
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

Vybrané transportní a optické vlastnosti nitridů

Selected transport and optical properties of nitrides

Bakalářská práce

Autor: **Tomáš Hubáček**
Vedoucí práce: prof. Ing. Eduard Hulicius, CSc.
FZÚ AV ČR, v.v.i.
Konzultant: Ing. Jiří Oswald, CSc.
FZÚ AV ČR, v.v.i.

V Liberci 9. 5. 2013

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování:

Rád bych poděkoval především prof. Ing. Eduardovi Huliciusovi, CSc. za ochotu a cenné připomínky, které mi při zpracování této bakalářské práce poskytl. Dále také patří poděkování Ing. Jiřímu Oswaldovi, CSc. a RNDr. Pavlovi Hubíkovi, CSc., u kterých jsem prováděl svoji experimentální část. Věnovali mi svůj čas, pomohli při měření a poskytli cenné rady.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá polovodiči třetí podskupiny periodické tabulky. Jedná se o nitridy galia, india a hliníku. Úvodní část je věnována fyzikálním a chemickým vlastnostem polovodičových nitridů. V další části jsou popsány používané aplikace těchto polovodičů a problematiky přípravy těchto nitridů. Poslední experimentální část je věnována měření fotoluminiscence, transmitance a elektrických transportních charakteristik nitridu galia. U elektrických charakteristik se jedná o rezistivitu, koncentraci a pohyblivost volných nosičů.

Klíčová slova

polovodičové nitridy, nitridové lasery, LED, fotoluminiscence, Hallův jev, rezistivita

Abstract

This bachelor thesis deals with a semiconductors of the third group of the periodic table. These semiconductors are nitride gallium, indium and aluminium. The first part is devoted to physical and chemical properties of semiconductor nitrides. There are described using applications of these semiconductors and problems of preparation these nitrides in the next part. The last experimental part is devoted to measurement photoluminiscence, transmittance and electrical transport characteristic of nitride gallium. Electical characteristic means measure resistivity, concentration and mobility of carriers.

Keywords

nitride semiconductors, nitride lasers, LED, photoluminiscence, Hall effect, resistivity

Obsah

Prohlášení	3
Abstrakt	5
Seznam obrázků	8
Seznam grafů.....	9
Seznam tabulek	10
Seznam zkratk	11
Úvod	12
1 Fyzikální a chemické vlastnosti nitridů.....	13
1.1 Krystalová struktura	13
1.2 Šířka zakázaného pásu.....	15
1.3 Chemická a tepelná stabilita nitridů	16
1.4 Sloučeniny polovodičových nitridů.....	16
2 Aplikace polovodičových nitridů	19
2.1 LED	19
2.2 Polovodičové nitridové lasery	21
2.3 Ultrafialové detektory.....	23
3 Příprava tenkých vrstev a struktur nitridů	24
3.1 MBE.....	25
3.2 HVPE.....	26
3.3 MOVPE	27
4 Luminiscence a transmise	30
4.1 Úvod	30
4.2 Schéma fotoluminiscenčního experimentu.....	31
4.3 Měření semiizolačního vzorku	31
4.4 Měření vodivého vzorku.....	33
4.5 Měření pomocí pevnolátkového laseru s delší vlnovou délkou	33

4.6	Měření fotoluminiscence v infračervené oblasti	35
4.7	Transmise.....	37
4.7.1	Schéma transmisního měření.....	38
4.7.2	Měření semiizolačního vzorku	38
4.7.3	Měření vodivého vzorku	40
5	Transportní měření	42
5.1	Příprava kontaktů.....	42
5.2	V-A charakteristika GaN-CN	43
5.3	Rezistivita GaN-CN.....	45
5.4	Pohyblivost a koncentrace volných nosičů GaN-CN	48
5.5	V-A charakteristika GaN-SI	53
5.6	Rezistivita GaN-SI.....	54
5.7	Pohyblivost a koncentrace volných nosičů GaN-SI	56
	Závěr.....	58
	Seznam použité literatury	60

Seznam obrázků

<i>Obr. 1: Fyzikální vlastnosti nitridů wurtzitového typu. Převzato z [2].</i>	13
<i>Obr. 2: Krystalová struktura wurtzit (a) a zinc blended (b).Převzato z [1].</i>	14
<i>Obr. 3: Velikost zakázaného pásu v závislosti na mřížkové konstantě pro nitridy, substráty běžně používané pro nitridy a další obvyklé polovodiče. Převzato z [1].</i>	15
<i>Obr. 4: Šířka zakázaného pásu versus mřížkový parametr pro všechny tři sloučeniny nitridů. Převzato z [1].</i>	17
<i>Obr. 5: Řez dvojitou epitaxní heterostrukturou GaN/(Ga,In)N pro elektroluminiscenční diody. Převzato z [2].</i>	20
<i>Obr. 6: Schematické uspořádání DVD přehrávače. Převzato z [4].</i>	22
<i>Obr. 7: Schematické uspořádání aparatury RAS na FZÚ AV ČR, v. v. i. Převzato z [8].</i>	28
<i>Obr. 8: Schéma aparatury pro měření fotoluminiscence, se kterou jsem pracoval na FZÚ. ..</i>	31
<i>Obr. 9: Schéma aparatury pro měření transmise, se kterou jsem pracoval na FZÚ.</i>	38
<i>Obr. 10: Schéma zapojení pro měření V-A charakteristiky.</i>	44
<i>Obr. 11: Schéma zapojení pro měření měrného odporu.</i>	45
<i>Obr. 12: Schéma zapojení pro měření Hallova jevu.</i>	49
<i>Obr. 13: Schéma zapojení pro měření rezistivity a Hallova jevu pro GaN-SI.</i>	55

Seznam grafů

<i>Graf 1: Závislost intenzity PL semiizolačního vzorku v relativních jednotkách na vlnové délce při RT, buzení $P = 100$ mW.</i>	32
<i>Graf 2: Závislost intenzity PL vodivého vzorku v relativních jednotkách na vlnové délce při RT, buzení $P = 100$ mW.</i>	33
<i>Graf 3: Závislost intenzity PL semiizolačního vzorku v relativních jednotkách na vlnové délce při RT, buzení $P = 150$ mW.</i>	34
<i>Graf 4: Závislost intenzity PL vodivého vzorku v relativních jednotkách na vlnové délce při RT, buzení $P = 150$ mW.</i>	35
<i>Graf 5: Závislost intenzity PL semiizolačního vzorku v relativních jednotkách na vlnové délce při R, buzení $P = 150$ mW.</i>	36
<i>Graf 6: Závislost intenzity PL vodivého vzorku v relativních jednotkách na vlnové délce při RT, buzení $P = 100$ mW.</i>	37
<i>Graf 7: Závislost transmise světla v relativních jednotkách na vlnové délce (po korekci) při teplotě 303 K.</i>	39
<i>Graf 8: Závislost transmise světla v relativních jednotkách na vlnové délce (po korekci) při teplotě 304 K.</i>	40
<i>Graf 9: V-A charakteristika pro vodivý vzorek GaN v logaritmickém měřítku.</i>	44
<i>Graf 10: Teplotní závislost rezistivity GaN-CN.</i>	48
<i>Graf 11: Teplotní závislost koncentrace volných nosičů GaN-CN.</i>	52
<i>Graf 12: Teplotní závislost pohyblivosti volných nosičů GaN-CN.</i>	53
<i>Graf 13: V-A charakteristika semiizolačního vzorku.</i>	54

Seznam tabulek

Tabulka 1: Vypočítané absorpční koeficienty pomocí Lambertova-Beerova zákona pro určité vlnové délky pro semiizolační vzorek.	40
Tabulka 2: Vypočítané absorpční koeficienty pomocí Lambertova-Beerova zákona pro určité vlnové délky pro vodivý vzorek.	41
Tabulka 3: Naměřená data pro výpočet rezistivity nežíhaného vzorku.	46
Tabulka 4: Naměřená data pro výpočet rezistivity žíhaného vzorku.	47
Tabulka 5: Naměřená data měření Hallova jevu pro nežíhaný vzorek GaN-CN.	50
Tabulka 6: Naměřená data měření Hallova jevu pro žíhaný vzorek GaN-CN.	51
Tabulka 7: Naměřená data pro výpočet rezistivity GaN-SI.	55
Tabulka 8: Naměřená data měření Hallova jevu pro GaN-SI.	56

Seznam zkratek

FZÚ	Fyzikální ústav Akademie věd ČR, v. v. i.
SI	semiisolator (semiizolační)
CN	conductive (vodivý)
WZ	wurtzit struktura
RT	route temperature (pokojová teplota)
LED	light emitting diode (světlo emitující dioda)
LD	laser diode
MOVPE	metalorganic vapor phase epitaxy (plynná epitaxe z organokovových sloučenin)
MBE	molecular beam epitaxy (epitaxní růst z molekulárních svazků)
VPE	vapor phase epitaxy (epitaxní růst z plynné fáze)
PL	photoluminiscence (fotoluminiscence)

Úvod

Nitridy galia, hliníku a india jsou velice důležitými polovodičovými materiály, které nalézají široké aplikační využití. Jedná se o přímé polovodiče, a proto mohou být použity k vyzařování i detekci intenzivního (modrého až ultrafialového) světla. Jsou téměř jedinými polovodiči, které vyzařují modré světlo. Díky tomu mohlo dojít konečně k sestavení bílých světlo emitujících diod.

Veliký rozvoj užití a výzkumu nitridů – sloučenin dusíku a prvků 3. podskupiny (GaN, InN, AlN) nastal v 80. letech minulého století. Výzkum je stále zaměřen zejména na oblast elektroniky a optoelektroniky. Tyto sloučeniny mají oproti jiným polovodičům (křemík, GaAs) některé specifické chemické, elektrické a optické vlastnosti, které jim dávají určité výhody do budoucna. Proto je těmto vlastnostem věnována jedna z kapitol.

Hlavním cílem mé práce je seznámit se s metodami měření fotoluminiscence, transmitance a dále elektrických a transportních charakteristik. Poté provést měření na vzorcích GaN a interpretovat výsledky s konzultanty. Další částí mého úkolu je seznámit se s metodami epitaxního růstu.

První kapitola je zaměřena na seznámení se s některými základními vlastnostmi polovodičových nitridů. Je zde popsána zejména nejdůležitější vlastnost polovodičů, a to šířka zakázaného pásu, která výrazně ovlivňuje využití těchto polovodičů.

Ve druhé kapitole jsou popsány nejdůležitější aplikace polovodičových nitridů. Jedná se zejména o světlo emitující diody (LED), polovodičové lasery (LD) nebo detektory.

Ve třetí kapitole je pozornost věnována přípravě monokrystalických tenkých vrstev a hledání vhodných podložek. Je zde popsán princip hlavních výzkumných (metoda epitaxního růstu z molekulárních svazků) a průmyslově využívaných (metoda plynné epitaxe z organokovových sloučenin) epitaxních technik současnosti.

Následuje experimentální část, v rámci které jsem se zúčastnil měření na Fyzikálním ústavu AV ČR, v. v. i. (FZÚ). Jednalo se o měření fotoluminiscence (PL) a transmitance, měření elektrických a transportních charakteristik dvou vzorků nitridu galitého, vodivého (GaN-CN) a semiizolačního (GaN-SI). Měření bylo prováděno na vzorcích vyrobených firmou AMONO v Polsku, protože ve FZÚ se nitridy galia nepřipravují.

V závěru práce jsou stručně shrnuty výsledky provedených zkoumání a měření. Pokusil jsem se o vyhodnocení naměřených dat a diskuzi výsledků.

1 Fyzikální a chemické vlastnosti nitridů

Nitridy jsou tvrdé, chemicky a tepelně stabilní polovodičové materiály. Hlavně se jedná o nitridy hliníku a galia, protože jak bude uvedeno dále v této kapitole, nitrid india má nejhorší mechanické vlastnosti z těchto nitridů. Stabilita nitridů je dána silnou vazbou mezi dusíkem a atomem třetí podskupiny. Charakteristické parametry pro všechny tři nitridy jsou uvedeny na *Obr. 1*.

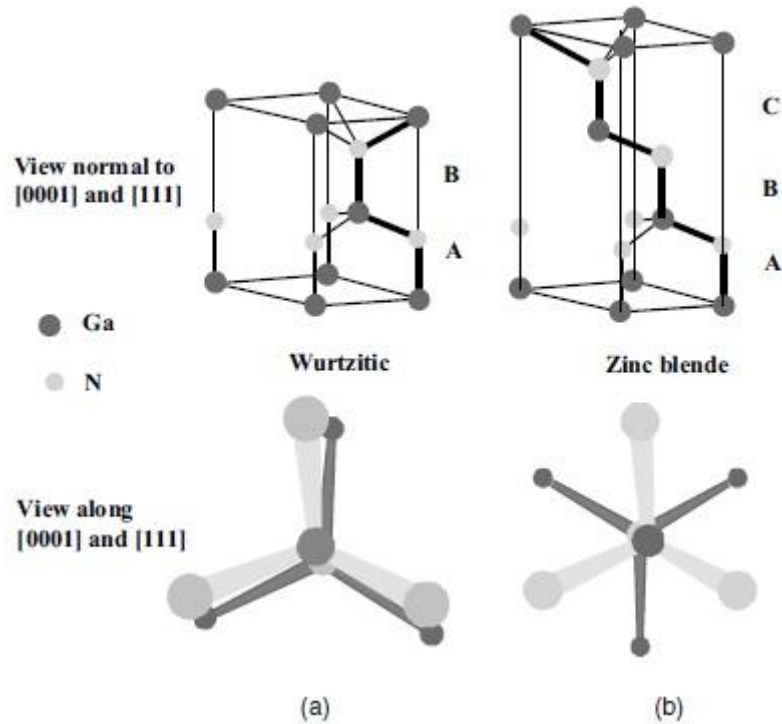
Parametr	AlN	GaN	InN
Hustota (298,15 K) [g.cm ⁻³]	3,255	6,81	6,88
Teplota tání [K]	3273	>1973	1373
Mřížkové parametry			
strukturní typ sfalerit, <i>a</i> [nm]	<i>a</i> = 0,433	<i>a</i> = 0,452	<i>a</i> = 0,498
strukturní typ wurtzit, <i>a, c</i> [nm]	<i>a</i> = 0,3112, <i>c</i> = 0,4982	<i>a</i> = 0,3189, <i>c</i> = 0,5185	<i>a</i> = 0,3548, <i>c</i> = 0,5760
Koeficienty teplotní roztažnosti (300 K),			
$\Delta a/a$ [K ⁻¹]	4,2 · 10 ⁻⁶	5,59 · 10 ⁻⁶	4,0 · 10 ⁻⁶
$\Delta c/c$ [K ⁻¹]	5,3 · 10 ⁻⁶	3,17 · 10 ⁻⁶	3,0 · 10 ⁻⁶
Tepelná vodivost (300 K) [W.cm ⁻¹ .K ⁻¹]	0,3	1,3	
Zakázaný pás energie (300 K) [eV]	6,2	3,39	1,89
Teplotní koeficient [eV.K ⁻¹]		-6,0 · 10 ⁻⁴	-1,8 · 10 ⁻⁴
Elektrická vodivost (300 K) [Ω ⁻¹ .cm ⁻¹]	10 ⁻¹¹ –10 ⁻¹³ (nedotovaný monokrystal)	6–12 (nedotovaná monokrystalická vrstva)	2–3 · 10 ² (nedotovaný práškový vzorek)
Elektronová pohyblivost (300 K), [cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]		≤440 (nedotovaná monokrystalická vrstva)	20–250 (nedotovaný práškový vzorek)
Index lomu (300 K)	2,15	2,33 (1,22 μm) 2,67 (0,36 μm)	2,56 (1 μm) 2,93 (0,82 μm) 3,12 (0,66 μm)
Permitivita, ε(0)	9,14	10,4 (E c) 9,5 (E ⊥ c)	
ε(∞)	4,84	5,8 (E c) 5,35 (E ⊥ c)	9,3 (silně dotovaná tenká vrstva)

Obr. 1: Fyzikální vlastnosti nitridů wurtzitového typu. Převzato z [2].

