C, 5'

Από σύγκριση των σχημάτων 6.18 και 6.19, βλέπουμε ότι η κλίση στο σχήμα 6.18 είναι καλύτερη απ'ότι του σχήματος 6.19. Τα pads όμως, στο σχήμα 6.18, είχαν αρκετά μικρότερη αντοχή κατά τη χάραξη των νιτριδίων, απ'ότι αν τα θερμάνουμε στους 85°C για 5'. Η διεργασία 3 λοιπόν, συνδυάζει την καλή τραχύτητα και κλίση των pads φωτορητίνης, με την καλή συμπεριφορά (αντοχή) της φωτορητίνης ως μάσκα χάραξης.

### 6.6.3 Διπλό στρώμα φωτορητίνης

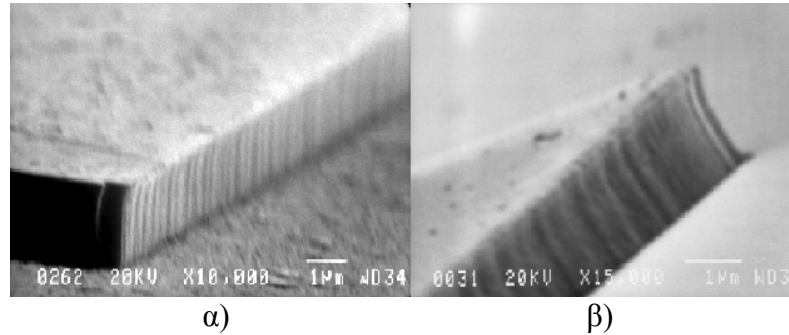
Το συμπέρασμα που προκύπτει από τις προηγούμενες δύο υποπαραγράφους είναι ότι, ενώ η τραχύτητα και η κλίση των pads φωτορητίνης μπορεί να φτάσουν σε πολύ ικανοποιητικά επίπεδα, η αντοχή τους δε μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά. Οι συμβατικοί τρόποι σκλήρυνσης της φωτορητίνης, φαίνεται να μην της προσδίδουν την απαραίτητη αντοχή κατά τη χάραξη με  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$ , περιορίζοντάς μας σε μικρούς χρόνους χάραξης, δηλαδή μικρά ύψη στα pads ημιαγωγού. Επιπλέον, τα αποτελέσματα υποβάθμισης ή μη του υλικού κάτω από τη μάσκα χάραξης δεν είναι σίγουρα, αφού το όριο των 500 nm που θέσαμε, μπορεί να αποδειχτεί ότι δεν είναι αρκετό για προστασία του υλικού. Στο σχήμα 6.20 φαίνεται ένα pad φωτορητίνης μετά από RIE με την τελική διεργασία της παραγράφου 6.4 και τη διεργασία 3 της λιθογραφίας. Ενώ τα τοιχώματα της κοιλότητας φαίνονται λεία και (αρκετά) κάθετα, το στρώμα της μάσκας φωτορητίνης που έχει απομείνει μετά τη χάραξη είναι πολύ λεπτό. Η αποδόμηση της μάσκας φωτορητίνης, ειδικά στο εσωτερικό του pad, είναι εμφανής.



**Σχήμα 6.20** Δείγμα μετά από χάραξη στο RIE, χρησιμοποιώντας ως μάσκα χάραξης απλό στρώμα φωτορητίνης, που σχηματίστηκε με τη διεργασία 3. Η ποιοτική αποδόμηση της μάσκας χάραξης είναι εμφανής.

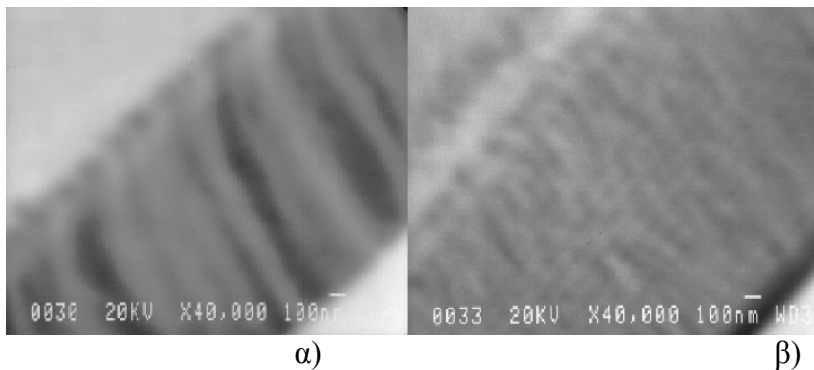
Ενώ είμασταν έτοιμοι να εγκαταλείψουμε τη μάσκα φωτορητίνης και να αρχίσουμε τη διερεύνηση της διαδικασίας σχηματισμού μάσκας χάραξης από μέταλλο, μας ήρθε η ιδέα να δοκιμάσουμε, ως μάσκα χάραξης, διπλό στρώμα φωτορητίνης. Το πρώτο πράγμα που έπρεπε να εξακριβώσουμε ήταν, το αν το διπλό στρώμα φωτορητίνης συμπεριφέρεται ως ένα ενιαίο, ομογενές υλικό, και όσον αφορά τις διάφορες παραμέτρους της λιθογραφίας, αλλά και κατά τη χάραξη. Η διαδικασία σχηματισμού του διπλού στρώματος φωτορητίνης, πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, γινόταν με επανάληψη των βημάτων επικάλυψης-θέρμανσης. Δηλαδή, γινόταν η επικάλυψη της επιφάνειας και η αρχική θέρμανση του πρώτου στρώματος φωτορητίνης (4,000 σ.α.λ. για 30'', 85°C για 20'') και στη συνέχεια επαναλαμβανόταν η ίδια διαδικασία άλλη μια φορά. Αρχικά, αφού μεσολάβησε edge removal, εκθέσαμε το διπλό στρώμα φωτορητίνης στον MA6 για 6'' (διπλάσιο χρόνο από το απλό στρώμα) και

εμφανίσαμε τα pads. Τέλος, θερμάναμε το δείγμα στους 85°C για 5', για το βήμα του postbake. Προς μεγάλη μας έκπληξη, είδαμε pads φωτορητίνης με όχι πολύ χειρότερο προφίλ από τα αντίστοιχα του σχήματος 6.18 (απλό στρώμα



**Σχήμα 6.21** Διπλό στρώμα φωτορητίνης. Η τραχύτητα είναι αρκετά έντονη κατά τόπους, πιθανότατα λόγω παλαιότητας της μάσκας έκθεσης. Η κλίση είναι καλή.