1.1 Krystalová struktura

Znalost krystalové struktury (uspořádání atomů) v pevné látce je velice důležitá, protože rozdílné struktury zásadně ovlivňují vlastnosti materiálu. Nitridy 3. podskupiny mohou mít strukturu wurtzitu (WZ), sfaleritovou nebo „rock salt“. Nejvíce termodynamicky stabilní struktura je wurtzit struktura, a proto nitridy za pokojové teploty mají právě tuto strukturu. V připravených tenkých vrstvách GaN a InN se obvykle vyskytuje sfaleritová struktura. Pro nitrid hliníku nebyla detekována stabilní sfaleritová struktura. Struktura rock salt je u všech nitridů velice nestabilní a lze ji připravit pouze za velmi vysokého tlaku [1].

Sfaleritová struktura má kubickou soustavu, která zahrnuje čtyři atomy prvku III-skupiny a čtyři atomy dusíku. Pozice atomů je identická jako u diamantové krystalové struktury. WZ má hexagonální soustavu, která obsahuje šest atomů III-skupiny a šest atomů dusíku. WZ a sfaleritová struktura mají některé společné rysy. U obou soustav je každý atom III-skupiny obklopen čtyřmi atomy dusíku a naopak.

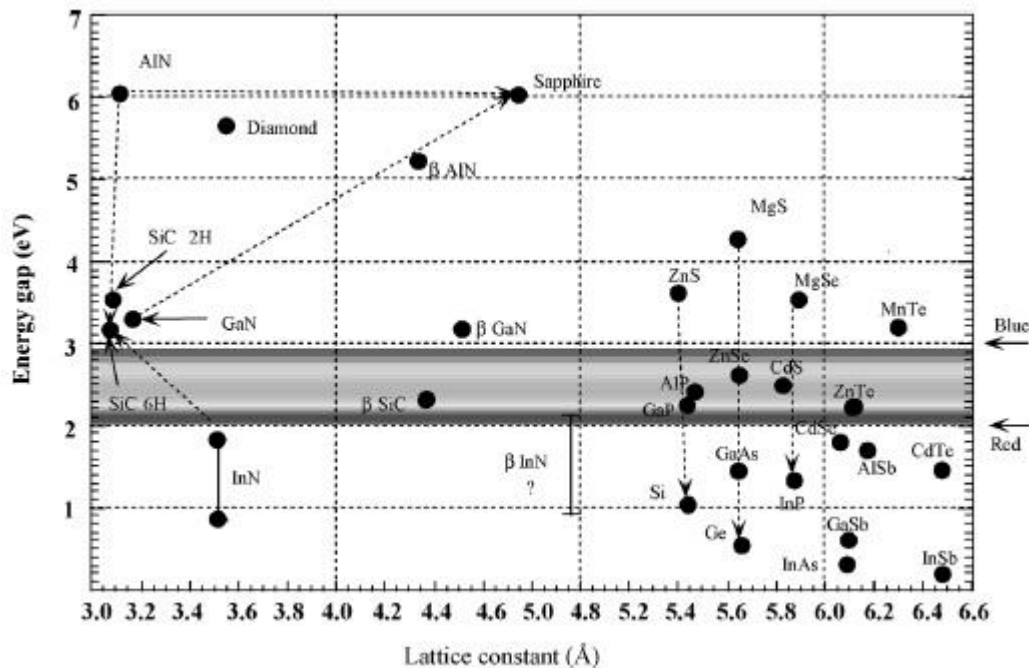


Obr. 2: Krystalová struktura wurtzit (a) a zinc blended (b).Převzato z [1].

Ve WZ struktuře klesá vazebná energie mezi atomy (a tím i stabilita materiálu) v pořadí: AlN, GaN a InN. (2,88eV; 2,2 eV a 1,93 eV) [1]. WZ struktura je také energeticky výhodnější pro všechny tři nitridy v porovnání se sfaleritovou strukturou. Pro popis WZ a sfaleritové struktury se používají tři parametry. Jedná se o mřížkový parametr a , který je v základní rovině, dále pak o parametr c , který je ve svislém směru a vnitřní parametr u . Ten je definován jako délka vazby mezi kationtem a aniontem.

1.2 Šířka zakázaného pásu

Zakázaný pás je interval energií, ve kterém nejsou žádné energetické hladiny. Leží mezi valenčním pásem a vodivostním pásem. Podle šířky zakázaného pásu můžeme rozdělit pevné látky na vodiče, polovodiče a izolanty. Vodiče nemají zakázaný pás, respektive valenční a vodivostní pás se překrývají. Naopak izolanty mají šířku zakázaného pásu velikou a prakticky nedochází k přechodu elektronů z valenčního do vodivostního pásu.



Obr. 3: Velikost zakázaného pásu v závislosti na mřížkové konstantě pro nitridy, substráty běžně používané pro nitridy a další obvyklé polovodiče. Převzato z [1].

Nitridy galia, hliníku a india mají šířku zakázaného pásma v rozsahu 0,6–6 eV. Tím mohou být použity do optických zařízení, které jsou aktivní v oblasti od infračervené po ultrafialovou. Porovnání šířky zakázaného pásma nitridů s jinými běžně používanými polovodiči je na Obr. 3. Nitrid hliníku má dokonce větší hodnotu šířky zakázaného pásu než diamant (je brán jako izolant) a je stále považován za polovodič.

Šířka zakázaného pásu také závisí na tlaku. Tato závislost je vyjádřena vztahem:

$$E_g = E_g(0) + g * P + d * P^2 \quad (1.1)$$

kde $E_g(0)$ je šířka zakázaného pásu polovodiče za normálního tlaku, g a d jsou tlakové koeficienty a P je tlak působící na polovodič. Je patrné, že se zvyšujícím se tlakem bude větší šířka zakázaného pásu [1].

1.3 Chemická a tepelná stabilita nitridů

Jak už bylo řečeno výše, polovodičové nitridy jsou velice chemicky a tepelně stabilní. Například jsou velice odolné vůči chemickému leptání. Mohou být používány a pracovat v agresivních prostředích. Nitrid galitý je nerozpustný ve vodě, kyselinách a zásadách za pokojové teploty. Pokud reaguje s hydroxidem sodným, vytvoří se na povrchu vrstva hydroxidu galného (GaOH) a ta zabraňuje dalšímu leptání hydroxidem. Naopak je rozpustný v horkém zásaditém roztoku. Nitrid hliníku je v porovnání s GaN ještě více odolný vůči chemickému leptání [1].

Nitridy se působením tepla rozkládají na elementární prvek (Al, Ga nebo In) a plynný dusík. Tato tepelná stabilita úzce souvisí s vazebnou energií v krystalové struktuře, a proto stabilita klesá a rozkladný tlak dusíku roste v řadě AlN, GaN a nakonec InN (viz. 1.1). Za normálního tlaku se nitrid galitý rozkládá při 1040 °C a nejméně stabilní nitrid india se rozkládá při 878 °C [2].

Pevnost vazby u polovodičových nitridů je vysoká v porovnání s běžně používanými polovodiči (např. GaAs). Vazebná energie nitridu galitého činí 9,12 eV na jednu molekulu. U GaAs má vazebná energie hodnotu 6,5 eV na jeden atomový pár [1].

Nitridy mají vysokou teplotu tání. Její vysoká hodnota je dána právě velmi silnou vazbou mezi dusíkem a Ga (popř. In, Al). Hodnoty teplot tání jsou uvedeny na *Obr. 1*.

Podle níže uvedené chemické reakce 1.2 lze vypočítat standardní slučovací entalpii pro nitrid galitý. Ta má hodnotu $\Delta H_{298K} = -26,4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Stejně reakce lze vypsát pro zbylé dva nitridy. Pro nitrid hliníku je standardní slučovací entalpie rovna $\Delta H_{298K} = -64 \text{ kcal mol}^{-1}$ a pro nitrid india $\Delta H_{298K} = -4,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ [1].

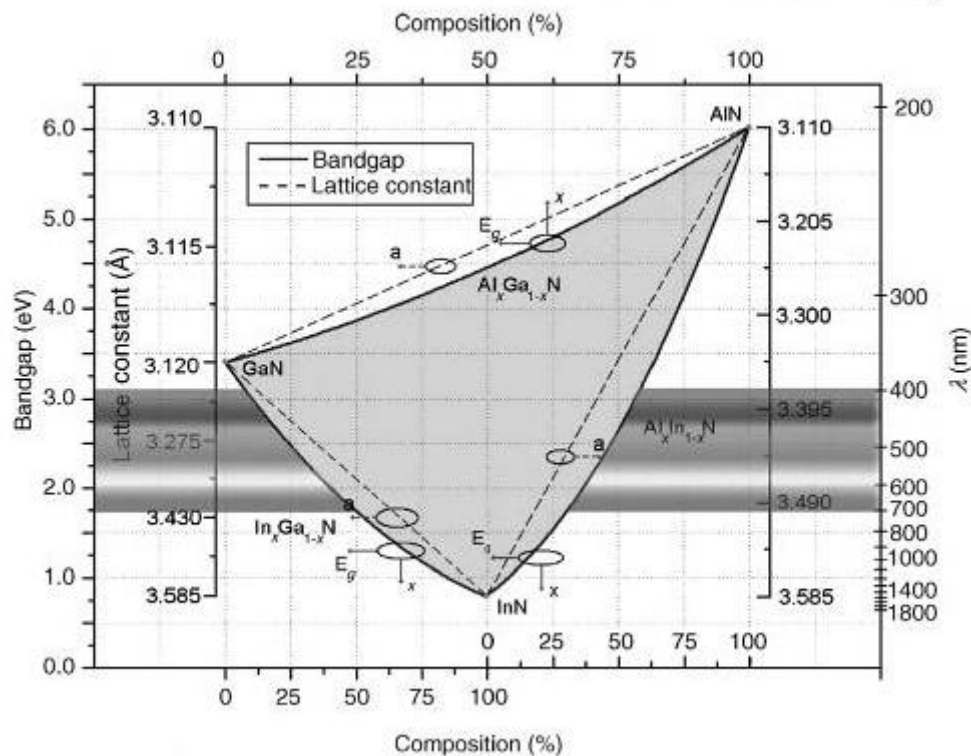


1.4 Sloučeniny polovodičových nitridů

Mezi důležité vlastnosti polovodičových nitridů patří vytváření ternárních a kvaternárních sloučenin. Například aplikační využití InN je víceméně omezeno pouze na jeho sloučeniny s GaN nebo AlN. Důvodem je malá šířka zakázaného pásu InN a některé horší tepelné vlastnosti. Kombinací různých množství jednotlivých nitridů lze dosáhnout mnoha sloučenin s různou šířkou zakázaného pásu. Ty se poté využívají v optoelektronických zařízeních ve viditelné i přilehlých oblastech. Na složení jednotlivých sloučenin záleží také další vlastnosti, jako je například efektivní množství elektronů a děr.

Nitrid hliníku je schopen vytvářet sloučeninu s nitridem galitým (AlGaN), která může vyzařovat záření od zelené barvy až po ultrafialové záření. Další ternární sloučenina InGaN se také využívá v optických zařízeních, jako jsou LED nebo lasery a je schopna vyzařovat jako u sloučeniny AlGaN v oblasti UV, fialové, modré a zelené. Růst vrstev sloučeniny InGaN je poměrně složitý, protože při růstu je potřeba vysoký tlak par dusíku a navázání velkého atomu india s malým atomem dusíku je také poměrně obtížné. I přes tyto obtíže se sloučenina komerčně využívá v modrých a zelených LED, a to díky vysoké účinnosti [1].

Zajímavé vlastnosti má kvaternární sloučenina AlInGaN vytvořená na vrstvě GaN. Atom hliníku je menší než atom galia a atom india je podstatně větší než oba dva. Proto přidáním hliníku a india dojde ke kompenzaci napětí na rozhraní AlInGaN a GaN. Důsledkem této kompenzace napětí má tato sloučenina mnohem větší plošnou elektronovou hustotu. Její hodnota dosahuje až $35 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [3]. Sloučenina se využívá u zdrojů nebo detektorů světla ve viditelné oblasti. Důležité je najít optimální teplotu, při které roste vrstva AlInGaN, protože sloučeniny na bázi hliníku potřebují vyšší růstovou teplotu a sloučeniny na bázi india naopak potřebují nižší růstovou teplotu.



Obr. 4: Šířka zakázaného pásu versus mřížkový parametr pro všechny tři sloučeniny nitridů. Převzato z [1].

Z *Obr. 4* lze vyčíst hodnoty šířky zakázaného pásu všech tří ternárních sloučenin při jejich různém složení (levý sloupec). Dále je možné vyčíst hodnoty vlnových délek emitovaného světla (pravý sloupec). Je zde také vidět, že sloučenina AlInN, ve které je 50 % AlN a InN, emituje světlo ve viditelné oblasti. Pokud získáme sloučeninu s větším zastoupením nitridu hliníku, bude emitované světlo v UV oblasti. Naopak do infračervené oblasti se dostaneme, pokud sloučenina bude obsahovat mnohem více nitridu india.

2 Aplikace polovodičových nitridů

Všechny polovodičové nitridy třetí podskupiny a jejich ternární a kvaternární sloučeniny jsou přímé polovodiče¹. Díky tomu se tyto sloučeniny využívají v emisních nekoherentních i koherentních optoelektronických součástkách. Světlo emitující diody (LED) jsou velice zajímavým zdrojem nekoherentního světla. Jejich výhodou spočívá ve stálosti a jasnosti emitujícího světla. Proto našly uplatnění například v displejích, ale také pouze jako samotný zdroj světla (pouliční osvětlení, automobilová světla). Mezi další významnou aplikaci, o které bude dále zmínka, patří polovodičové laserové diody (LD), které našly uplatnění od optických komunikačních systémů až po přehrávače kompaktních disků. Další perspektivní oblastí je mikrovlnná technika. Tranzistory řízené elektrickým polem nacházejí uplatnění ve výkonové elektronice, při teplotách vyšších než 400 °C a v nepříznivých prostředích (chemicky agresivní prostředí).

2.1 LED

LED jsou zařízení s p-n přechodem konstruované z přímých polovodičů. Konvertují elektrickou energii na elektromagnetické záření (viditelné světlo). Využívají spontánní emise. Prvně vyrobené diody vyzařovaly pouze červenou barvu. Později byly vyrobeny oranžové a žluté diody. Světelný tok těchto prvních diod byl velice slabý 1 mlm (v posledních letech měly diody světelný tok kolem 300 lm). S příchodem polovodičových nitridů začaly být dostupné modré a zelené diody. V roce 1971 byla připravena první luminiscenční dioda LED na bázi nitridu galitého. Vývoj pokračoval a následně byly vyvinuty diody s p-n přechodem. V roce 1993 začaly být průmyslově vyráběny modré luminiscenční diody na bázi InGaN. Další luminiscenční diody na bázi GaN měly účinnost 2,75 % [2].

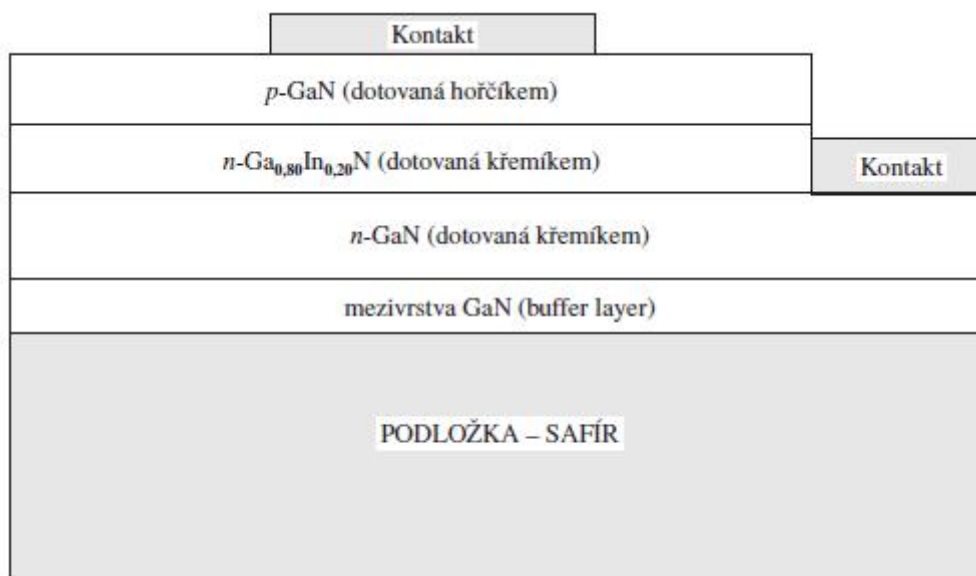
Použití LED je v dnešní době rozmanité. Používají se v elektronických displejích, veřejném osvětlení, zdrojích bílého světla atd. Mají delší životnost a menší spotřebu energie než normální zdroje světla (použitím LED se sníží spotřeba energie až na jednu desetinu v porovnání s běžným pouličním osvětlením). Bylo spočítáno, že využitím LED se v roce 2002 ušetřilo 10 TW energie. V tomto roce se předpokládalo, že ušetřená energie může vzrůst v dalších letech až na hodnotu 35 TW za jeden rok [4]. Světelná účinnost záření bílé LED lampy byla asi 30 lm/W² (pro srovnání světelná účinnost záření běžně používané lampy je

¹ maximum valenčního a minimum vodivostního pásu energií mají stejnou souřadnici vlnového vektoru k

² dnes už jsou LED se světelnou účinností 100 lm/W

pouze 10 lm/W). LED jsou tedy třikrát účinnější. Životnost těchto diod je až 100 000 hodin. Vydrží tedy více než 10 let, výměna není tak častá, a proto jsou LED šetrnější pro životní prostředí [5].

LED, která by vyzařovala bílé světlo, nelze sestavit. Pokud chceme získat bílé světlo nebo i určitou barvu z viditelného spektra, je možnost zkombinovat více diod. Protože v případě bílého světla jde o červenou, zelenou a modrou barvu, staly se bílé emitující diody dostupné až poté, co byly připraveny modré LED z polovodičových nitridů. Druhou možností, jak získat bílé světlo, je použít luminofor³.



Obr. 5: Řez dvojitou epitaxní heterostrukturou GaN/(Ga,In)N pro elektroluminiscenční diody. Převzato z [2].

Diody se nejčastěji vyrábějí na safírových podložkách. Na Obr. 5 je ukázka dvojitě heterostruktury s emitující vrstvou GaInN. Maximum vyzařovaného světla této LED bylo na vlnové délce 440 nm. Struktura byla připravena metodou MOVPE. Jako další podložky pro výrobu LED se dají použít například křemík nebo karbid křemíku [2].

Seznam základních aplikací LED na bázi polovodičových nitridů:

- semaforey
- pouliční osvětlení, osvětlení v budovách
- světla u dopravních prostředků
- dekorativní světla (upoutávače, bannery, atd.)
- kapesní svítilny

³ luminofor zachycuje energii a poté jí vyzařuje ve formě viditelného světla

- dálkové ovladače pro domácí spotřebiče
- velkoplošné obrazovky (LED, OLED televizory)
- doplňky k počítačům (optické myši, osvětlení klávesnice)
- zdroj světla ve vláknové optice

Jedna z modifikací LED jsou diody na bázi organických nebo polymerních materiálů (OLED⁴ a PLED⁵). Tato zařízení jsou pro dnešní dobu dostatečně účinná a snadná pro výrobu. Při výrobě jde v podstatě o to, že organický materiál je po určitých dávkách nanášen na skleněný substrát. Výhodou nanášení organických látek oproti nanášení anorganických látek je to, že organické látky mají lepší schopnost depozice. Každá příprava komerčně využitelných zařízení má i svoje nevýhody. Tady se jedná o působení vody a kyslíku na připravené tenké vrstvy. Tímto působením dochází k degradaci organických vrstev. Celkově lze říci, že OLED mají velice špatnou chemickou stabilitu a velice dobře podléhají degradaci UV zářením. Pokud by se v budoucnu vyřešily tyto hlavní nedostatky, tak by se zejména OLED jevily jako lepší zařízení pro osvětlení, než jsou bílé LED na bázi nitridů [4].

2.2 Polovodičové nitridové lasery

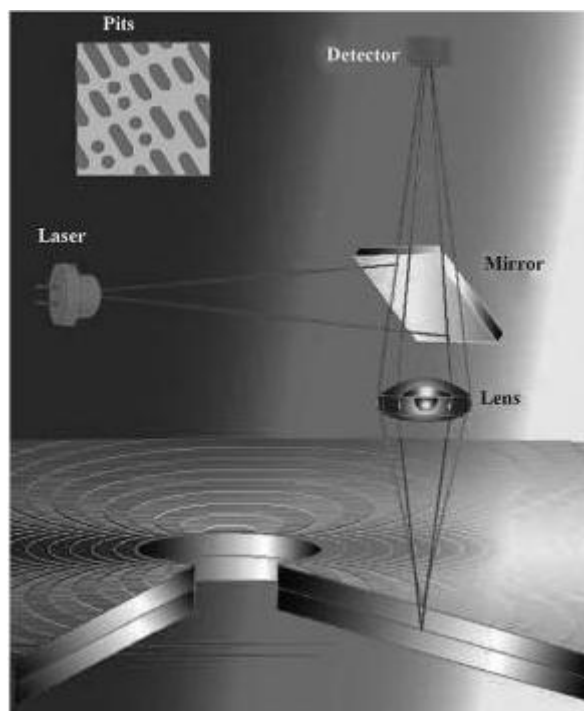
Polovodičové lasery obecně pracují ve velice širokém rozsahu vlnových délek (nejčastěji 0,3–11 μm). Nitridové lasery pracují v nejkratších vlnových délkách tohoto rozsahu (modrá až ultrafialová oblast). Protože pracují na kratších vlnových délkách než ostatní lasery (např. červené), které byly vyrobeny dříve, zvýšily nitridové lasery informační kapacitu kompaktních disků (CD). Podle předpokladů mělo dojít ke čtyřnásobnému zvýšení kapacity (dvojnásobně kratší vlnová délka).

CD přehrávače jsou založeny na infračervených GaAs laserech. DVD⁶ je novější a lepší verze kompaktních disků. Použitím dvouvrstvého DVD může být zvýšena kapacita z 1 GB na 17 GB v jednom kompaktním disku. Použitím nitridových modrých laserů InGaN (405 nm) místo červených laserů pro čtení a zapisování se zvýšila informační kapacita až na 50 GB pro dvouvrstvé zapisování (dnes používané Blu-ray disky) [4].

⁴ Organic light emitting diode

⁵ Polymeric light emitting diode

⁶ Digital versatile disk



Obr. 6: Schematické uspořádání DVD přehrávače. Převzato z [4].

Informace v kompaktních discích jsou reprezentovány pomocí mikroskopických „prohlubní“ vytvořených na povrchu disku. Schéma takových prohlubní je vidět na *Obr. 6* v levém horním rohu. Čtení dat probíhá pomocí laserového svazku, který je fokusován na povrch disku. Odtud se odráží a vstupuje do detektoru, kde je převeden do záznamu nul a jedniček. Celé schéma je vidět na *Obr. 6*.

Polovodičové nitridové lasery pracující v blízké ultrafialové oblasti (kolem 370 nm) našly uplatnění nejen v elektronice, ale také v medicíně (genové značkování), chemické analýze nebo ve strojírenství (laserové mikroobrábění). Byly vyrobeny kontinuální lasery pracující za pokojové teploty blízko 370 nm na bázi GaN kvantových teček a AlInGaN kvantových teček. Polovodičové lasery pracující v UV oblasti (od 350 nm do 280 nm) nejsou doposud vyvinuty a tato oblast není zcela prozkoumána. Má však veliký potenciál, který zatím nebyl využit [4].

Nitridové lasery jsou díky spektrální čistotě a efektivnosti vhodnými kandidáty na světelné zdroje do velikých televizí a projektorů, ale i do tzv. piko-projektorů⁷. Pro vysoce výkonné projektory jsou vhodné modré nitridové lasery z toho důvodu, že mají vysokou výstupní energii a dlouhou životnost [6].

⁷ malé promítací zařízení určené především do mobilních telefonů, tabletů, notebooků a dalších malých zařízení

2.3 Ultrafialové detektory

V kapitole 1.2 je uvedeno, že sloučeniny nitridů s prvky 3. podskupiny mají šířku zakázaného pásu v rozsahu 0,6–6 eV. Proto jsou tyto nitridy vhodné pro velké množství detektorů v širokém rozsahu spektra, ultrafialové spektrum nevyjímaje. Před příchodem polovodičů se širokým zakázaným pásem byly detektory založeny pouze na fotonásobičích, které sice dokážou zesílit i velice slabý signál (i jednotlivé fotony), ale jsou méně kompaktní a dražší než polovodičové čipy.

Ultrafialové detektory se rozdělují na fotodetektory a teplotní detektory. Energie fotonu absorbovaného v oblasti P-N přechodu ve fotodetektoru vyvolá vznik volného elektronu a díry. Tento proces vede k vytvoření elektrického proudu. Na základě velikosti proudu určíme množství detekovaných fotonů. Jestliže jsou tyto detektory vhodně nastaveny, mohou detekovat pouze určité vlnové délky.

Detektory založené na polovodičích s úzkou šířkou zakázaného pásu (např. Si detektory) jsou citlivé na viditelné světlo i na část infračerveného spektra. Nitridové detektory naopak nejsou citlivé na viditelné světlo, ale jsou citlivé hlavně na oblast UV. Všechny detektory nejlépe detekují fotony, které mají téměř stejnou energii, jako je šířka zakázaného pásu daného polovodiče. Pokud má foton větší energii, tak se část energie přemění například na kmity krystalové mřížky (ohřeje daný vzorek). Z tohoto důvodu Si detektory nejsou příliš vhodné na detekci UV záření. Používaly se proto různé filtry, které absorbovaly záření s kratší vlnovou délkou. Tím ale byla detekce komplikovaná a poměrně drahá. A právě nitridové detektory tyto problémy pomohly vyřešit. Přesto jsou stále nejvíce komerčně využívané křemíkové UV detektory (popřípadě GaAs).

UV detektory našly uplatnění také například ve vojenském průmyslu. Jsou schopny na základě velmi slabého signálu UV záření, které emituje oblak kolem letící rakety, varovat před vystřelenou nepřátelskou střelou. Mezi další aplikace patří biologické a chemické senzory. Jde například o detektory množství ozónu, zjišťování znečištění vzduchu a mnoho biologických detektorů. Velice užitečné jsou detektory plamene. Nejen, že se používají v protipožárních systémech, ale také se používají pro kontrolu procesu ve spalovacích motorech. Detektory jsou také využívány ve velmi rozvíjejícím se oboru fotovoltaiky [4].

3 Příprava tenkých vrstev a struktur nitridů

Pro aplikační využití polovodičových nitridů v elektronice (viz. kapitola 2) je potřeba připravit jejich tenké monokrystalické vrstvy a heterostrukтуры. Tloušťka těchto vrstev se pohybuje v řádech desítek nanometrů. Poté vrstvením tenkých monokrystalických vrstev vhodné tloušťky, typu vodivosti a šířky zakázaného pásu, získáváme struktury s požadovanými elektrickými a optickými vlastnostmi.

Na začátku výroby je potřeba najít vhodné monokrystalické podložky. U těchto nitridů je problém s nedostatkem vhodných substrátů (podložek), které jsou strukturně a tepelně kompatibilní s připravovanými vrstvami. Pěstování tenkých vrstev probíhá výhradně na podložkách odlišného chemického složení s rozdílným mřížkovým parametrem a koeficientem teplotní roztažnosti (heteroepitaxe). Růstu monokrystalických vrstev na substrátech, které jsou ze stejného materiálu jako vrchní vrstva (homoepitaxe), brání vysoký tlak par dusíku potřebný na vytvoření AlN, GaN a InN a nízká rozpustnost dusíku v roztaveném kovu za přijatelného tlaku a teplotě. Nejčastěji se používá jako podložka safír (Al_2O_3). Důvodem je dostupnost safíru v požadované čistotě, krystalické kvalitě, hexagonální symetrii a teplotní stabilitě (přibližně 1000 °C). Abychom odstranili mřížkové nepřizpůsobení a rozdílné koeficienty teplotní roztažnosti mezi podložkou (safír) a tenkou vrstvou daného nitridu, vkládá se mezivrstva polykrystalického nitridu galitého nebo nitridu hliníku. Použití těchto mezivrstev značně zvyšuje elektrické a optické vlastnosti vrchní funkční epitaxní struktury .

Jak už bylo napsáno výše, nejčastější podložka pro růst tenkých vrstev nitridů je safír. Tenké vrstvy nitridů už byly také vypěstovány na podložkách, jako jsou SiC, ZnO, MgAl_2O_4 , Si, GaAs, MgO, NaCl, W a TiO_2 [1].

Existují dva hlavní technologické postupy přípravy vrstevnatých struktur nitridů. První je epitaxní⁸ růst z molekulárních svazků (MBE – molecular beam epitaxy). Další je epitaxní růst z plynné fáze (VPE – vapor phase epitaxy). U tohoto epitaxního růstu z plynné fáze záleží na výchozích látkách (prekurzorech). Podle toho můžeme VPE rozdělit na hydridovou metodu (HVPE), která používá jako výchozí látky plynné chloridy prvků třetí podskupiny a jako zdroj dusíku používá amoniak. Dnes nejčastěji používaná je metoda plynné epitaxe z organokovových sloučenin (MOVPE – metalorganic vapor phase epitaxy). Jak už z názvu vyplývá, zdrojem jsou organokovové sloučeniny (methyl nebo ethyl či vyšší uhlovodíková skupina navázaná na kov). Zdrojem dusíku je jako u metody HVPE amoniak. Metoda HVPE

⁸ epitaxe = orientovaný růst monokrystalických tenkých vrstev na monokrystalické podložce

se hlavně používá k přípravě tenkých vrstev a metoda MOVPE k přípravě ultratenkých vrstev a struktur používaných v optoelektronických zařízeních (LED, lasery) [1].

Nitrid galitý vypěstovaný na GaAs má nejčastěji sfaleritovou strukturu. Důvodem je to, že gallium arsenid má stejnou strukturu. Růst tenkých monokrystalických vrstev na tomto polovodiči probíhá obvykle metodou MBE, protože pracuje při nižších teplotách, než je tomu u epitaxního růstu z plynné fáze. Samotná příprava substrátu probíhá také metodou MBE a probíhá typicky při teplotách okolo 600 °C [1].

Křemík se dá také využít jako podložka pro růst vrstev nitridů. Jeho hlavní výhodou je, že je levnější než další vhodné substráty (GaAs, ZnO). Je také tepelně stabilnější než jiné substráty, ale vrstvy GaN a AlN vypěstované na křemíkovém substrátu mají více defektů. Karbid křemíku má stejnou krystalovou strukturu (wurtzit) jako nitrid galitý. Proto lze na tomto substrátu vypěstovat vrstvu s touto strukturou. Nevýhodou SiC je jeho vysoká cena, nestálá kvalita růstu vrstev a nepříliš dobré povrchové vlastnosti.

3.1 MBE

Epitaxe z molekulárních svazků je metoda, při které rostou ve vakuu tenké vrstvy na zahřátém substrátu z molekulárního svazku. Používá se pro přípravu vícevrstvých struktur polovodičů, kde každá vrstva je velmi tenká (i jedna atomární vrstva) a má odlišné vlastnosti. Pro získání molekulárního svazku je potřeba zahřívát daný chemický prvek v píčkách (efuzní cela) za vysokého vakua. Vypařené atomy poté vystupují ve svazcích a dopadají na monokrystalickou podložku (substrát). Pro získání vrstev odlišného složení lze jednotlivé svazky přerušovat clonami a tím určit složení a vlastnosti právě vznikající vrstvy [7].

Tato metoda má velkou výhodu v kontrole tloušťky vypěstované vrstvy. Růst je dostatečně pomalý na to, aby bylo možno kontrolovat velmi přesně tloušťku a vytvářet vrstvy o tloušťce jedné atomární vrstvy. Rychlost růstu je asi 1 μm za hodinu nebo lze také rychlost udat v růstu jedné monovrstvy za vteřinu (MLs⁻¹). Pro sledování průběhu růstu vrstvy se používá RHEED⁹ metoda. Ta je založena na difrakci rychlých elektronů (5–100 keV) na několika prvních atomárních vrstvách a dává informace o monokrystaličnosti, orientaci a hladkosti rostoucí vrstvy. Elektrony dopadají na monokrystalickou vrstvu obvykle pod úhlem menší než 3°. Difraktované elektrony dopadají na stínítko, kde vytvoří obraz

⁹ RHEED = Reflection High-Energy Electron Diffraction

(difraktogram). Sledováním časových změn intenzit bodů na difraktogramu lze určit nejen tloušťku, ale i složení a kvalitu vytvářené vrstvy [1].