φωτορητίνης), αλλά με πάχος σχεδόν 3.0 μm. Ακολούθησε διερεύνηση του χρόνου έκθεσης (4, 5, 6'') του διπλού στρώματος φωτορητίνης στον MA6, από την οποία προέκυψε ως καλύτερος χρόνος έκθεσης τα 5''. Τυπικό pad με διπλό στρώμα φωτορητίνης φαίνεται στο σχήμα 6.21. Εκεί βλέπουμε την καθόλου άσχημη κλίση των τοιχωμάτων και την έντονη, κατά τόπους, τραχύτητα. Το ότι η τραχύτητα είναι κατά τόπους, μας κάνει να πιστεύουμε ότι αυτή προέρχεται από τη φωτομάσκα και το γεγονός ότι ο αριθμός που έχει χρησιμοποιηθεί, έχει ξεπεράσει κατά πολύ τις 100 φορές (βλ.παράγραφο 5.2.3). Στο σχήμα 6.22 φαίνεται η σύγκριση της τραχύτητας των τοιχωμάτων pads, διπλού στρώματος φωτορητίνης, με την



**Σχήμα 6.22** Πλαϊνά τοιχώματα σε pads διπλού στρώματος φωτορητίνης, χρησιμοποιώντας την παλιά (α) και την καινούρια (β) μάσκα έκθεσης. Η διαφορά στην τραχύτητα είναι εμφανής.

παλιά και την καινούρια μάσκα έκθεσης, η οποία κατασκευάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να έχει τραχύτητα στις άκρες των σκοτεινών περιοχών της (CrO<sub>2</sub>) μικρότερη από 100 nm. Στη λιθογραφία του σχήματος 6.22, είναι η πρώτη της έκθεση.

## 6.7 Χάραξη με μάσκα διπλού στρώματος φωτορητίνης-τελικά αποτελέσματα

Το διπλό στρώμα φωτορητίνης έδωσε μια πολύ καλή λύση στο πρόβλημα της μάσκας χάραξης των νιτριδίων. Η διερεύνηση των παραμέτρων της λιθογραφίας για το απλό στρώμα φωτορητίνης είχε γίνει στην αρχή των πειραμάτων μας, τα καλύτερα αποτελέσματα της οποίας, χρησιμοποιήσαμε στη συνέχεια για το σχηματισμό μάσκας χάραξης στο RIE με  $\text{BCl}_3$  και  $\text{Cl}_2$ . Οι παρατηρήσεις που έγιναν, κατά τη χάραξη των νιτριδίων, για την αντοχή της μάσκας χάραξης, μας οδήγησαν στο να διερευνήσουμε τις παραμέτρους εκείνες (postbake, chlorobenzene method) που θα ενίσχυαν την αντοχή της φωτορητίνης ως υλικό μάσκας χάραξης των νιτριδίων. Έτσι υπήρχε ένα σύνολο παρατηρήσεων, πάνω στα αποτελέσματα που έχει η μεταβολή κάποιας παραμέτρου της λιθογραφίας στα τοιχώματα της ρητίνης, οι οποίες αποδείχτηκε ότι ίσχυαν (με κατάλληλη προσαρμογή των παραμέτρων) και στην περίπτωση του διπλού στρώματος φωτορητίνης. Αυτό που έπρεπε να κάνουμε ήταν να βελτιστοποιήσουμε τις τιμές των διαφόρων παραμέτρων της λιθογραφίας και να τις προσαρμόσουμε για την περίπτωση του διπλού στρώματος φωτορητίνης. Αυτό αποδείχτηκε ότι συμπεριφέρεται ως ένα απλό στρώμα φωτορητίνης, με αρκετά μεγαλύτερο όμως πάχος. Στα σχήματα 6.21-22, φαίνεται ότι μπορεί να προκύψει διπλό στρώμα φωτορητίνης με πολύ καλή τραχύτητα και κλίση στα τοιχώματα. Επίσης έγινε και μια προσαρμογή του χρόνου postbake, από τα 5 στα 7.5', για να ληφθεί υπόψιν το μεγαλύτερο πάχος του διπλού στρώματος. Η τελική διεργασία της λιθογραφίας διπλού στρώματος φωτορητίνης, σε μορφή βημάτων είναι:

Spinning: 4,000 rpm, 30''

Softbake: 85°C, 20'

Spinning: 4,000 rpm, 30''

Softbake: 85°C, 20'

(διεργασία 4)

Edge removal

Exposure (MA6): 13 mW/cm<sup>2</sup>, 5'', vacuum contact

Development: AZ 400/Di-H<sub>2</sub>O: 1/4

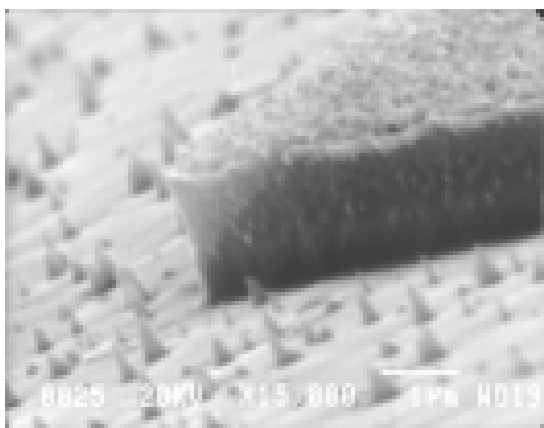
Postbake: 85°C, 7.5'

Το πάχος στρώματος φωτορητίνης που προκύπτει με τη διεργασία 4 είναι ~ 2.5 μm.

Δοκιμές ξηρής χάραξης που ακολούθησαν, χρησιμοποιώντας διπλό στρώμα φωτορητίνης ως μάσκα χάραξης, έγιναν με την τελική διεργασία του RIE της παραγράφου

6.4. Αποτελέσματα από χάραξη στο RIE, χρησιμοποιώντας ως παραμέτρους: 7 sccm  $\text{BCl}_3$ , 1 sccm  $\text{Cl}_2$ , πίεση  $\sim 10.15$  mTorr και dc bias  $\sim -180$  Volts, έχοντας εκτελέσει τη διεργασία 4 για τη λιθογραφία, φαίνονται στο σχήμα 6.23. Να σημειώσουμε ότι, το ενδιάμεσο βήμα με πλάσμα οξυγόνου (50 W, 50 mTorr, 20 sccm  $\text{O}_2$ ), γινόταν πάντα, σε όλες τις δοκιμές χάραξης, από την παράγραφο 6.4 και μετά. Μάλιστα δοκιμάσαμε κάποιες φορές να μη συμπεριλάβουμε αυτό το βήμα στη διαδικασία και παρατηρήσαμε