Pro růst nitridů metodou MBE se používají jako zdroj molekulárního svazku čisté látky Ga, In a Al. Pokud chceme zajistit, aby vypěstovaná polovodičová vrstva byla typu n nebo p, tak se při růstu používají ještě dopanty. Pro typ n se používá křemík a pro typ p hořčík. Nevýhoda je, že dusík je jeden z nejméně reaktivních plynů a je potřeba vysoké energie na jeho disociaci. Proto se používá upravená metoda MBE pro růst nitridů. Růst probíhá v plazmovém prostředí za sníženého tlaku. Plazma zajistí rozpadnutí molekul N_2 a jednotlivé atomy pak snadno reagují s molekulárním svazkem kovu vycházejícího z efuzní cely.

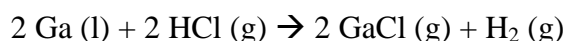
Při růstu jakékoli vrstvy metodou MBE probíhají procesy jako je adsorpce, desorpce, povrchová difúze, inkorporace (začlenění) a dekompozice (rozpad). Pokud atomy nebo molekuly překonají energetickou bariéru a přichytí se na povrchu substrátu, potom jde o adsorpci. Opakem je desorpce, kdy atomy opustí povrch substrátu. Při povrchové difúzi přichycené atomy nebo molekuly na povrchu substrátu „hledají“ místo, ve kterém budou mít nejnižší energii. Při inkorporaci se atomy začleňují do substrátu. Mohou se například začlenit do vakancí¹⁰ substrátu. Při dekompozici atomy v povrchové vrstvě krystalové mřížce opustí povrch rozpadem vazeb. Kvalita růstu tenkých vrstev také záleží na dalších podmínkách, jako je rychlost atomů přicházejících na povrch podložky a teplota substrátu [1].

3.2 HVPE

Princip této metody je založen na reakci plynného chloridu (např. GaCl, AlCl), který je generován přímo ve zdrojové části reaktoru s plynným dusíkem (zdrojem je plynný amoniak). Jako u metody MBE můžeme ovlivnit typ vypěstované polovodičové vrstvy. Pro typ p se zavádí v průběhu procesu hořčík a pro n-typ se použije silan (SiH_4). Touto metodou lze získat vysoce kvalitní heterostrukтуры s relativně malou koncentrací defektů. Při procesu velice záleží na pozici substrátu v reaktoru, rychlosti toku plynu v reaktoru a také na teplotě substrátu. Jednou z hlavních nevýhod této metody je rychlost růstu vrstev. Ta může dosáhnout až $100 \mu m h^{-1}$, a proto je velice obtížné regulovat tloušťku vrstvy a dosahovat slabých vrstev srovnatelných s vrstvami připravených metodou MBE [1].

¹⁰ Atom (například dusíku) chybí v krystalové mřížce

Pro růst nitridu galitého se používají jako prekurzory chlorid galný (chlorovodík prochází přes roztavený kov gallia v křemenné trubici) a amoniak. GaCl je v parní fázi transportován pomocí inertního plynu do depoziční zóny. Tlak uvnitř reaktoru je obvykle atmosférický. Reaktor je vyroben z vysoce čistého křemene. Aby vypěstované vrstvy byly vysoce kvalitní, je potřeba zajistit, aby všechny plyny uvnitř reaktoru (i sám reaktor) byly velice čisté a bez kontaminantů. Reaktor je rozdělen na jednotlivé zóny a každá z nich má odlišnou teplotu (rozdíl až 300 °C). Tyto odlišné teploty zajišťují optimální podmínky růstu vrstev. Chemický zápis růstu vrstev z nitridu galitého lze zapsat jako tato dvojice chemických rovnic:



Samozřejmě reakce neprobíhají pouze podle uvedených chemických rovnic, ale dochází také k vytváření jiných nežádoucích sloučenin, které zhoršují účinek této metody. Také prekurzory mohou být jiné než právě uvedený GaCl. Vždy se ale jedná o chloridy (např. GaCl₃, Ga(C₂H₅)₂Cl) [1].

3.3 MOVPE

Tato metoda plynné epitaxe z organokovových sloučenin MOVPE (popř. MOCVD¹¹) dává prakticky stejné výsledky jako metoda MBE. Epitaxe z molekulárních svazků vyžaduje vysoké vakuum (viz. 3.1), obtížně se doplňují prekurzory, do aparatury se vejde jen malá plocha substrátů, a proto není vhodná pro masovou výrobu. Naproti tomu metoda plynné epitaxe z organokovových sloučenin umožňuje růst na mnohem větší ploše, s lepší homogenitou a prekurzory lze doplňovat kontinuálně. Tím je schopna dávat vyšší výrobní výkon a lze ji průmyslově využít. Používá se pro pěstování heterostruktur (kvantové tečky, kvantové jámy) použitelných v aplikacích jako jsou LED, lasery, tranzistory a detektory. Při této metodě je potřeba mít organokovové sloučeniny extrémní čistoty, a proto byl vývoj MOVPE závislý na dostupnosti těchto materiálů.

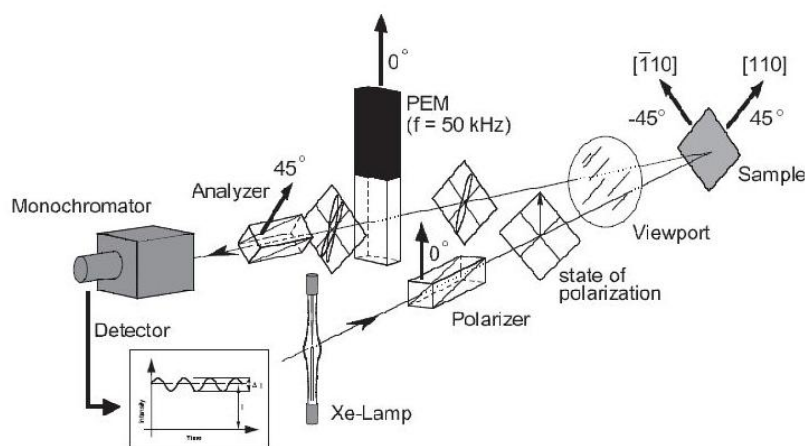
Pro přípravu tenkých vrstev nebo heterostruktur se používají atomy prvků, které jsou tepelným rozkladem molekul uvolněné ze zdrojových sloučenin (prekurzorů). Jedná se hlavně o organokovy a hydridy (např. Ga(CH₃)₃, AsH₃). Princip technologie MOVPE je podobný

¹¹ MOCVD = Metal – Organic Chemical Vapor Deposition

jako u metody MBE. Polovodičový substrát je zahříván a je umístěn nikoli ve vakuu, ale v reaktoru, kterým protéká směs plynů. Obvykle jde o dokonale čistý vodík H_2 , který má čistotu lepší než 1 ppb (1 molekula nečistoty na 10^9 molekul vodíku). Někdy se také používá dusík N_2 nebo směs obou plynů. Rotací substrátu lze docílit homogenního nanesení vrstvy. Molekuly prekurzorů jsou přimíchány do nosného plynu. Způsob přimíchání záleží na tom, zda je prekurzor plyn, kapalina nebo pevná látka. Plynné prekurzory jsou uchovávány v tlakových lahvích. Kapalné nebo plynné prekurzory se nacházejí v nerezových lahvích (tzv. probublávačky). Kapalným prekurzorem potom probublává nosný plyn, který se nasatí parami prekurzoru a transportuje je do reaktoru respektive do směšovací komory. Důležité je, aby stěny reaktoru byly chladnější než zahřátý substrát (HVPE technika nepotřebuje stěny reaktoru chladit). Tím se minimalizuje nanesení vrstvy na stěny a vyčerpání prekurzorů [8].

Po proběhnutí všech reakcí putují všechny plyny přes plynotěsnou rotační vývěvu do likvidační komory, ve které jsou zplodiny z reaktoru a nerozložené reaktanty převedeny na stabilní nízkotoxické látky. Je snaha najít jiná uspořádání reaktorů pro metodu MOVPE tak, aby reakce mohly probíhat za nižších teplot. Tím by docházelo ke zmenšení ztrát dusíku způsobených desorpcí z vytvořených vrstev.

Hlavní výhodou této metody je růst epitaxních vrstev bez technologie s vysokým vakuem. Příprava je tudíž levnější. Z důvodu, že při růstu není třeba vysokého vakua, plyne ale hlavní nevýhoda této metody. Pro diagnostiku epitaxního povrchu při růstu nelze použít vysokovakuové techniky odrazu elektronů. Musela se vyvinout nová optická metoda RAS (Reflectance Anisotropy Spectroscopy). Ta využívá různé povrchové odrazivosti polarizovaného světla v kolmých krystalografických směrech. Vyvinutím této optické metody se usnadnila kontrola a řízení přípravy polovodičových struktur [8].



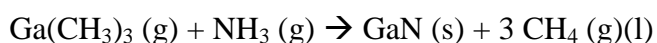
Obr. 7: Schematické uspořádání aparatury RAS na FZÚ AV ČR, v. v. i. Převzato z [8].

Signál RAS je citlivý na úroveň dotace polovodičových vrstev a desorpci oxidů při ohřevu substrátů. Je také citlivý na růst nanostruktur s kvantovými tečkami. Určit velmi přesně skutečnou tloušťku monovrstev lze z oscilací signálu, které odpovídají vzniku jednotlivých monovrstev.

Rychlost depozice¹² vrstev polovodičových nitridů metodou MOVPE závisí na mnoha faktorech, a to na průtokové rychlosti plynné fáze reaktorem (ale i počátečním složení plynné fáze), geometrii reakčního prostoru a celkovém tlaku v reaktoru. Teplota podložky také výrazně ovlivňuje rychlost depozice. Jako u metody MBE probíhají při depozici procesy, jako jsou např. adsorpce, desorpce a další povrchové chemické procesy (viz. 3.1). Tyto procesy také výrazně ovlivňují rychlost růstu vrstev a jejich kvalitu [2].

Ideální prekurzory by měly být odolné vůči vodě a kyslíku, netoxické a neměly by být vznětlivé. Pro pěstování vrstev polovodičových nitridů se jako prekurzory nejčastěji používají trialkyly (trimethylgallium – TMG, triethylgallium – TEG, triethylhliník – TMA a trimethylindium – TMI). Dusíkové prekurzory jsou obvykle amoniak nebo hydrazin (N₂H₄). Vypěstované vrstvy s nejlepší kvalitou jsou vytvořeny z uvedených prekurzorů s amoniakem. Použitím hydrazinu lze snížit teplotu substrátů, ale jeho nevýhodou je, že je toxický, nestabilní a ne tak čistý jako amoniak. Teplota substrátu bývá obvykle kolem 550 °C pro růst vrstev InN a okolo 1000 °C pro vrstvy GaN a AlN [1].

Příprava vrstev nitridu galitého lze zjednodušeně zapsat pomocí chemické reakce:



¹² depozice = nanosení materiálu na podložku

4 Luminiscence a transmise

4.1 Úvod

Pojmem luminiscence rozumíme samovolné záření pevných nebo kapalných látek. Látka má přebytek elektromagnetického (světelného) záření než je rovnovážné tepelné záření, které je popsáno pomocí Planckova vyzařovacího zákona¹³. Proto je luminiscence považována za nerovnovážné záření. Látky se musí dodat energie, která se přemění na světelné luminiscenční záření. Tato energie se nazývá excitační nebo budící energie. Podle způsobu dodání budící energie se rozdělují luminiscenční děje. První způsob dodání energie je pomocí světla a nazývá se fotoluminiscence (PL). Další možnosti mohou být elektroluminiscence, chemiluminiscence, bioluminiscence a další.

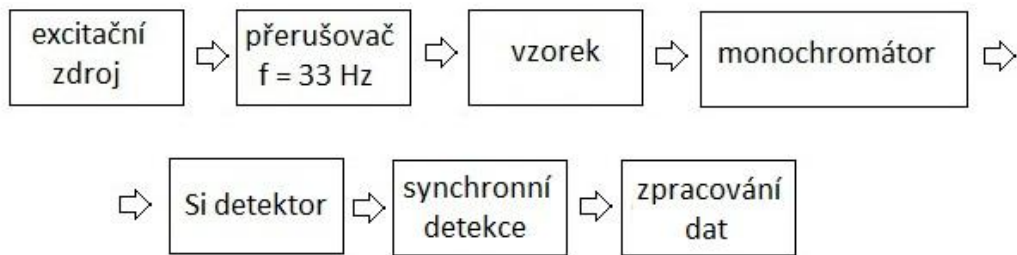
Abychom mohli považovat elektromagnetické záření látek za luminiscenci, musí ještě platit podmínka, že záření by mělo mít dobu dohasínání podstatně delší než je perioda světelných oscilací (10^{-14} – 10^{-15} s). Toto druhé kritérium odlišuje luminiscenci od jiných typů tzv. sekundárních záření. Sekundární záření vzniká důsledkem velmi rychlé interakce fotonu s hmotou a prakticky zde nedochází k výměně energie. To je velký rozdíl oproti luminiscenci. Při luminiscenci dochází k výměně energie a díky ní elektron z valenčního pásu přeskočí do vodivostního pásu. Jelikož excitační energie není dodávána souvisle, excitovaný elektron se vrátí zpátky do valenčního pásu a vyžáří energii v podobě fotonu. To je důvod toho, že po přerušení dodávané excitační energie dohasíná luminiscence ještě po určitou dobu. Tuto dobu jsme dnes schopni měřit v řádech stovek femtosekund.

Podle doby dohasínání můžeme luminiscenci rozdělit na dvě kategorie: fluorescence a fosforescence. Při dlouhodobé emisi světla po ukončení přísunu excitační energie se jedná o fosforescenci. Pokud luminiscence u látek zmizí poměrně rychle po přerušení buzení, mluvíme o fluorescenci.

Existují dva základní typy luminiscence pevných látek: intrinsická a extrinsická. Jestliže máme ideálně čistou pevnou látku s neporušenou krystalickou mřížkou, tak luminiscenci nazýváme intrinsickou. Naopak luminiscenci na poruchách mřížky nebo příměsích nazýváme extrinsickou [9].

¹³ Vyjadřuje závislost intenzity záření absolutně černého tělesa na frekvenci, respektive na vlnové délce záření.

4.2 Schéma fotoluminiscenčního experimentu



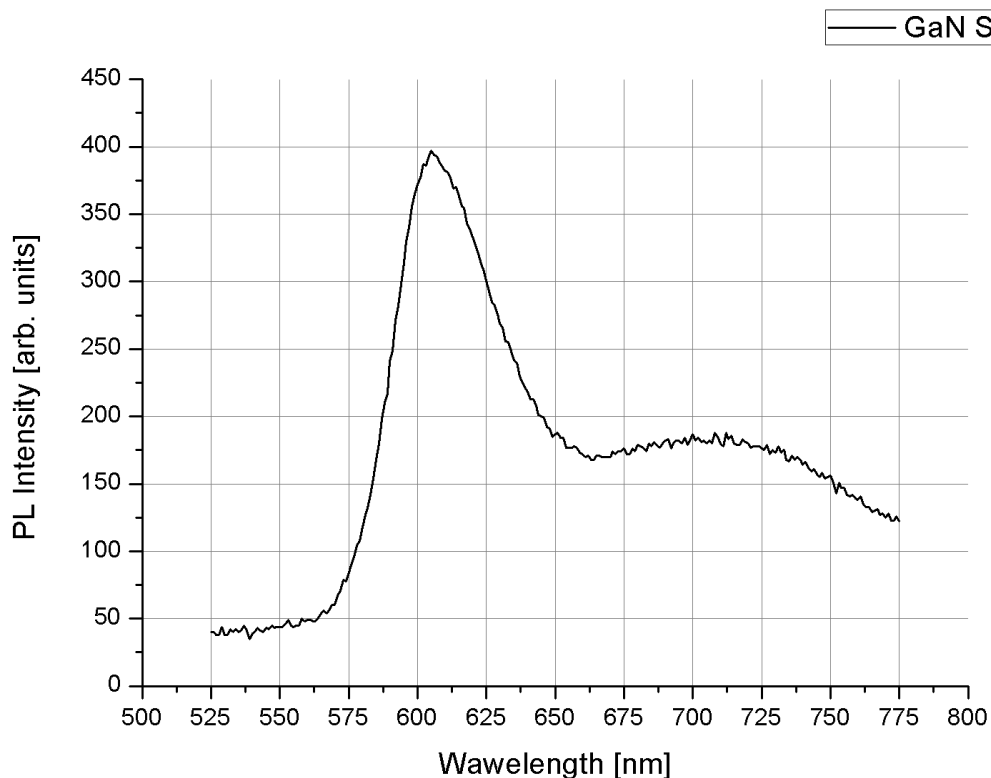
Obr. 8: Schéma aparatury pro měření fotoluminiscence, se kterou jsem pracoval na FZÚ.

Použité přístroje: zdroj pro buzení laseru Diametral P230R51D
nitridový polovodičový laser LD405a, 120mW, $\lambda = 405 \text{ nm}$
monochromátor SDL1, 2 mřížky (600 vrypů na 1 mm)
detektor Si pro obor UV od 400 nm do 950 nm
synchronní detektor PAR 2505

Záření z excitačního zdroje (nitridový polovodičový laser) dopadalo přes přerušovač na vzorek pod úhlem 45° . Vyzářené elektromagnetické záření bylo fokusováno jednou čočkou do vstupu monochromátoru. Vzorek byl upevněn na křemíkové podložce. Křemík je nepřímý polovodič, a proto vyzařuje velice málo světla. Tím nedochází ke zkreslení výsledků.

4.3 Měření semiizolačního vzorku

PL semiizolačního vzorku jsem měřil od 525 nm do 775 nm. Citlivost byla nastavena na 1 mV. Dále bylo nastaveno patnáct měření v bodě.



Graf 1: Závislost intenzity PL semiizolačního vzorku v relativních jednotkách na vlnové délce při RT, buzení $P = 100 \text{ mW}$.

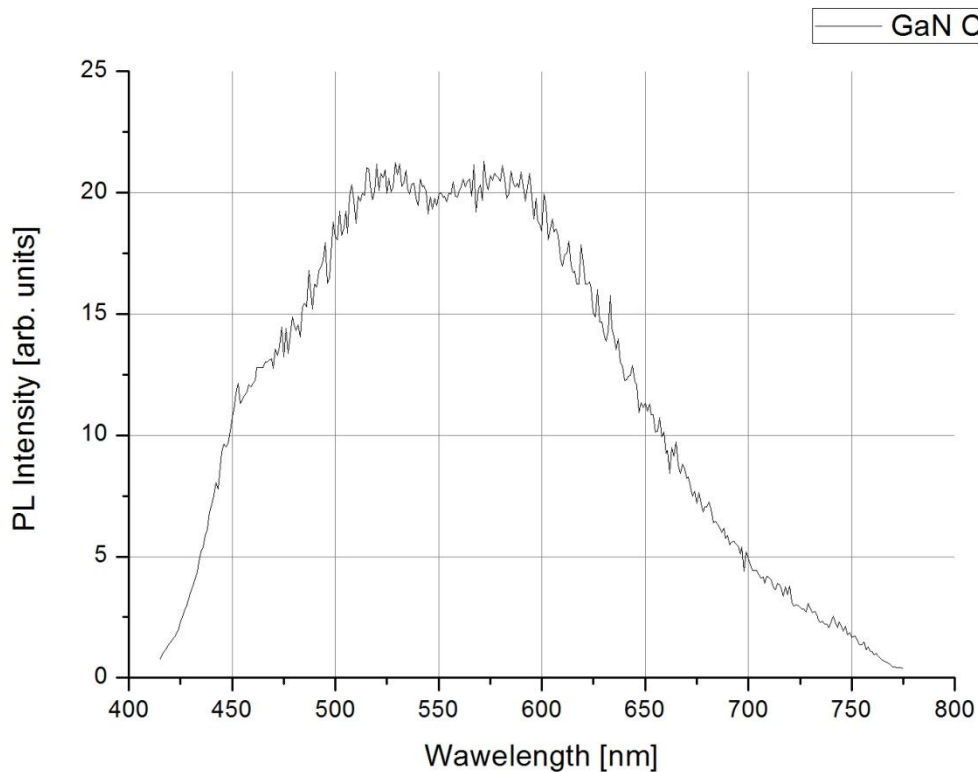
Hodnoty vynesené na *Graf 1* jsou výstupem přímo ze synchronního detektoru. Nebylo potřeba je korigovat měřením bez vzorku, protože leží daleko od vlnové délky laseru (405 nm). Z *Graf 1* je patrné, že největší intenzita záření byla mezi 600 nm a 610 nm. To odpovídá červené barvě. Další mírný nárůst je vidět kolem 710 nm. Pravděpodobně se jedná o příměsi, které v této oblasti svítí.

Tato příměs může být hořčík, protože nitrid galitý dopovaný hořčíkem vyzařuje luminiscenci mezi 1,7 až 1,8 eV (asi 729–689 nm). A právě v této oblasti je vidět na grafu mírná luminiscence.

Na druhou stranu fotoluminiscence v oblasti 1,5–2,2 eV (827–564 nm) může být způsobena dalšími příměsemi, jako jsou Cu, Ag, Au, Sr, Ba, Li, K, Na, Zr, Fe, Co a některé další. Všechny tyto prvky jsou tam zastoupeny jako akceptory. Jedná se o prvky, které mají méně valenčních elektronů než trojmocné galium a jsou umístěny těsně nad valenčním pásem [10].

4.4 Měření vodivého vzorku

PL vodivého vzorku jsem měřil od 415 nm do 775 nm. Citlivost byla nastavena jako v předchozím případě na 1 mV. Také nastavení počtu měření v bodě byl stejný (15 měření v bodě).



Graf 2: Závislost intenzity PL vodivého vzorku v relativních jednotkách na vlnové délce při RT, buzení $P = 100 \text{ mW}$.

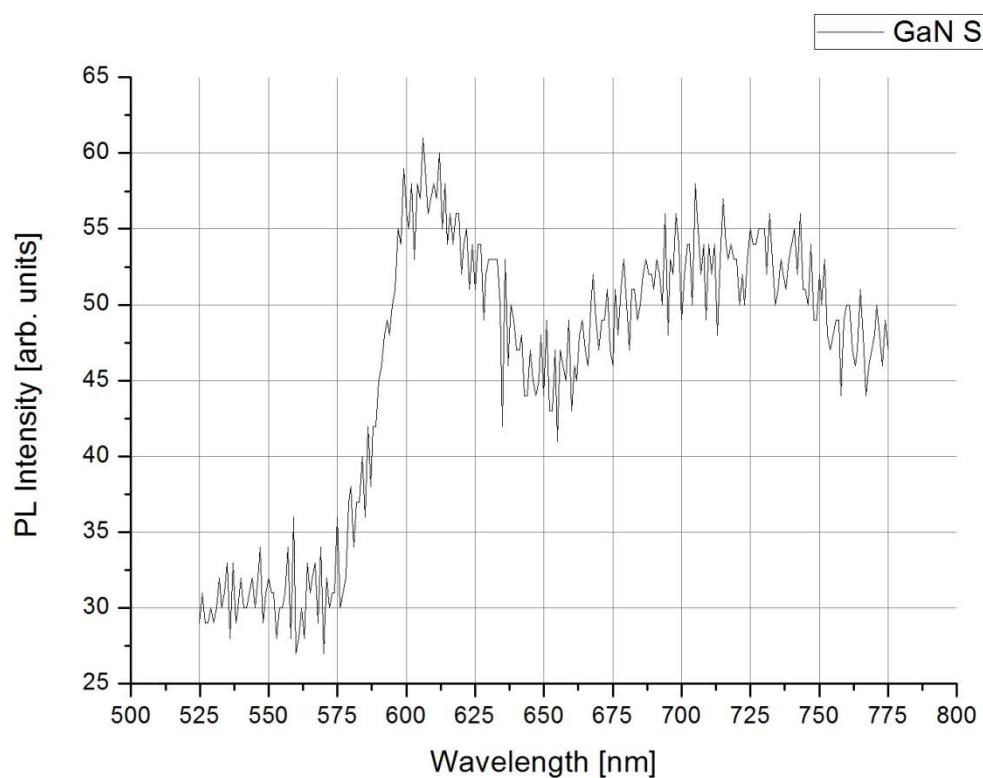
Rozsah měření byl blízko vlnové délce laseru (405 nm), a proto bylo potřeba výstupní hodnoty korigovat hodnotami samotného laseru. Pro měření samotného laseru bylo použito mnohem přesnější měření (50 měření v bodě). Graf 2 je už po korekci. Z tohoto grafu je vidět, že vodivý vzorek vyzařoval téměř přes celé viditelné spektrum (bílé světlo).

4.5 Měření pomocí pevnolátkového laseru s delší vlnovou délkou

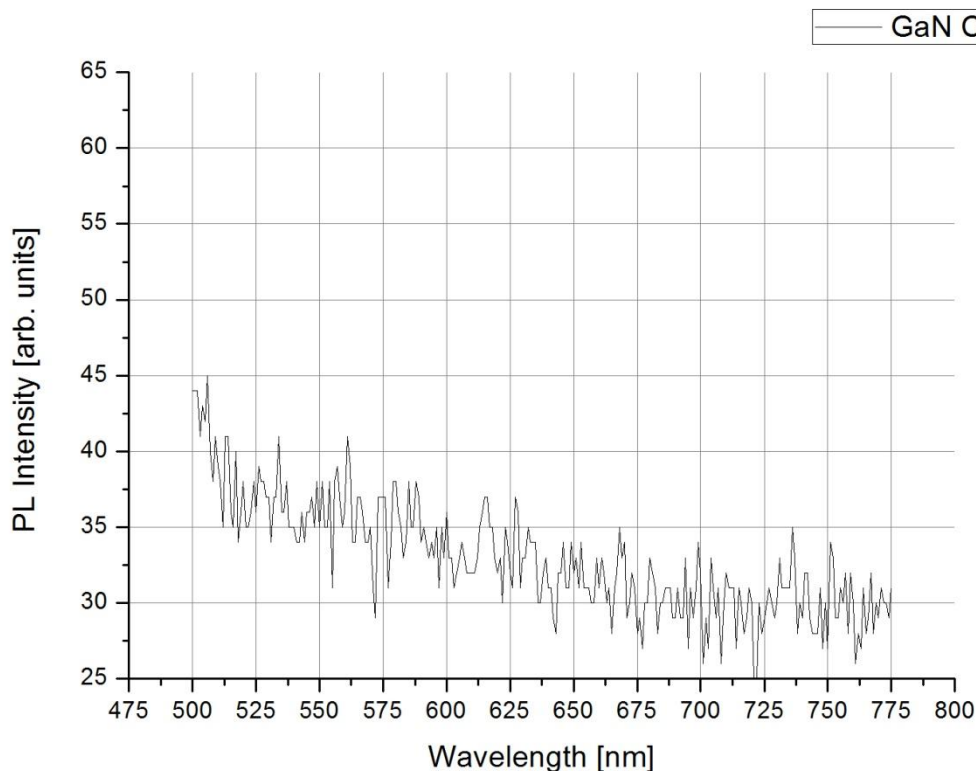
Použité přístroje: zdroj pro buzení laseru SUWTECH LDC-1500
pevnolátkový laser DPBL-9050, 150 mW, $\lambda=470 \text{ nm}$
monochromátor SDL1, 2 mřížky (600 vrypů na 1 mm)
detektor Si pro obor UV od 400 nm do 950 nm

synchronní detektor PAR 2505

Aparatura je téměř stejná jako při měření fotoluminiscence s laserem LD 405a. Na rozdíl od předchozí aparatury nebylo potřeba použít fokusační čočku, protože laser DPBL-9050 je koherentní.



Graf 3: Závislost intenzity PL semiizolačního vzorku v relativních jednotkách na vlnové délce při RT, buzení $P = 150 \text{ mW}$.



Graf 4: Závislost intenzity PL vodivého vzorku v relativních jednotkách na vlnové délce při RT, buzení $P = 150 \text{ mW}$.

Oba dva grafy (Graf 3 a Graf 4) jsou zatíženy velkým šumem. I přes tento šum je u semiizolačního vzorku nepatrná shoda s předchozí fotoluminiscencí (buzení laserem s kratší λ). Je zde také vidět mírné maximum u 600 nanometrech a také kolem 700 nanometrech. Je pravděpodobné, že ve vzorku není spojitě centrum luminiscence, ale pouze bodové. Může se jednat o hloubkovou příměs uprostřed zakázaného pásma.

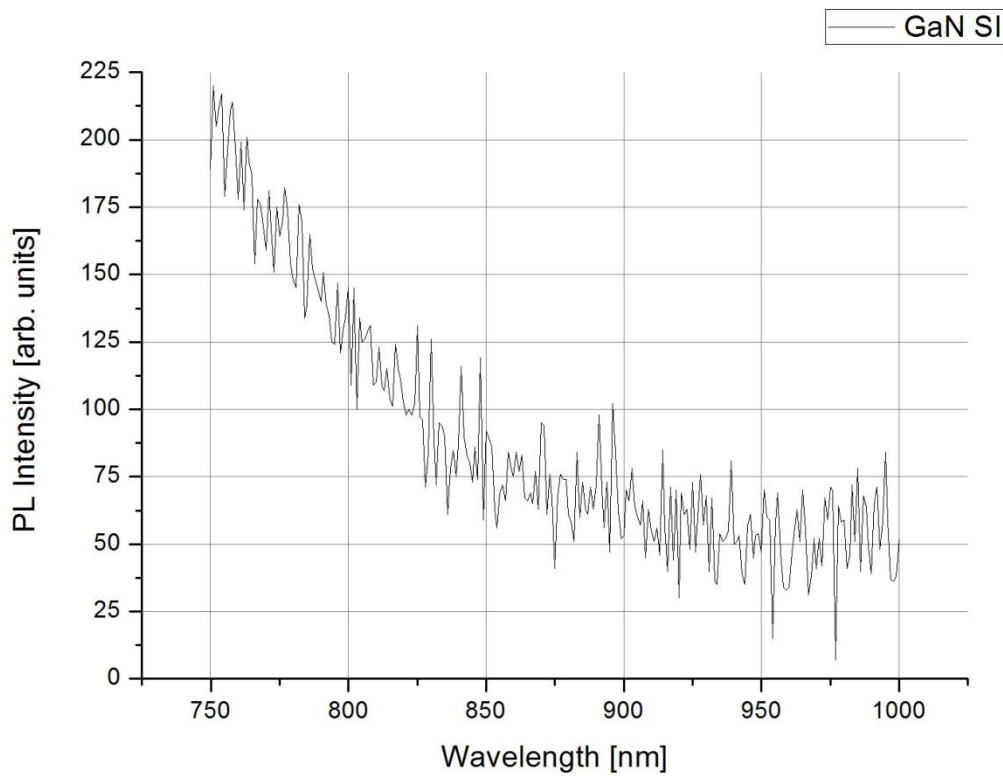
Z Graf 4 nelze téměř nic vyčíst, protože výsledky jsou zatíženy velkým šumem. Buzení laserem s vyšší vlnovou délkou při RT nám nic výrazného nepřineslo.