μικρότερη αντοχή της μάσκας φωτορητίνης στο RIE. Πιθανότατα το πλάσμα  $\text{O}_2$ , αλλάζει τη χημεία της φωτορητίνης, σχηματίζοντας πολυμερικές ενώσεις με μεγαλύτερη αντοχή στη χάραξη με  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$  (?). Στο σχήμα 6.23 φαίνεται ότι η μάσκα με διπλό στρώμα φωτορητίνης, έχει την αναμενόμενη συμπεριφορά, κατά τη χάραξη με τις παραμέτρους του RIE που έχουμε επιλέξει, οπότε οι παρατηρήσεις που έχουμε κάνει, για τη χάραξη των νιτριδίων αλλά και την αλλοίωση των τοιχωμάτων της μάσκας με τις συνθήκες του RIE, ισχύουν οι ίδιες και εδώ. Έτσι παρατηρούμε, την τραχύτητα των τοιχωμάτων του δείγματος να “ακολουθεί” την



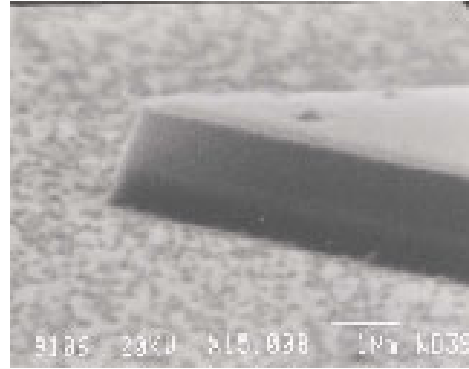
**Σχήμα 6.24** Πάντα στο τέλος της χάραξης μένει ένα στρώμα φωτορητίνης πάχους  $> 1 \mu\text{m}$ . Η κλίση και τραχύτητα είναι αρκετά καλές. Τα spikes οφείλονται σε micro masking.



**Σχήμα 6.23** Δείγμα μετά από RIE με μάσκα χάραξης διπλό στρώμα φωτορητίνης που δεν έχει αφαιρεθεί. Η τραχύτητα στα τοιχώματα του ημιαγωγού ακολουθεί αυτήν των τοιχωμάτων της ρητίνης.

τραχύτητα της μάσκας χάραξης, δηλαδή να μην εισαγάγει μεγαλύτερη τραχύτητα στα τοιχώματα του δείγματος απ'ότι έχει η μάσκα χάραξης και το ίδιο και η κλίση. Η επιλογή λοιπόν, που κάναμε για το dc bias, φαίνεται να έχει καλή εφαρμογή και εδώ. Μια επιπλέον δοκιμή, με χαμηλότερο dc bias, επαλήθευσε τα σχετικά συμπεράσματα που βγάλαμε στην παράγραφο 6.4, όταν συζητούσαμε την επίδραση του dc bias στη χάραξη. Στο σχήμα 6.24 και 6.25 φαίνονται pads, μετά το RIE με τη γνωστή μας διεργασία, όπου έχει χρησιμοποιηθεί η

καινούρια μάσκα έκθεσης. Η τραχύτητα και στις δύο περιπτώσεις είναι πολύ μικρή και η χάραξη μπορεί να χαρακτηριστεί ήπια (τα spikes που φαίνονται στην κάτω επιφάνεια του δείγματος στο σχήμα 6.24, προέρχονται από micro masking, ενώ η επιφάνεια του δείγματος στο σχήμα 6.25 ήταν τραχειά πριν από τη χάραξη). Το βασικότερο συμπέρασμα που προκύπτει από παρατήρηση των τελευταίων σχημάτων όμως, είναι ότι πάντα στο τέλος της χάραξης παρέμενε ένα στρώμα φωτορητίνης με πάχος  $> 1 \mu\text{m}$ . Έτσι παρόλο που η αντοχή της φωτορητίνης στο διπλό στρώμα δεν άλλαξε (πολύ λογικό), άλλαξε το πάχος, με αποτέλεσμα να παραμένει πολύ μεγαλύτερο στρώμα ρητίνης στο τέλος της χάραξης. Το πάχος αυτό είναι πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο “ασφαλείας”, που είχαμε θέσει, γεγονός το οποίο, αφενός μας επιτρέπει να καθυσηχαστούμε για την προστασία του υλικού κατά τη χάραξη και αφετέρου να μπορούμε πλέον να χαράζουμε τον ημιαγωγό μέχρι βάθος 1,500 nm.



**Σχήμα 6.25** Αρκετά λεία πλαϊνά τοιχώματα των ημιαγωγικών νησίδων με τις τελικές μας διεργασίες φωτολιθογραφίας διπλού στρώματος και ξηρής χάραξης. Η απόκλιση από την καθετότητα προέρχεται από τη συγκεκριμένη λιθογραφία.

Η διερεύνηση μας, για το σχηματισμό κοιλότητας λέιζερ σε δείγματα νιτριδίων, ολοκληρώθηκε με το διπλό στρώμα φωτορητίνης. Η τελική διαδικασία σχηματισμού κοιλότητας λέιζερ, περιλαμβάνει το σχηματισμό μάσκας χάραξης με τη διεργασία λιθογραφίας 4, λείανση (και όχι μόνο) των τοιχωμάτων με πλάσμα οξυγόνου (50 W, 50 mTorr, 20 sccm  $\text{O}_2$ ) και χάραξη του ημιαγωγού με τη διεργασία RIE: 7 sccm  $\text{BCl}_3$ , 1 sccm  $\text{Cl}_2$ , πίεση  $\sim 10.15$  mTorr και dc bias  $\sim -180$  Volts. Τα αποτελέσματα, από θέματα οπτικής, δεν είναι και τόσο ικανοποιητικά (η τραχύτητα των τοιχωμάτων είναι μεταξύ  $2\lambda/3$  και  $\lambda/2$ , βλ. παράγραφο 6.1), αλλά είναι σίγουρα καλύτερα από αυτά του σχήματος 6.16. Ο λόγος που δεν μπορούμε να μειώσουμε περισσότερο την τραχύτητα των κατόπτρων της οπτικής μας κοιλότητας, είναι καθαρά θέμα πρακτικό κατά τη διεργασία της φωτολιθογραφίας. Τελειώνοντας αυτό το κεφάλαιο να πούμε ότι, μπορούμε πλέον να σχηματίσουμε “αξιοπρεπείς” κοιλότητες λέιζερ, οι οποίες θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πειράματα άντλησης λέιζερ, με οπτικό τρόπο. Η διαδικασία επίσης, μπορεί να εφαρμοστεί και για σχηματισμό κοιλότητας διόδου λέιζερ (laser diode) νιτριδίων, ελλείψει αποδοτικότητας άλλων μεθόδων (cleaving) για τα νιτρίδια.