4.6 Měření fotoluminiscence v infračervené oblasti

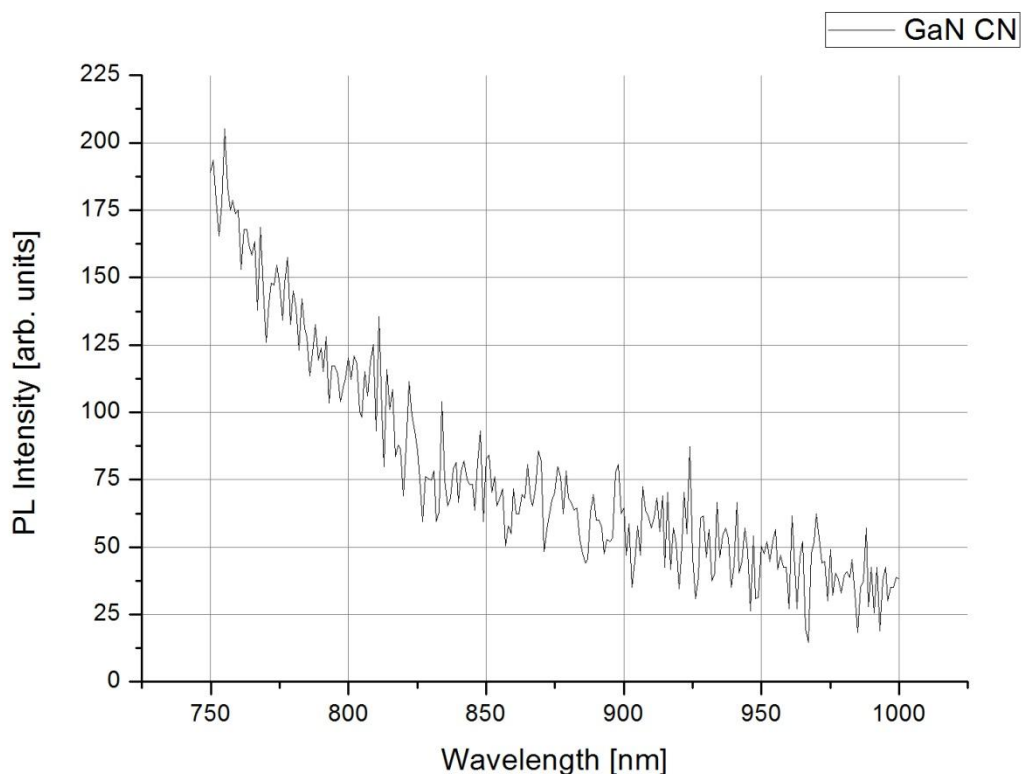
Použité přístroje: zdroj pro buzení laseru Diametral P230R51D
nitridový polovodičový laser LD405a, 120mW, $\lambda = 405 \text{ nm}$
monochromátor SDL1, 2 mřížky (600 vrypů na 1 mm)
fotonásobič FEU62 800V

synchronní detektor PAR 2505

Pro měření fotoluminiscence v infračervené oblasti (750 až 1000 nm) při RT byl použit polovodičový laser s vlnovou délkou $\lambda = 405$ nm. Jako detektor byl použit fotonásobič FEU 62, který používá k detekci záření vnějšího fotoelektrického jevu a efektu sekundární emise elektronů [9].



Graf 5: Závislost intenzity PL semiizolačního vzorku v relativních jednotkách na vlnové délce při R, buzení $P = 150$ mW.



Graf 6: Závislost intenzity PL vodivého vzorku v relativních jednotkách na vlnové délce při RT, buzení $P = 100 \text{ mW}$.

Z obou grafů (Graf 5 a Graf 6) je patrné, že v infračervené oblasti při RT se nic výrazného neděje. Intenzita fotoluminiscence podle předpokladu klesá se zvyšující se vlnovou délkou. Výsledky jsou zatíženy poměrně velkým šumem.

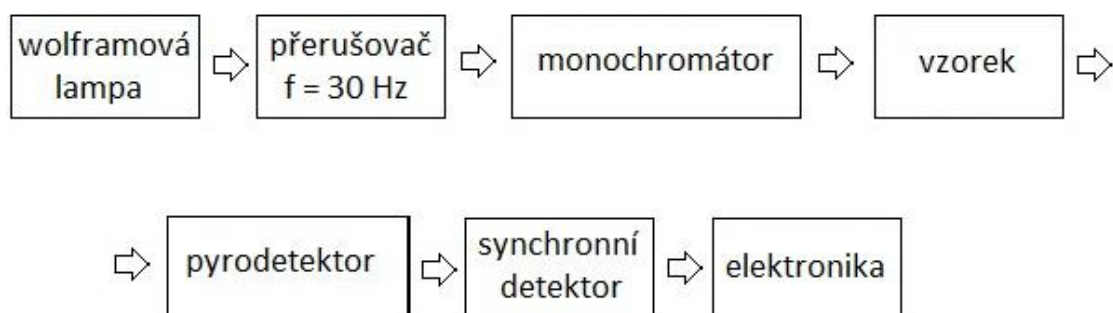
4.7 Transmise

Pod pojmem transmise záření (nebo také transmittance) rozumíme určité množství prošlého elektromagnetického záření s danou vlnovou délkou (v našem případě světlo) vzorkem. Opačným pojmem je absorbance, která nám udává, kolik elektromagnetického záření vzorek pohltí. Transmittance je definovaná vztahem:

$$T = \frac{I_P}{I_0} \quad (4.1)$$

kde I_P je intenzita prošlého světla a I_0 je intenzita vstupujícího světla.

4.7.1 Schéma transmisního měření



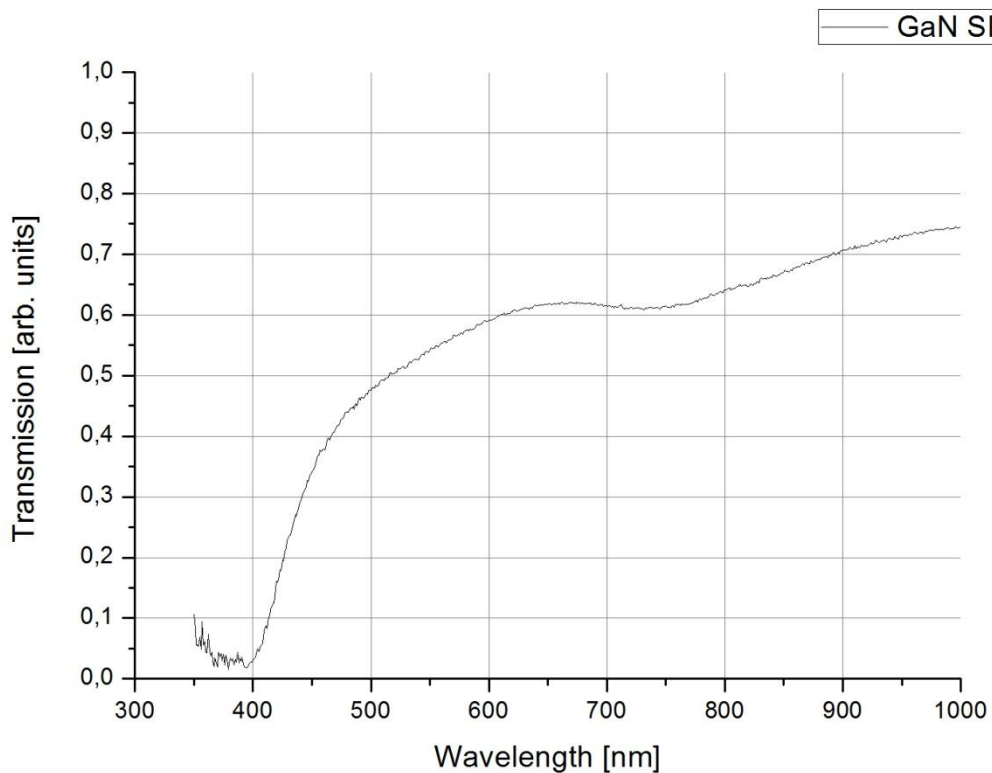
Obr. 9: Schéma aparatury pro měření transmise, se kterou jsem pracoval na FZÚ.

Použité přístroje: wolframová lampa 12 V
 monochromátor MAP-23, 1 mřížka (1200 vrypů na 1 mm)
 pyrodetektor LIE 313 (od 1 μm do 12 μm)
 synchronní detektor PAR 2505

4.7.2 Měření semiizolačního vzorku

Před měřením vlastního vzorku bylo potřeba naměřit kalibrační křivku (měření bez vzorku), abych mohl následně naměřené hodnoty ze vzorku touto křivkou korigovat. Měření jsem prováděl v rozsahu od 350 nm do 1000 nm. Monochromátor měl 1 mřížku (1200 vrypů na 1 mm), která měla stejný rozsah, který jsem chtěl měřit. Ale protože bylo potřeba používat filtry za wolframovou lampou a k dispozici jsem měl dva v rozsahu 350–600 nm a 600–1000 nm, tak jsem musel provádět právě dvě měření se vzorky.

Zdroj wolfr. lampy: $U = 11,2 \text{ V}$ $I = 8,3 \text{ A}$



Graf 7: Závislost transmise světla v relativních jednotkách na vlnové délce (po korekci) při teplotě 303 K.

Z Graf 7 je patrné, že mezi 350 nm a 400 nm je vidět absorpce nitridu galitého. Toto rozmezí vlnových délek také odpovídá přibližně zakázanému pásu GaN. Další absorpce je vidět kolem 750 nanometrů. Pravděpodobně se bude jednat o absorpci příměsí. Pokud by ve vzorku nebyly příměsí, křivka by od 400 nm rostla až by dosáhla přibližně 0,9 prošlého světla.

Z naměřených dat můžeme pomocí Lambertova-Beerova zákona vypočítat absorpční koeficient pro každou danou vlnovou délku.

$$I_p = I_0 e^{-d \alpha} \quad (4.2)$$

kde I_p je intenzita prošlého světla, I_0 je intenzita vstupujícího světla, d je tloušťka vzorku a α je absorpční koeficient.

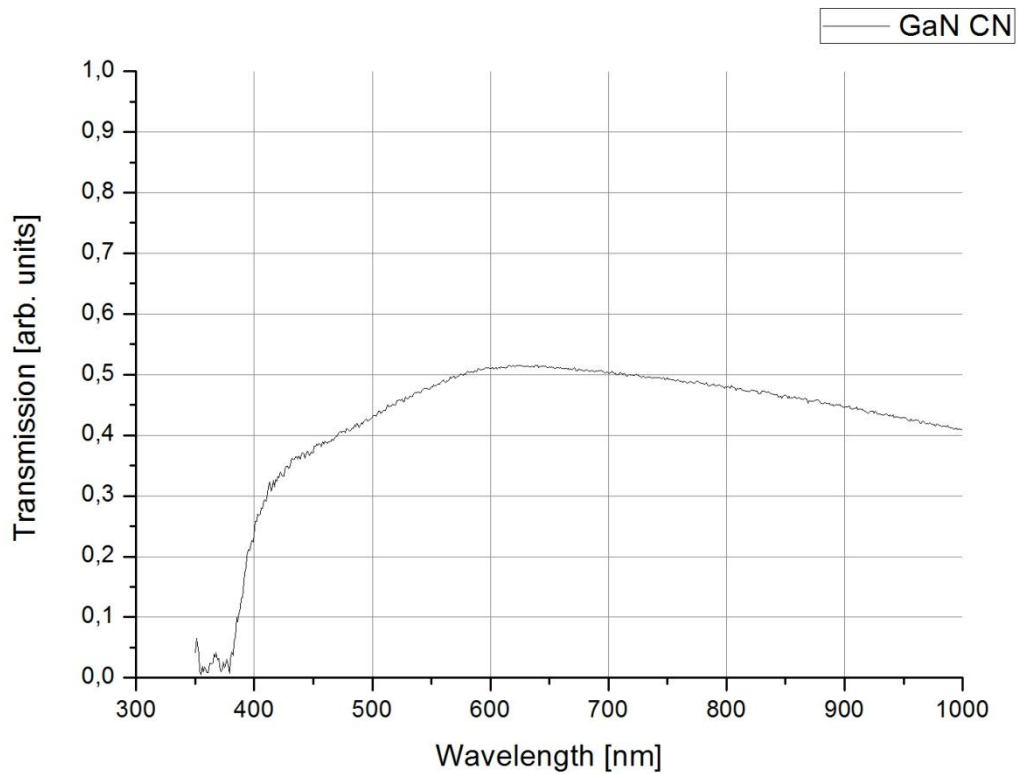
Tloušťka semiizolačního vzorku je 410 μm .

Tabulka 1: Vypočítané absorpční koeficienty pomocí Lambertova-Beerova zákona pro určité vlnové délky pro semiizolační vzorek.

λ [nm]	I_p/I_0 [-]	α [m^{-1}]
350	0,10588	5476,70
400	0,03010	8544,46
450	0,34091	2624,72
500	0,47570	1812,12
550	0,54234	1492,35
600	0,59177	1279,60
650	0,61815	1173,23
700	0,61475	1186,68
750	0,61500	1185,69
800	0,64096	1084,85
850	0,67119	972,45
900	0,70641	847,71
950	0,72816	773,74
1000	0,74563	715,92

4.7.3 Měření vodivého vzorku

Zdroj wolfr. lampy: $U = 11,2 \text{ V}$ $I = 8,3 \text{ A}$



Graf 8: Závislost transmise světla v relativních jednotkách na vlnové délce (po korekci) při teplotě 304 K.

Z *Graf 8* je opět vidět absorpce nitridu galitého mezi 350 nm a 380 nm. Tento rozsah vlnové délky je menší než u semiizolačního vzorku. Absorpce příměsí (popřípadě vakance nebo intersticiál¹⁴) nelze z tohoto grafu vyčíst. Protože transmise postupně klesá, můžeme pouze odhadovat, že bychom při měření s vlnovou délkou delší než 1000 nanometrů našli absorpci příměsí.

S naprostou jistotou ale můžeme říci, že v tomto rozsahu vlnových délek (350–1000 nm) je transmise světla nejvíce 50 %. Tento vzorek tedy absorbuje více světla než vzorek semiizolační, který měl transmisi světla až 75 %.

Tloušťka vodivého vzorku je 440 μm .

Tabulka 2: Vypočítané absorpční koeficienty pomocí Lambertova-Beerova zákona pro určité vlnové délky pro vodivý vzorek.

λ [nm]	I_p/I_0 [-]	α [m^{-1}]
350	0,04118	7249,55
400	0,23579	3283,67
450	0,37121	2252,24
500	0,43084	1913,68
550	0,48017	1667,31
600	0,51029	1529,04
650	0,51217	1520,68
700	0,50245	1564,23
750	0,49491	1598,59
800	0,47808	1677,22
850	0,46637	1733,58
900	0,44682	1830,91
950	0,42918	1922,45
1000	0,40785	2038,31

¹⁴ Atom (například dusíku) je mimo svou polohu v krystalové mřížce

5 Transportní měření

V této části se zaměřím na popis výsledků měření elektrických vlastností a transportních charakteristik vzorků nitridu galitého (vodivého: GaN-CN a semiizolačního: GaN-SI). Procesy spojené s přemist'ováním nosičů náboje, které se pohybují v krystalu pod vlivem vnějších polí (elektrické, magnetické a teplotní), nazýváme elektrické transportní jevy. V kovech a polovodičích jsou nosiči náboje záporně nabité elektrony a kladně nabité díry.

Pro měření transportních charakteristik bylo potřeba připravit elektrické kontakty. Vytvořené kontakty se otestovaly volt-ampérovou charakteristikou a zjistil se vliv žhání. Samotné měření základních transportních charakteristik zahrnovalo měření rezistivity a poté koncentraci a pohyblivost volných nosičů.

5.1 Příprava kontaktů

Pro měření rezistivity (měrného odporu), pohyblivosti a koncentrace volných nosičů ve vodivém a semiizolačním vzorku bylo potřeba připravit elektrické kontakty na vzorky. U polovodičů je poměrně velký problém nalézt vhodný typ kontaktů (přítlačné, pájené, slitinové, difusní, napařované, bodované a další) [11] a postup při jejich přípravě. V našem případě byly kontakty na GaN připraveny pomocí vakuového napařování.

Vakuové napařování je proces, kdy se ze zahřátého zdroje vypařují atomy nebo molekuly, které se pohybují vakuem bez srážek (přímočaře) a následně se ukládají jako vrstva na pevném povrchu (podložce). Protože zdrojem je pevná nebo kapalná látka, jedná se o fyzikální depozici¹⁵. Jestliže by byla zdrojem chemická pára, šlo by o tzv. chemickou depozici¹⁶. Dalším možným zdrojem je plazma. V tomto případě mluvíme o plazmou obohacené chemické depozici¹⁷ [11].

K vytvoření kontaktů na čtvercový vzorek bylo potřeba vytvořit masku, která by chránila zbytek vzorku od napaření. Na čtvercový vzorek jsem vytvořil čtvercovou masku, která byla z fosfor-bronzu. Byla otočena o 45° tak, aby nezakrývala pouze malé plošky na rozích, kde byly následně vytvořeny čtyři kontakty. Před použitím byla maska ponořena do izopropylalkoholu a vyčištěna pomocí ultrazvuku. Vzorek byl dále vyčištěn v 35 % kyselině chlorovodíkové zředěné 1 ku 1 a následně osušen proudem dusíku.