## 6.8 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- <sup>1</sup> I.Vurgaftman and J.Singh, Appl. Phys. Lett. 66 (9) (1995) p 105 6
- <sup>2</sup> M.S.Feng et al., Materials Chemistry and Physics 45 (1996) p 80
- <sup>3</sup> J.Y.Chen et al., Solid State Electronics 43 (1999) p 649
- <sup>4</sup> C.H.Chen et al., Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) p 2762
- <sup>5</sup> Y.H.Im et al., J.Vac.Sci.Technol. A 18(5) (2000) p 2169
- <sup>6</sup> D.Basak et al., Solid State Electronics 44 (2000) p 725
- <sup>7</sup> McLane et al., App.Phys.Lett. 66(24) (1995) p 3328
- <sup>8</sup> K.Remashan et al., Semicond. Sci. Technol. 15 (2000) p 386
- <sup>9</sup> R.Williams, Modern GaAs Processing Methods, Artech House (1990)

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

## Πειράματα οπτικής άντλησης δομών λέιζερ

### 7.1 Εισαγωγή

Σε ένα ετεροεπιταξιακό στρώμα νιτριδίων, θα εμφανίζονται, ένα αυθόρμητο πεδίο πόλωσης (λόγω εξαγωνικής δομής βουρτζίτη) και ένα πιεζοηλεκτρικό (λόγω πλεγματικής παραμόρφωσης από την ετεροεπιταξία). Το κυριότερο συμπέρασμα του κεφαλαίου 3 ήταν, ότι τα κβαντικά πηγάδια InAlGaN/GaN, χαρακτηρίζονται από μειωμένα εσωτερικά πεδία, σε σχέση με τα πεδία που αναπτύσσονται σε ισοδύναμα Κ.Π. GaN/AlGaN. Αυτό συμβαίνει, γιατί τα τετραμερή κράματα νιτριδίων παρέχουν τη δυνατότητα “ρύθμισης” των πεδίων πόλωσης που αναπτύσσονται μέσα σ’αυτά, ώστε το συνολικό πεδίο πόλωσης που έχουν, να ισούται με το πεδίο πόλωσης του στρώματος GaN, οπότε το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο μέσα στα πηγάδια InAlGaN/GaN να μηδενίζεται (βλ.παράγραφο 2.7). Πειραματικά εμείς, προσπαθώντας να επιτύχουμε μια τέτοια συνθήκη, καταφέραμε να αναπτύξουμε δομές με Κ.Π. InAlGaN/GaN, οι οποίες χαρακτηρίζονται από ένα εσωτερικό πεδίο, σχεδόν τέσσερις φορές μικρότερο (0.265 MV/cm) από ισοδύναμες με Κ.Π. GaN/AlGaN (1.0 MV/cm). Το τελευταίο γεγονός, επαλήθευσε τις θεωρητικές προβλέψεις για μειωμένο (ή ακόμα και μηδενικό εσωτερικό πεδίο) και μας ενθάρρυνε να προχωρήσουμε στην κατασκευή δομών λέιζερ με Κ.Π. InAlGaN/GaN, για πειράματα οπτικής άντλησης δομών λέιζερ (optical pumping). Η άντληση με οπτικό τρόπο, παρέχει, αφενός ευκολία στη σχεδίαση και κατασκευή της δομής και αφετέρου τη δυνατότητα διερεύνησης βασικών χαρακτηριστικών

του υλικού. Ένα τέτοιο βασικό χαρακτηριστικό μιας δομής λέιζερ, είναι το κατώφλι οπτικής ισχύος για δράση λέιζερ (lasing threshold). Αυτό που περιμένουμε λοιπόν είναι, να διαπιστώσουμε μικρότερο κατώφλι δράσης λέιζερ στις δομές λέιζερ με Κ.Π. InAlGaN/GaN, απ'ότι ισοδύναμες δομές με Κ.Π. GaN/AlGaN, ως απόρροια του μειωμένου εσωτερικού πεδίου σ'αυτά.

Η κατασκευή των δομών λέιζερ, ξεκίνησε με σχεδίαση και ανάπτυξη της ετεροδομής με MBE και τελείωσε με το σχηματισμό της γεωμετρίας της κοιλότητας πάνω στην επιφάνεια των δειγμάτων με την τεχνική RIE. Τα δείγματα στα οποία σχηματίστηκαν κοιλότητες λέιζερ, είχαν Κ.Π. InAlGaN/GaN, με συστάσεις, αυτές που αποδείχτηκε στο κεφάλαιο 3 ότι παρουσιάζουν μειωμένο εσωτερικό πεδίο ( $\langle \text{In} \rangle = 8\%$  και  $\langle \text{Al} \rangle = 29\%$ ), ενώ επεξεργάστηκε επίσης και μια δομή αναφοράς με Κ.Π. GaN/AlGaN. Τα δείγματα επεξεργάστηκαν με τη διαδικασία που περιγράψαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, αλλά χρησιμοποιώντας ως μάσκα χάραξης, απλό στρώμα φωτορητίνης. Για τις επιπτώσεις που μπορεί να έχει αυτό στα πειράματα οπτικής διέγερσης, θα μιλήσουμε στην επόμενη ενότητα. Να σημειώσουμε, ότι τα δείγματα με τετραμερή και το δείγμα αναφοράς επεξεργάστηκαν στον στείρο χώρο με την ίδια ακριβώς διαδικασία, για να μπορούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων οπτικής διέγερσης να συγκριθούν άμεσα. Αν, από τα πειράματα οπτικής διέγερσης, προκύψει ότι οι δομές λέιζερ με Κ.Π. InAlGaN/GaN στην ενεργό τους περιοχή, παρουσιάσουν δράση λέιζερ για μικρότερη ένταση της δέσμης διέγερσης, η πεποίθησή μας ότι τα τετραμερή νιτρίδια είναι καταλληλότερα υλικά για δομές λέιζερ, θα επαληθευτεί.

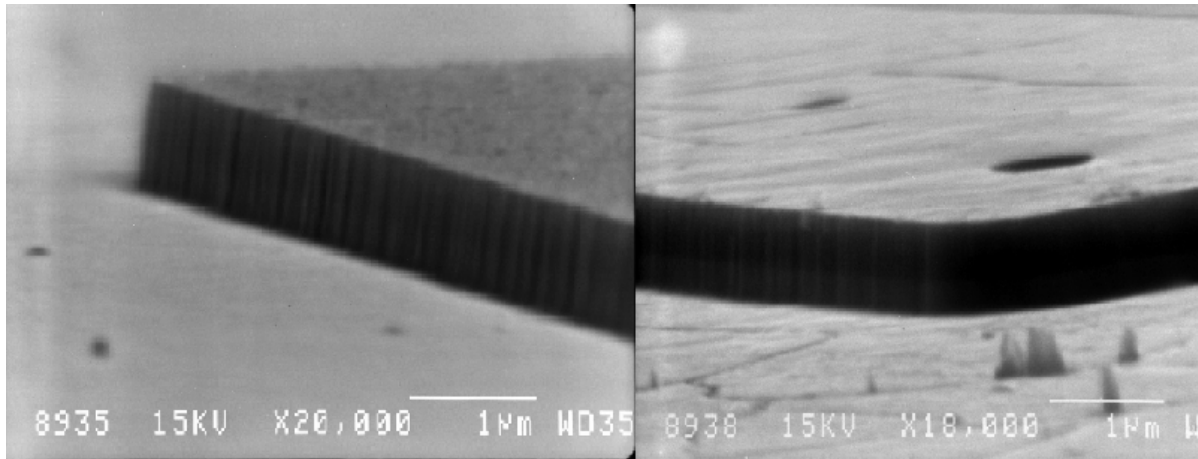
## 7.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα οπτικής διέγερσης, είναι σχεδόν η ίδια με αυτή των μετρήσεων φωτοφωταύγειας, που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 3 και φαίνεται στο σχήμα 3.4, με τις απαραίτητες όμως προσαρμογές, ώστε να μπορούμε να διεξάγουμε αυτά τα πειράματα. Η πρόσπτωση της δέσμης διέγερσης, πάνω στο δείγμα, πρέπει να είναι κάθετη, γι'αυτό περιστρέφεται ο κρυστάτης (σε σχέση με τη θέση του στο σχήμα 3.4). Η ανάγκη για καλύτερη δυνατή εστίαση της δέσμης πάνω στο δείγμα είναι μεγάλη, οπότε χρησιμοποιείται ένας συγκεντρωτικός φακός από χαλαζία (quartz),

εστιακής απόστασης 15 cm. Η εστίαση και η μετακίνηση της δέσμης, πάνω στα διάφορα pads στην επιφάνεια του δείγματος, έγινε με μικροκινήσεις στις διευθύνσεις x-y-z. Για να μπορούσαμε να προσδιορίσουμε το κατώφλι δράσης λέιζερ, έπρεπε να μεταβάλλουμε την ένταση της δέσμης που φτάνει στο δείγμα και το διεγείρει. Έτσι, πριν την πρόσπτωση της δέσμης στο δείγμα, παρεμβάλαμε οπτικά φίλτρα, τα οποία δεν απορροφούν στο υπεριώδες (neutral density filters) και μειώνουν την ένταση ανάλογα. Η συλλογή της πλάγιας εκπομπής (από τα πλάγια των τοχωμάτων των pads) γινόταν με μια οπτική ίνα, η οποία φροντίσαμε να είναι έτσι τοποθετημένη, ώστε να βρίσκεται μέσα στον κώνο που σχηματίζει η εκπεμπόμενη δέσμη (βλ. Σχήμα 4.6). Το οπτικό σήμα, που μεταφέρει η ίνα, καταλήγει, μέσω του μονοχρωμάτορα, στην CCD κάμερα και από κει στην οθόνη του υπολογιστή. Τέλος, να πούμε ότι, ως πηγή διέγερσης, χρησιμοποιήσαμε ένα παλμικό λέιζερ YAG, που εκπέμπει στα 266 nm, εύρους παλμού 0.5 ns, συχνότητας επανάληψης παλμών (repetition rate) 7.6 kHz και μέσης ισχύος 5 mW. Η μέγιστη τιμή της έντασης της δέσμης διέγερσης (στην κορυφή του παλμού), που προσπίπτει στο δείγμα και το διεγείρει, υπολογίζεται σε  $\sim 4 \text{ MW/cm}^2$ . Η διάμετρος της δέσμης, πάνω στο δείγμα, ήταν 0.1 mm.

### 7.3 Φάσματα-ανάλυση

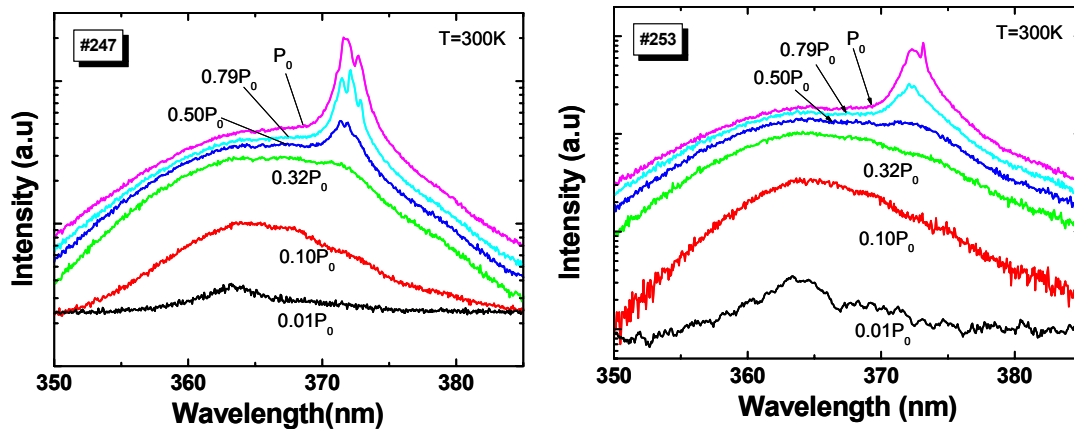
Τα δείγματα που διεγέρθηκαν οπτικά, είχαν τη δομή του σχήματος 4.2, η οποία συζητήθηκε στην παράγραφο 4.2 και αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 3.1. Τα δείγματα αυτά, είχαν στην επιφάνειά τους, ορθογώνια pads, διαφόρων διαστάσεων, τα οποία σχηματίστηκαν με ξηρή χάραξη, χρησιμοποιώντας ως μάσκα χάραξης φωτορητίνη. Η μάσκα χάραξης σχηματίστηκε με τη συνταγή 2 της λιθογραφίας, που φαίνεται στην παράγραφο 6.2. Η ξηρή χάραξη έγινε στο σύστημα RIE του εργαστηρίου μας, με τις παραμέτρους: 7 sccm  $\text{BCl}_3$ , 1 sccm  $\text{Cl}_2$ , πίεση  $\sim 10.15 \text{ mTorr}$  και dc bias  $\sim -180 \text{ Volts}$ . Το πάχος της φωτορητίνης, μετά το postbake και πριν το πλάσμα οξυγόνου, ήταν 1.8  $\mu\text{m}$ . Η χάραξη διήρκεσε 70-75' και στο τέλος της χάραξης, είχε μείνει ένα στρώμα φωτορητίνης πάνω στα pads, πάχους  $\sim 350 \text{ nm}$ . Το ύψος των pads ήταν 950 nm. Στο σχήμα 7.1 φαίνονται οι φωτογραφίες απ' το SEM, του δείγματος #247, με Κ.Π.  $\text{In}_{0.08}\text{Al}_{0.29}\text{Ga}_{0.63}\text{N}/\text{GaN}$  και του



**Σχήμα 7.1** Τοιχώματα των ημιαγωγικών νησίδων (pads) πάνω στο δείγμα #247 (αριστερα) και #253 (δεξιά). Η κλίση είναι ίδια, η τραχύτητα στο #247 είναι ελαφρώς εντονότερη. Οι 'τρύπες' στο pad του δείγματος #253 είναι εξαγωνικού σχήματος (τουλάχιστον όπως φαίνονται στο SEM) και οφείλονται στην επιταξία.