¹⁵ PVD = physical vapor deposition

¹⁶ LPCVD = low pressure chemical vapor deposition

¹⁷ PECVD = plasma enhanced chemical vapor deposition

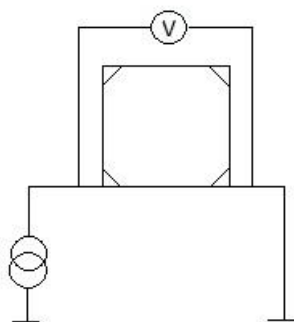
Jako kontakty byly použity tři vrstvy kovů. Nejprve asi 20 nm vrstva titanu pokrytá 40 nm vrstvou hliníku, jako poslední a vrchní vrstva byla 90 nm vrstva zlata. Titan má dobrou reaktivitu a adhezi, a proto byl použit jako první vrstva. Důvodem použití zlata jako poslední vrstvy byla jeho velice dobrá stabilita a vodivost. Kdyby bylo použito například stříbro, lehce by zoxidovalo a kontakty by byly znehodnoceny. Je také patrné, že vrstvy byly postupně silnější. První vrstva postačí být slabá, naopak poslední vrstvu je potřeba mít silnější, aby byla odolná vůči mechanickému poškození.

Napařování probíhalo ve vakuové komoře, která byla vyčerpána pomocí turbomolekulární pumpy na tlak $p = 2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Vzorek pokrytý maskou byl připevněn na horní stěně. Vypařování titanu a hliníku probíhalo v elektronovém dělu. Pomocí vnějšího zdroje vysílá z katody proud elektronů s určitou kinetickou energií. Ty směřují k anodě a část svoji energie předají kovu, který se odpařuje. Zlato bylo umístěno v lodičce, ze které se odpařovalo. Wolframová lodička se zahřívala průchodem elektrického proudu. K zjištění tloušťky napařené vrstvy sloužily křemíkové monitory. Na ně se napařovala stejná vrstva jako na vzorek. Pomocí frekvence vibrací se zjišťovala hmotnost napařené vrstvy. Po zadání hustoty kovu se snadno přepočítala na objem a ze znalosti plochy monitorů na tloušťku.

Po provedení měření s napařenými kontakty bylo ještě provedeno žíhání vzorku a jeho kontaktů. Žíhání bylo prováděno opět ve vakuové komoře při tlaku $p = 1,5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Žíhalo se při 830 °C po dobu čtyř minut. Následovalo opět měření, abych zjistil vliv žíhání na napařené kontakty.

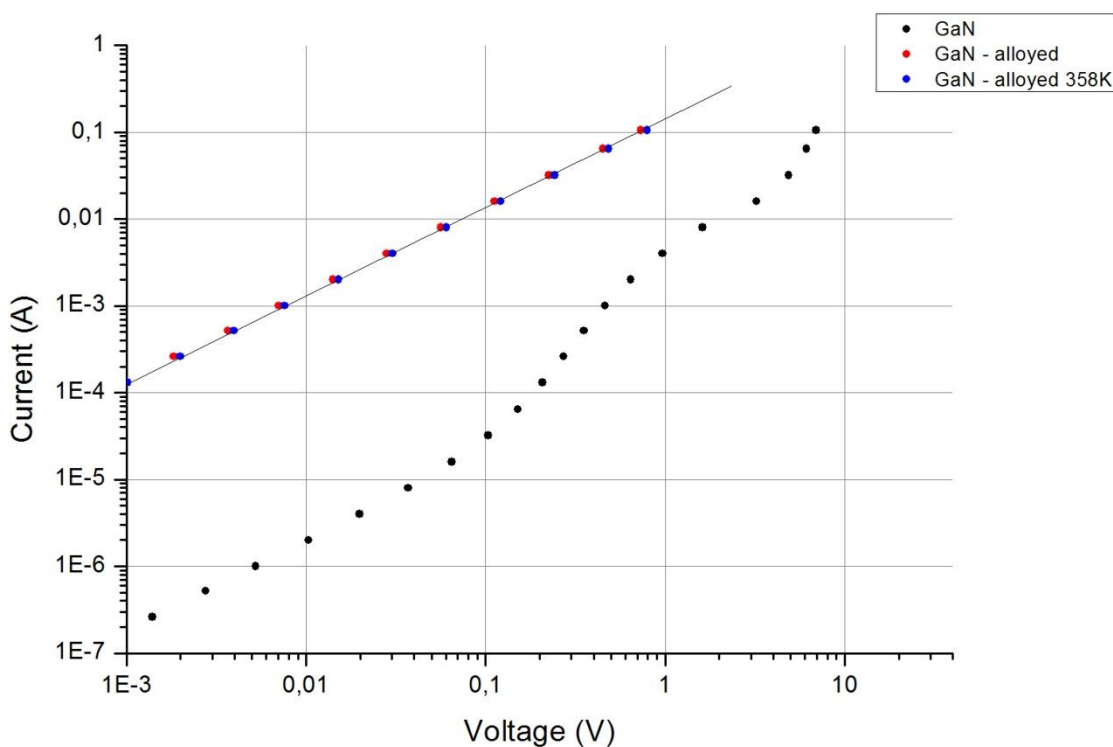
5.2 V-A charakteristika GaN-CN

Při měření volt-ampérové charakteristiky byl vzorek upevněn v kryostatu. V něm lze během měření udržovat poměrně stálou teplotu. Samotný vzorek ležel na slídové podložce a byl připevněn čtyřmi pružnými kovovými pásky, které zároveň sloužily jako elektrické svorky. Měření V-A charakteristiky vodivého vzorku GaN jsem prováděl podle schématu na *Obr. 10*. Elektrický proud protékal dvěma svorkami na vzorku a voltmetr byl připojen na stejné svorky. Dvě svorky tedy byly volné. Měření se provádělo pro všechny čtyři směry.



Obr. 10: Schéma zapojení pro měření V-A charakteristiky.

Použité přístroje: proudový zdroj KEITHLEY 6221 DC and AC Current Source
 voltmetr KEITHLEY 2182A nanovoltmetr
 maticový přepínač KEITHLEY 708B switching matrix



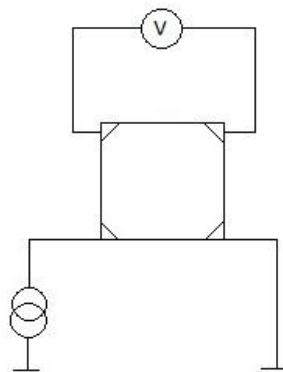
Graf 9: V-A charakteristika pro vodivý vzorek GaN v logaritmickém měřítku.

Jak je patrné na *Graf 9*, volt-ampérová charakteristika nežíhaného vzorku nebyla lineární. Po zažhání vzorku se stala lineární. V-A charakteristika je teplotně nezávislá, protože při teplotě 358 K vyšla téměř identická jako při pokojové teplotě. Zažháný vzorek můžeme považovat za vzorek s ohmickými kontakty.

5.3 Rezistivita GaN-CN

Existuje několik základních metod pro měření elektrické vodivosti (vlastně i elektrického odporu, protože mezi měrnou vodivostí σ a měrným odporem ρ platí vztah: $\sigma = \frac{1}{\rho}$). Měřící metodu volíme podle typu, tvaru a velikosti vzorku. Použil jsem metodu van der Pauwa. Pro měření měrného odporu planparalelních¹⁸ destiček libovolného tvaru je právě tato metoda vhodná. Je potřeba, aby kontakty byly bodové a umístěné po obvodu vzorku [11].

Měření rezistivity bylo prováděno pomocí schématu uvedeného na *Obr. 11*. Elektrický proud procházel dvěma svorkami na vzorku a voltmetr byl připojen ke dvěma zbývajícím. Měření se provádělo pro všechny čtyři směry (kombinace proudových a napěťových svorek). Aby se nemusely ručně přepojovat jednotlivé směry, byl použit maticový přepínač (switching matrix). Ten automaticky přepínal směry.



Obr. 11: Schéma zapojení pro měření měrného odporu.

Použité přístroje:	proudový zdroj	KEITHLEY 6221 DC and AC Current Source
	voltmetr	KEITHLEY 2182A nanovoltmetr
	maticový přepínač	KEITHLEY 708B switching matrix

Naměřené hodnoty byly vyhodnoceny pomocí již naprogramovaného výpočetního kódu. Ten vyhodnocoval měrný odpor ρ pomocí rovnice [11]:

$$\exp\left(-\frac{\pi t R_{AB,CD}}{\rho}\right) + \exp\left(-\frac{\pi t R_{BC,DA}}{\rho}\right) = 1 \quad (5.1)$$

kde t je tloušťka vzorku, R s různými indexy jsou odpory podle jednotlivých směrů.

¹⁸ omezený dvěma rovnoběžnými rovinami (čtverec, obdélník,...)

Tabulka 3: Naměřená data pro výpočet rezistivity nežíhaného vzorku.

		Pattern	Voltage(mV)
Směr →	Pattern	3	0,236395
Napětí →	Voltage(mV)	4	0,130142
	---	5	0,239673
		6	0,126332
Teplota před měřením →	Temperature(K)		
	298,03		
Teplota po měření →	Temperature(K)		
	298,02		
Tloušťka vzorku →	t[um]		
	440		
Chyba tloušťky →	dt[um]		
	5		
Rozměr vzorku →	diam[mm]		
	10		
	contacts:		
Rozměr kontaktů →	dim [mm]		
	0,5		
Vzdálenost kontaktů →	dist [mm]		
	0,5		
Proud →	Current(A)		
	0,01		

Je patrné, že pro dva protilehlé směry vychází napětí téměř totožné. V *Tabulka 3* je vidět, že měření bylo prováděno za pokojové teploty 298 K při proudu $I = 0,01$ A. Po zpracování v programu vyšla rezistivita vodivého nežíhaného vzorku:

$$\rho = (3,54 \pm 0,05) 10^{-5} \Omega\text{m}$$

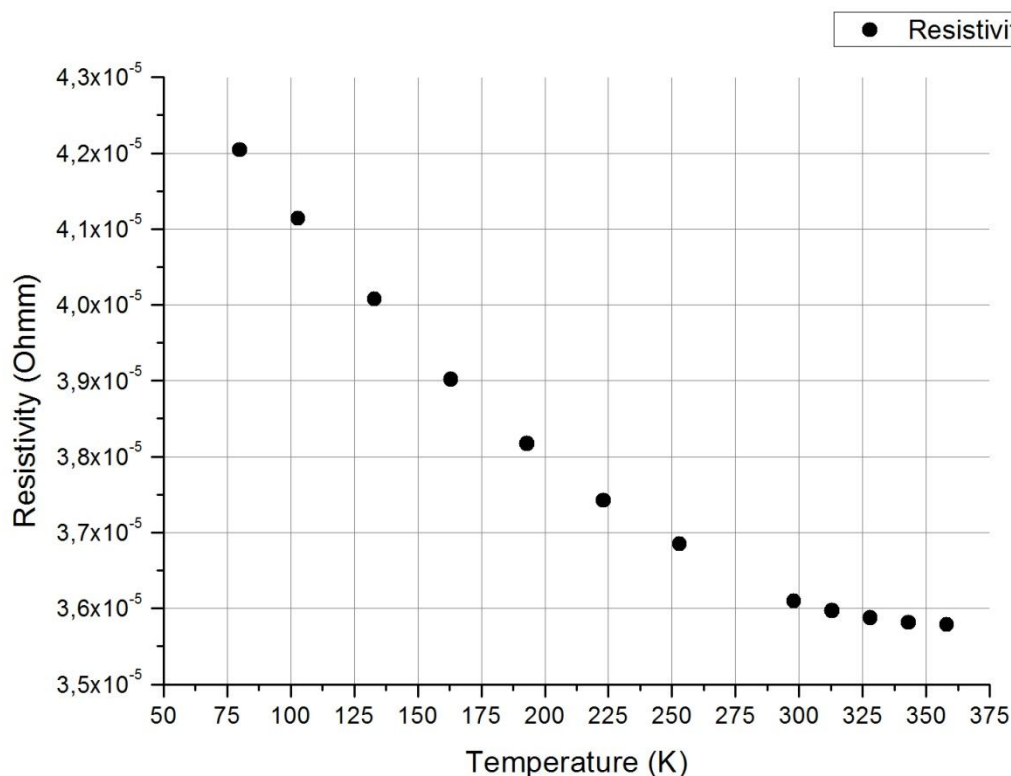
Tabulka 4: Naměřená data pro výpočet rezistivity žíhaného vzorku.

		Pattern	Voltage(mV)
Směr →	Pattern	3	0,218588
Napětí →	Voltage(mV)	4	0,148154
	---	5	0,218588
		6	0,148159
Teplota před měřením →	Temperature(K)		
	297,25		
Teplota po měření →	Temperature(K)		
	297,24		
Tloušťka vzorku →	t[um]		
	440		
Chyba tloušťky →	dt[um]		
	0,05		
Rozměr vzorku →	diam[mm]		
	10		
	contacts:		
Rozměr kontaktů →	dim [mm]		
	0,5		
Vzdálenost kontaktů →	dist [mm]		
	0,5		
Proud →	Current(A)		
	0,01		

$$\rho = (3,61 \pm 0,01) 10^{-5} \Omega\text{m}$$

Z výsledků je vidět, že rezistivita vzorku před žíháním a po žíhání se téměř vůbec nezměnila. Pro srovnání vodivý GaAs má rezistivitu od $5 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$ do $10 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$.¹⁹ Záleží na příměsích, nečistotách nebo také na vadách krystalové mřížky.

¹⁹ http://en.wikipedia.org/wiki/Electrical_resistivity_and_conductivity



Graf 10: Teplotní závislost rezistivity GaN-CN.

Ohřívání vzorku bylo prováděno pomocí regulátoru teploty UNIPAN 650H. Chlazení probíhalo pomocí kapalného dusíku. Jeho teplota varu je asi 77 K, a proto jsme mohli dosáhnout nejnižších teplot pouze okolo 80 K.

5.4 Pohyblivost a koncentrace volných nosičů GaN-CN

Pohyblivost a koncentraci volných nosičů vodivého vzorku můžeme získat pomocí měření Hallova jevu. V principu jde o to, že vzorkem prochází elektrický proud a kolmo na jeho směr působí magnetické pole, které se projevuje Lorentzovou silou. Tato síla způsobí to, že pohybující se nosiče proudu (elektrony) se vychýlí k jedné straně. Na této straně se objeví částečný záporný náboj a analogicky na druhé straně částečný kladný náboj. Vzniklý rozdíl potenciálů se jmenuje Hallovo napětí (lze je popsat i natáčením ekvipotenciálních rovin v polovodiči magnetickým polem o Hallův úhel). Z tohoto Hallova napětí U_H lze spočítat hustotu volných nosičů a pohyblivost. Podmínkou je ale znalost rezistivity daného vzorku. Proto tomuto měření vždy předcházelo měření měrného odporu [12].

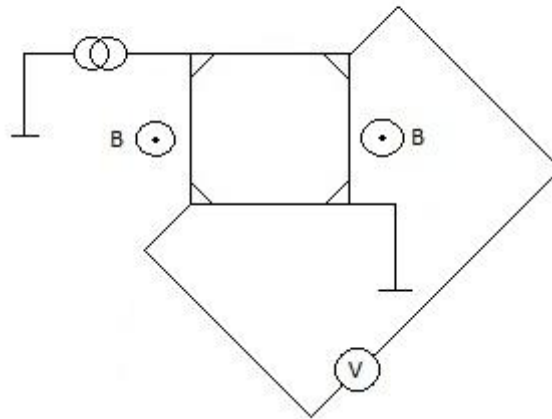
$$U_H = \frac{I \cdot B}{n \cdot e \cdot d} \quad (5.2)$$

kde I je velikost procházejícího proudu, B je velikost magnetického pole, n je hustota (koncentrace) nosičů, e je náboj elektronu a d je tloušťka materiálu.

Nyní už ze známé rezistivity a nyní spočtené hustoty volných nosičů lze spočítat ještě pohyblivost nosičů [13]:

$$\mu_n = \frac{1}{e \cdot n \cdot \rho} \quad (5.3)$$

kde ρ je rezistivita, e je náboj elektronu, n je hustota nosičů a μ_n je pohyblivost volných nosičů.



Obr. 12: Schéma zapojení pro měření Hallova jevu.