δείγματος αναφοράς #253, με Κ.Π. GaN/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N, μετά τη χάραξη. Τα δείγματα προετοιμάστηκαν για τη χάραξη την ίδια μέρα και χαρακτηθηκαν παράλληλα στο θάλαμο του RIE, ώστε οι κοιλότητες που θα σχηματιστούν πάνω στην επιφάνειά τους, να έχουν την ίδια τραχύτητα και κλίση. Τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια για τα τοιχώματα των δύο δειγμάτων, με την τραχύτητα του #247 να είναι λίγο εντονότερη, όπως φαίνεται και στο σχήμα 7.1. Δυστυχώς η λιθογραφία επηρεάζεται από πολλούς αστάθμητους παράγοντες και η πιθανότητα γενικώς για μη επαναληψιμότητα κάποιων αποτελεσμάτων είναι σημαντική. Η σημασία της τελευταίας παρατήρησης, είναι μεγάλη, καθώς αν θυμηθούμε τη συνθήκη κατωφλίου για δράση λέιζερ (σχέση 4.1.1), βλέπουμε ότι αυτή η ένταση κατωφλίου εξαρτάται από τις ανακλαστικότητες των τοιχωμάτων. Έτσι, κάποιες διαφορές που τυχόν παρατηρηθούν στην ένταση κατωφλίου για δράση λέιζερ μεταξύ των δύο δειγμάτων, θα πρέπει να εξηγηθούν συνυπολογίζοντας και τη λίγο μεγαλύτερη τραχύτητα των τοιχωμάτων του #247. Σύμφωνα και με αυτά που είπαμε στην αρχή του κεφαλαίου 6, περί σκέδασης δέσμης λέιζερ σε τραχείς επιφάνειες, οι απώλειες που μπορεί να έχουμε λόγω της σκέδασης, μπορεί να είναι σημαντικές.

Στο σχήμα 7.2 βλέπουμε τα αποτελέσματα των πειραμάτων οπτικής διέγερσης των δομών μας. Στο αριστερό μέρος του σχήματος βλέπουμε τα φάσματα του δείγματος με Κ.Π. In<sub>0.08</sub>Al<sub>0.29</sub>Ga<sub>0.63</sub>N/GaN, για διάφορες τιμές έντασης διέγερσης και στο δεξιό το δείγμα αναφοράς με Κ.Π. GaN/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N. Μετά από κάποια τιμή της έντασης διέγερσης, και στα δύο δείγματα παρατηρούνται οξείες κορυφές μεγάλης έντασης, χαρακτηριστικές της



**Σχήμα 7.2** Αποτελέσματα πειραμάτων οπτική άντλησης, στη δομή με τετραμερή Κ.Π (#247, αριστερά) και στη δομή αναφοράς με Κ.Π. GaN/AlGaN (#253, δεξιά).

εκπομπής λέιζερ. Από σύγκριση των φασμάτων των δύο δειγμάτων, είναι σαφές ότι το δείγμα με τα τετραμερή πηγάδια, έχει χαμηλότερο κατώφλι δράσης λέιζερ. Για το τετραμερές δείγμα, η ένταση κατωφλίου βρίσκεται ανάμεσα στο 0.32 και 0.50 της έντασης της συνολικής έντασης της δέσμης  $I_0$ , ενώ για το δείγμα αναφοράς ανάμεσα στο 0.50 και 0.79. Δεδομένου ότι, οι απώλειες στα τοιχώματα των pads του #247 είναι λίγο μεγαλύτερες απ'ότι στο #253 (δείγμα αναφοράς), το μικρότερο κατώφλι δράσης λέιζερ των δειγμάτων με πηγάδια τετραμερών, δε μπορεί παρά να οφείλεται στο μειωμένο εσωτερικό πεδίο. Βλέπουμε λοιπόν ότι, η μείωση του εσωτερικού πεδίου αυξάνει την πιθανότητα για εξαναγκασμένη εκπομπή, μέσω της αύξησης της τιμής του ολοκληρώματος επικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων των φορέων.

Το κατώφλι δράσης λέιζερ, για τη δομή με Κ.Π.  $\text{In}_{0.08}\text{Al}_{0.29}\text{Ga}_{0.63}\text{N}/\text{GaN}$ , μπορεί να είναι χαμηλότερο απ'ότι το αντίστοιχο της δομής αναφοράς (Κ.Π.  $\text{GaN}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ ), αλλά εξακολουθεί να είναι πολύ υψηλό. Η μέγιστη ένταση της δέσμης διέγερσης, είναι:  $I_0 \sim 4 \text{ MW/cm}^2$ , πράγμα που σημαίνει, ότι η ένταση κατωφλίου, κυμαίνεται για το τετραμερές δείγμα, μεταξύ 1.3 και 2  $\text{MW/cm}^2$ , ενώ για τη δομή αναφοράς: από 2 έως 3.2  $\text{MW/cm}^2$ . Ένας πιθανός λόγος για το υψηλό κατώφλι είναι, όπως συζητήσαμε στην παράγραφο 6.5, η υποβάθμιση των οπτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων, μετά την ξηρή χάραξη, με μάσκα χάραξης, απλό στρώμα φωτορητίνης. Ένας επιπλέον λόγος είναι και η τραχύτητα των τοιχωμάτων, που όπως είδαμε στο σχήμα 7.1, παραμένει ακόμα αρκετά σημαντική και προφανώς προκαλεί απώλειες στα τοιχώματα. Τέλος, το γεγονός ότι η άντληση δεν ήταν

ομοιόμορφη κατά μήκος της κοιλότητας ( η διάμετρος της δέσμης διέγερσης ήταν  $\sim 0.1$  mm, ενώ οι διαστάσεις του μικρότερου pad είναι  $0.2$  mm x  $0.4$  mm), μπορεί επίσης να εξηγήσει το πολύ υψηλό κατώφλι δράσης λείζερ. Σε αντίστοιχα πειράματα στη βιβλιογραφία, έχουν αναφερθεί σαφώς μικρότερες τιμές κατωφλίου δράσης λείζερ (μέχρι και τάξη μεγέθους), αν και με μεγαλύτερα εσωτερικά πεδία, απ'ότι έχουν τα δικά μας δείγματα<sup>1</sup>. Ο πειραματικός προσδιορισμός καταλληλότερου συνδυασμού συγκέντρωσης Al και In στο κράμα, ώστε να πλησιάσουμε περισσότερο τη συνθήκη μηδενικού πεδίου μέσα στην ενεργό περιοχή των δομών λείζερ (βλ.τέλος παραγράφου 3.5) και η επεξεργασία των δειγμάτων μας με την βελτιωμένη διαδικασία χάραξης (με μάσκα χάραξης διπλό στρώμα φωτορητίνης), ίσως μειώναν αυτήν την υψηλή τιμή του κατωφλίου δράσης λείζερ. Δυστυχώς λόγω τεχνικών προβλημάτων του συστήματος MBE του εργαστηρίου μας, δεν μπόρεσαν να κατασκευαστούν καινούριες δομές λείζερ με πηγάδια τετραμερών, τουλάχιστον μέχρι τη στιγμή που ολοκληρώθηκε αυτή η εργασία. Έτσι δε μπορέσαμε να διαπιστώσουμε πειραματικά, ούτε μικρότερα εσωτερικά πεδία στις ενεργές περιοχές δομών λείζερ με Κ.Π. τετραμερών νιτριδίων, ούτε και να δοκιμαστεί η βελτιωμένη διαδικασία στο processing. Η πραγματοποίηση των παραπάνω, ίσως μας οδηγήσουν σε δομές λείζερ νιτριδίων, οι οποίες θα έχουν αποδεκτές τιμές έντασης κατωφλίου για δράση λείζερ και οι οποίες ίσως μας επιτρέψουν να κατασκευάσουμε λείζερ με τετραμερή κράματα νιτριδίων, που να διεγείρονται πλέον ηλεκτρικά.

#### **7.4 Βιβλιογραφία κεφαλαίου**

---

<sup>1</sup> T.Takeuchi et al., Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 36 (1997) L382

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

## Σύνοψη αποτελεσμάτων

### 8.1 Οπτικές μετρήσεις σε λεπτά φιλμ με τετραμερή νιτρίδια

Από μετρήσεις φωτοφωταύγειας και διαπερατότητας, διαπιστώσαμε ότι ο κύριος τρόπος οπτικής επανασύνδεσης στα τετραμερή κράμματα νιτρίδιων, είναι με επανασύνδεση στις άκρες των ζωνών. Το ενεργειακό χάσμα του κράματος InAlGaN μεταβάλλεται με τη σύστασή του σε In και Al, καλύπτοντας ένα εύρος ενεργειών μετάβασης από  $\sim 2.9$  eV έως  $\sim 4.25$  eV (290-430 nm). Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του υλικού αυτού είναι ο ασυνήθιστα μεγάλος συντελεστής μη γραμμικότητας του In, που εκτιμήθηκε στα 8.4 eV. Εξαιτίας αυτού, το ενεργειακό χάσμα του InAlGaN θα είναι άλλοτε μικρότερο και άλλοτε μεγαλύτερο απ' του GaN, ανάλογα με τη συγκέντρωση του In. Επιπλέον όλα τα δείγματα τετραμερών έδωσαν εκπομπή φωτός ακόμα και για θερμοκρασία δωματίου, πράγμα που υποδεικνύει την, τουλάχιστον, ικανοποιητική κρυσταλλική ποιότητα των δειγμάτων MBE και τη δυνατότητά του για χρήση σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.

### 8.2 Οπτικές μετρήσεις σε Κ.Π. τετραμερών νιτρίδιων

Οι δομές μας με κβαντικά πηγάδια InAlGaN/GaN, παρόλο που χαρακτηρίζονται από ένα μη μηδενικό πεδίο, έδειξαν πολύ καλύτερη συμπεριφορά από



αντίστοιχες δομές GaN/AlGaIn, τόσο στη μη εξάρτηση της θέσης του μεγίστου PL με την ισχύ διέγερσης της δέσμης, όσο και με τον μικρό χρόνο οπτικής επανασύνδεσης των φορέων μέσα στο κβαντικό πηγάδι (~150ps). Το πεδίο μέσα στο στρώμα του τετραμερούς υπολογίστηκε ότι είναι 0.265 MV/cm, το οποίο παρόλο που είναι αρκετά μεγάλο, είναι περίπου τέσσερις φορές μικρότερο απ'ότι σε ισοδύναμες δομές GaN/AlGaIn (~ 1.0 MV/cm). Το γεγονός, ότι παραμένει ακόμη αυτό το πεδίο μέσα στα στρώματα των πηγαδιών, οφείλεται στον όχι ιδανικό συνδυασμό συγκεντρώσεων Al και In, που είχαν τα τετραμερή μας.

### 8.3 Αποτελέσματα RIE με πλάσμα οξυγόνου

Οι δοκιμές που έγιναν για τη λείανση των τοιχωμάτων των pads φωτορητίνης με πλάσμα οξυγόνου, είχαν ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της τραχύτητας και την εξομάλυνση κάποιων ατελειών στα τοιχώματα της φωτορητίνης. Η τελευταία έδειξε να επηρεάζεται αρκετά από την κινητική ενέργεια των ιόντων του πλάσματος, οδηγώντας σε αυξημένη τραχύτητα, αν τα ιόντα γίνονταν πολύ κινητικά. Η τελική μας διεργασία, που έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα, όσον αφορά την τραχύτητα ήταν: 20 sccm O<sub>2</sub>, ισχύς RF 50 W και πίεση 50 mtorr. Μετά από 5' χρόνο χάραξης με την παραπάνω διεργασία, το στρώμα της ρητίνης έχει μειωθεί κατά ~ 300 nm.

### 8.4 Αποτελέσματα διερεύνησης λιθογραφίας

Ξεκινήσαμε τη διερεύνηση των παραμέτρων της λιθογραφίας, με σκοπό την εύρεση τέτοιων τιμών γι'αυτές, που να δίνουν στα τοιχώματα των pads φωτορητίνης, την ελάχιστη δυνατή τραχύτητα και όσο καλύτερη καθετότητα γίνεται. Οι δοκιμές μας έγιναν με φωτορητίνη AZ 5214, σε δύο διαφορετικούς ευθυγραμμιστές μασκών (MJB3 και MA6 της Karl Suss). Καλύτερα αποτελέσματα προέκυψαν για τον MA6, ο οποίος έχει πιο καινούρια σχεδίαση, ενώ με τους αυτοματισμούς του, παρέχει καλύτερη επαφή του δείγματος με τη φωτομάσκα και τονίζει τη σημασία του σωστού τρόπου έκθεσης. Το ενδιάμεσο βήμα του edge removal επίσης, μείωσε ως φαίνεται την ισχύ των ανεπιθύμητων για τη φωτολιθογραφία οπτικών φαινομένων (περίθλαση της δέσμης έκθεσης στα άκρα διαφανών-αδιαφανών

περιοχών της φωτομάσκας), δίνοντας επίσης καλύτερα αποτελέσματα. Μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει την αντοχή και το προφίλ των τοιχωμάτων των pads, είναι και το postbake. Έστω και η θέρμανση για λίγο χρόνο (5') σε μέτρια θερμοκρασία (85°C), βελτίωσε τη συμπεριφορά της φωτορητίνης ως μάσκα χάραξης σε πλάσμα με  $\text{BCl}_3$  και  $\text{Cl}_2$ . Η βελτίωση αυτή δεν ήταν όμως αρκετή, αφού ο ρυθμός χάραξης της ρητίνης παρέμενε μεγάλος. Με το διπλό στρώμα φωτορητίνης (λύση που υιοθετήσαμε τελικά), το πάχος του στρώματος της μάσκας χάραξης, αυξάνεται από 0.7 έως και 1.2  $\mu\text{m}$ , γεγονός που εξασφαλίζει τελικά την επαρκή προστασία του υλικού, ακόμα και για χρόνους χάραξης των 100-120'. Να σημειώσουμε τέλος ότι, η φωτορητίνη διατηρεί το προφίλ και την τραχύτητα των τοιχωμάτων της, για τιμή dc bias (για τα αέρια και τα υλικά που χρησιμοποιούμε και αυτόν τον εξοπλισμό)  $\sim -180$  Volts.

### 8.5 Αποτελέσματα ξηρής χάραξης νιτριδίων με RIE

Το κριτήριο επιλογής συγκεκριμένων παραμέτρων για τη χάραξη μέχρι τώρα, ήταν η περιορισμένη τραχύτητα και η καθετότητα των τοιχωμάτων των pads. Γνωρίζαμε όμως, ότι δεν μπορούμε να πάρουμε καλύτερα αποτελέσματα για τα pads στο δείγμα (κοιλότητα λείζερ), απ'τα αντίστοιχα pads φωτορητίνης πριν τη χάραξη. Έτσι, κρίναμε πάντα τα αποτελέσματα της αλλαγής κάποιας παραμέτρου, με το πόσο χειρότερα φαίνονταν τα τοιχώματα που σχηματίζονταν τελικά στον ημιαγωγό, από τα αντίστοιχα των αρχικών pads φωτορητίνης. Με αυτό το κριτήριο οδηγηθήκαμε, από τις παραμέτρους της αρχικής διεργασίας (20 sccm  $\text{BCl}_3$ , πίεση θαλάμου 15 mTorr και ισχύ 150 W) στην τελική (7 sccm  $\text{BCl}_3$ , 1sccm  $\text{Cl}_2$ , dc bias  $\sim -180$  Volts, πίεση  $\sim 10.15$  mTorr). Έτσι η τραχύτητα και η κλίση των τοιχωμάτων μετά τη χάραξη με την τελική μας διεργασία RIE, διατηρούσε στα τοιχώματα των pads την τραχύτητα και την κλίση των pads της μάσκας φωτορητίνης. Οι συνθήκες χάραξης δηλαδή, της τελικής διεργασίας RIE, δεν αύξανε την τραχύτητα στα τοιχώματα, ούτε άλλαζε την κλίση τους. Στην ουσία η κλίση των τελικών pads ακολουθούσε την κλίση της μάσκας, ενώ η τραχύτητα (αν η χάραξη είναι σχετικά ήπια, όπως είναι με τις δικές μας συνθήκες) δεν αλλάζει. Το dc bias αποδείχτηκε ότι ήταν μια παράμετρος κρίσιμη για το τελικό αποτέλεσμα. Είναι μια παράμετρος που αντικατοπτρίζει το πόσο ήπια είναι η χάραξη και αποδείχτηκε ότι ρυθμίζει το τελικό αποτέλεσμα στα δείγματα, μέσω της αποδόμησης που προκαλεί η χάραξη, με τις συγκεκριμένες παραμέτρους, στη μάσκα

φωτορητίνης. Η τελική μας διεργασία έχει ρυθμό χάραξης  $\sim 11$  nm/min (ανάλογα με το δείγμα μπορεί να φτάσει και τα 13 nm/min) και χαρακτηρίζεται “αργή”. Να σημειώσουμε τελειώνοντας ότι, τα αρχικά κριτήρια που θέσαμε στο κεφάλαιο 6 ικανοποιήθηκαν μόνο κατά ένα μέρος, αφού η τραχύτητα που παραμένει στα τοιχώματα ( $\sim 100$  nm), είναι αρκετά ενοχλητική. Όμως φαίνεται επίσης ότι, δεν ευθύνεται γι’ αυτό η ξηρή χάραξη του ημιαγωγού με πλάσμα, αλλά τα όρια που θέτει η φωτολιθογραφία.

## 8.6 Αποτελέσματα Οπτικής Άντλησης των δομών λείζερ

Τα δείγματα, τα οποία δοκιμάστηκαν σε πειράματα οπτικής άντλησης, χαραχτηκαν παράλληλα, στην ίδια δοκιμή χάραξης μέσα στο θάλαμο του RIE, ώστε να έχουμε όσο το δυνατόν ίδια αποτελέσματα στην τραχύτητα και προφίλ των τοιχωμάτων των ημιαγωγικών νησίδων, οι οποίες αποτελούν την οπτική κοιλότητα του λείζερ. Με αυτόν τον τρόπο θέλαμε να εξασφαλίσουμε, ότι οι απώλειες στα κάτοπτρα της κοιλότητας (στα τοιχώματα των νησίδων), είναι οι ίδιες για τα δείγματα με τετραμερή και το δείγμα με τη δομή αναφοράς. Τελικά, παρατηρήθηκε μια ελαφρώς μεγαλύτερη τραχύτητα για το δείγμα με τετραμερή που παρουσιάσαμε. Παρόλα αυτά, η δομή λείζερ με τετραμερή πηγάδια, έδειξε δράση λείζερ για μικρότερη οπτική ισχύ διέγερσης (χαμηλότερο κατώφλι δράσης λείζερ), γεγονός που δε μπορεί παρά να οφείλεται στο μειωμένο εσωτερικό πεδίο που τα χαρακτηρίζει. Η πολύ υψηλή τιμή του κατωφλίου της έντασης διέγερσης για δράση λείζερ, μπορεί να αποδοθεί, αφενός στη μη πλήρη αντιστάθμιση του εσωτερικού πεδίου και αφετέρου σε πιθανή αποδόμηση μέρους του ενεργού υλικού λόγω ξηρής χάραξης. Να σημειώσουμε ότι η τραχύτητα των κατόπτρων της οπτικής μας κοιλότητας ήταν συγκρίσιμη με το μήκος κύματος, της εκπεμπόμενης από το δείγμα, δέσμης, οπότε οι απώλειες στα κάτοπτρα ήταν πολύ μεγάλες.