Použité přístroje:	proudový zdroj	KEITHLEY 6221 DC and AC Current Source
	voltmetr	KEITHLEY 2182A nanovoltmetr
	maticový přepínač	KEITHLEY 708B switching matrix
	zdroje k magnetům 2 x	KEPCO Bipolar operational power supply/amplifier 20-20M

Tabulka 5: Naměřená data měření Hallova jevu pro nežíhaný vzorek GaN-CN.

	Bout(T)	MgCurrent(A)	Pattern	Volt.(mV)	Temp.(K)	
Vel. a směr mag. pole ↗	Bout(T)	0,6	18,36	7	-0,0995252	298,027
I procházející magnety ↗	MgCurrent(A)	-0,6	-18,37	7	-0,1156647	298,053
Směr ↗	Pattern	0,6	18,36	7	-0,1001585	298,069
Napětí ↗	Voltage(mV)	-0,6	-18,37	7	-0,1156725	298,083
T v průběhu měření ↗	Temperature(K)	0,6	18,36	7	-0,0999611	298,092
	---	-0,6	-18,37	7	-0,1153799	298,104
T na začátku měření ↗	Temperature(K)	0,6	18,36	7	-0,0997446	298,108
	298,01					
T na konci měření ↗	Temperature(K)					
	298,08					
Tloušťka vzorku ↗	t[um]					
	440					
Chyba tloušť. vzorku ↗	dt[um]					
	5					
Rozměr vzorku ↗	diam[mm]					
	10					
	contacts:					
Rozměr kontaktů ↗	dim [mm]					
	0,5					
Vzdálenost kontaktů ↗	dist [mm]					
	0,5					
I procházející vzorkem ↗	Current(A)					
	0,01					
Rezistivta vzorku ↗	rho [Ohmm]					
	3,54E-05					
Chyba rezistivity ↗	drho [Ohmm]					
	4,91E-07					

Měření bylo prováděno za pokojové teploty v magnetickém poli o velikost $B = 0,6$ T. Procházející proud vzorkem byl $I = 0,01$ A. Po zpracování výsledků programem vyšlo:

$$U_H = 7,79795 \cdot 10^{-6} \text{ V}$$

$$n = (1,09 \pm 0,09) \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$\mu_n = (1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabulka 6: Naměřená data měření Hallova jevu pro žíhaný vzorek GaN-CN.

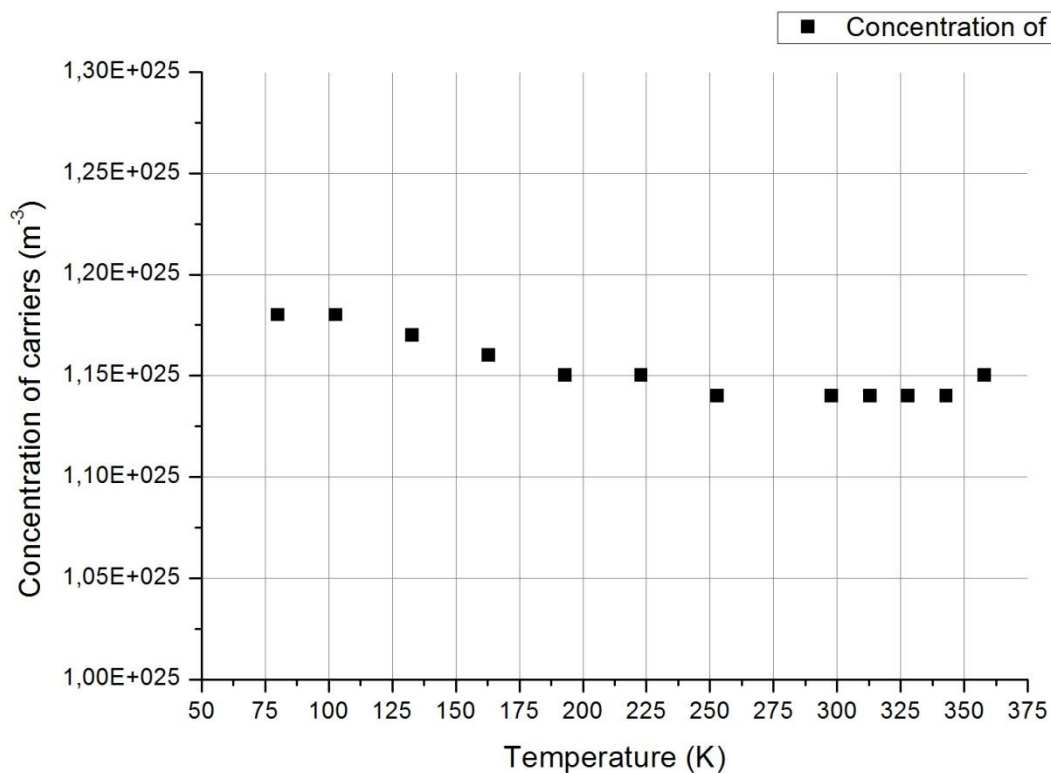
	Bout(T)	MgCurrent(A)	Pattern	Volt.(mV)	Temp.(K)	
Vel. a směr mag. pole ↗	Bout(T)	0,6	18,36	7	-0,1881584	296,452
I procházející magnety ↗	MgCurrent(A)	-0,6	-18,37	7	-0,2346618	296,437
Směr ↗	Pattern	0,6	18,36	7	-0,1881268	296,421
Napětí ↗	Voltage(mV)	-0,6	-18,37	7	-0,234665	296,406
T v průběhu měření ↗	Temperature(K)	0,6	18,36	7	-0,1881265	296,388
	---	-0,6	-18,37	7	-0,2346663	296,374
T na začátku měření ↗	Temperature(K)	0,6	18,36	7	-0,1881261	296,356
	296,46	-0,6	-18,37	7	-0,2346719	296,339
T na konci měření ↗	Temperature(K)	0,6	18,36	7	-0,1881278	296,321
	296,31					
Tloušťka vzorku ↗	t[um]					
	440					
Chyba tloušť. vzorku ↗	dt[um]					
	0,05					
Rozměr vzorku ↗	diam[mm]					
	10					
	contacts:					
Rozměr kontaktů ↗	dim [mm]					
	0,5					
Vzdálenost kontaktů ↗	dist [mm]					
	0,5					
I procházející vzorkem ↗	Current(A)					
	0,03					
Rezistivta vzorku ↗	rho [Ohmm]					
	3,61E-05					
Chyba rezistivity ↗	drho [Ohmm]					
	1,46E-07					

$$U_H = 2,32688 \cdot 10^{-5} \text{ V}$$

$$n = (1,10 \pm 0,09) \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

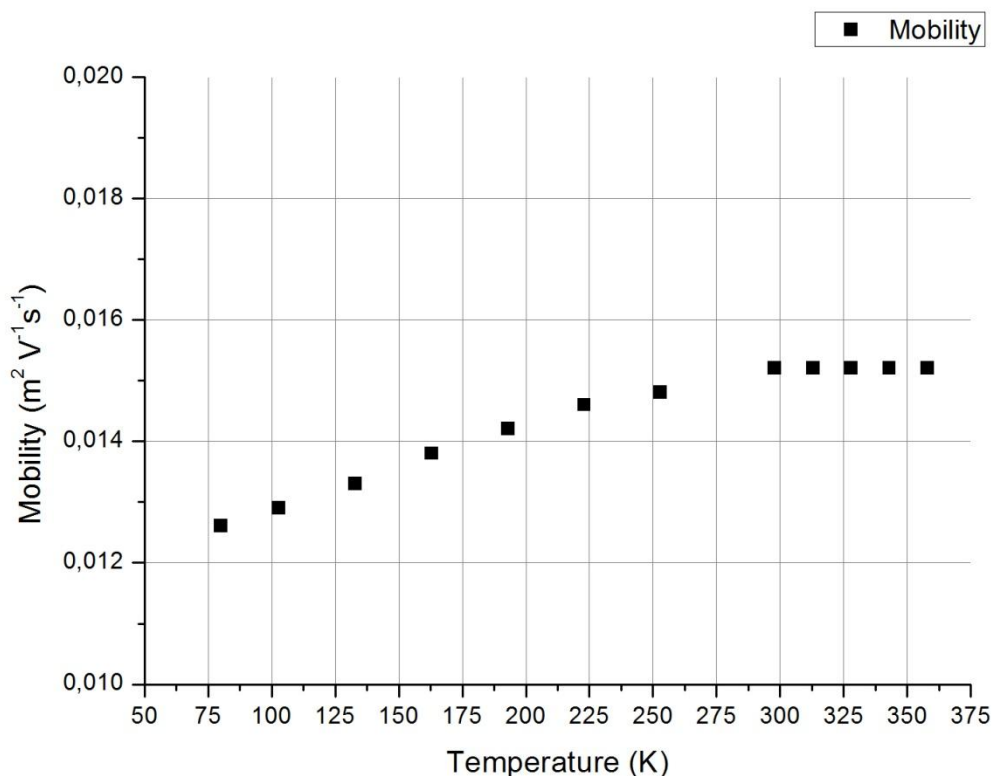
$$\mu_n = (1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Na základě znaménka Hallova napětí program vyhodnotil, že se jedná o typ N. To znamená, že dominantní příměsí ve vzorku budou tzv. donory, které dodávají do vodivostního pásu polovodiče elektrony a mají vlastní energetické hladiny v horní části zakázaného pásma polovodiče těsně pod hranou vodivostního pásu. Protože gallium má tři valenční elektrony, tato příměs bude pravděpodobně prvek se čtyřmi valenčními elektrony.



Graf 11: Teplotní závislost koncentrace volných nosičů GaN-CN.

Pro ohřívání vzorku byl opět použit regulátor teploty UNIPAN 650H a chlazení bylo zajištěno pomocí tekutého dusíku. Z *Graf 11* je patrné, že koncentrace volných nosičů se s teplotou téměř neměnila. Hodnoty kolísají kolem $1,15 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$.



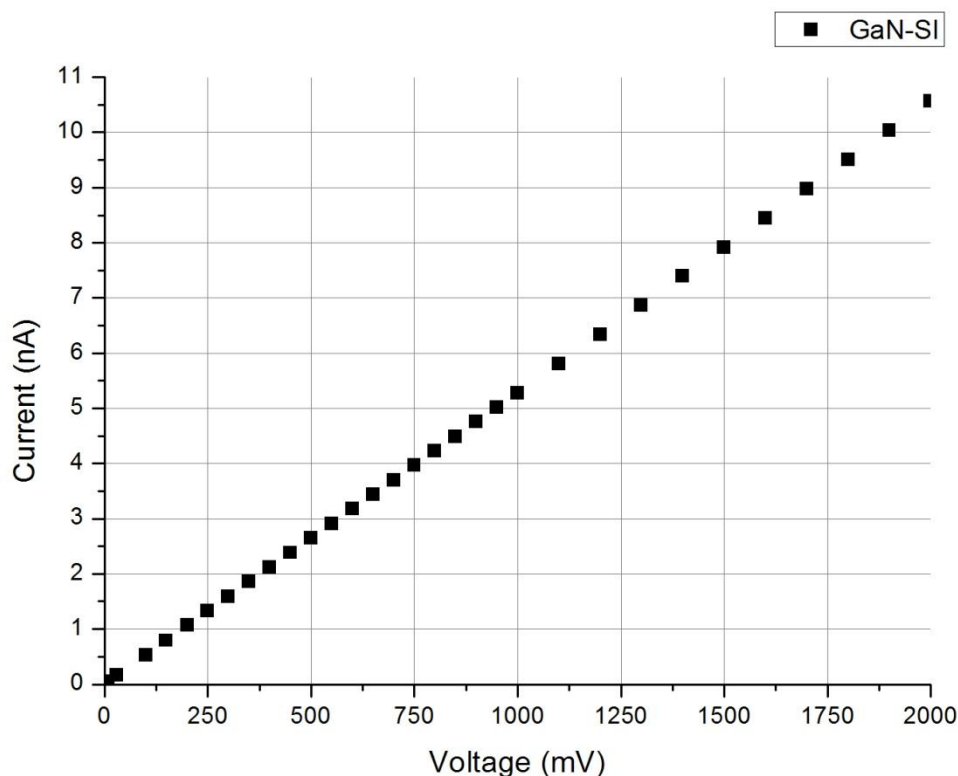
Graf 12: Teplotní závislost pohyblivosti volných nosičů GaN-CN.

Teplotní závislost pohyblivosti nám může dát obraz o působících mechanismech rozptylu. U polovodičů, které mají složitou strukturu energetických pásů a obsahují různé poruchy, je ale vyhodnocení rozptylových mechanismů z naměřené pohyblivosti dosti složité.

Jak je vidět na *Graf 12*, se snižující se teplotou mírně klesala pohyblivost volných nosičů. Kdyby byl rozptyl způsoben na fononech (kmitech mřížky), tak by musela s nižší teplotou pohyblivost vzrůstat, protože s nižší teplotou by byly menší kmity. Můžeme tedy soudit, že rozptyl nosičů je způsoben příměsemi.

5.5 V-A charakteristika GaN-SI

Pro měření volt-ampérové charakteristiky byl použit přístroj KEITHLEY 6430 Sub-femtoamp remote SourceMeter, který fungoval zároveň jako proudový zdroj a také měřil příslušné napětí.

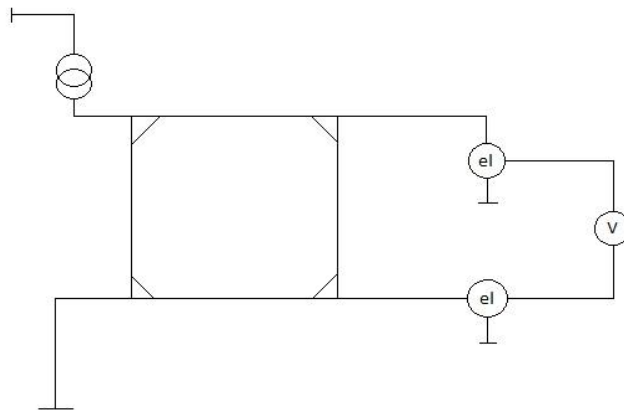


Graf 13: V-A charakteristika semiizolačního vzorku.

V-A charakteristika vyšla téměř lineární, jak je vidět na *Graf 13*. Proto mohou být napařené a zažihané kontakty označeny za ohmické.

5.6 Rezistivita GaN-SI

Měření měrného odporu semiizolačního vzorku bylo provedeno podle podobného schématu jako u měření vodivého vzorku. Pokud by bylo použito zapojení podle *Obr. 11*, nízkoimpedanční vstup (low input) by byl na potenciálu značně odlišném od zemního potenciálu a měření by bylo hodně nepřesné. Přidané elektrometry mají tento vstup uzemněny a vysokoimpedanční vstupy (high input) byly zapojeny do voltmetru, který měřil jejich rozdíl (*Obr. 13*). Bylo potřeba ale zajistit, aby signál vycházející z elektrometrů byl lineární.



Obr. 13: Schéma zapojení pro měření rezistivity a Hallova jevu pro GaN-SI.

Při měření Hallova jevu je zapojení modifikováno prohozením jednoho napěťového a jednoho proudového přívodu podobně, jako tomu bylo na Obr. 11 a Obr. 12.

Použité přístroje: proudový zdroj KEITHLEY 6221 DC and AC Current Source
 voltmetr KEITHLEY 2182A nanovoltmetr
 elektrometry 2 x KEITHLEY 6514 System Electrometer

Tloušťka vzorku je 410 μm .

Tabulka 7: Naměřená data pro výpočet rezistivity GaN-SI.

	Pattern	Voltage(mV)
Směr \Rightarrow	Pattern	112,4950
Napětí \Rightarrow	Voltage(mV)	73,7729

Tloušťka vzorku \Rightarrow	t[μm]	
	410	
Chyba tloušťky \Rightarrow	dt[μm]	
	0,05	
Rozměr vzorku \Rightarrow	diam[mm]	
	10	
	contacts:	
Rozměr kontaktů \Rightarrow	dim [mm]	
	0,5	
Vzdálenost kontaktů \Rightarrow	dist [mm]	
	0,5	
Proud \Rightarrow	Current(A)	
	1,00E-09	

Měření bylo prováděno pro proud o velikost $I = 1 \cdot 10^{-9}$ A. Po zpracování v programu vyšla hodnota měrného odporu vzorku:

$$\rho = (1,70 \pm 0,01) 10^5 \Omega\text{m}$$

Výsledná hodnota se pohybuje v rozmezí mezi hodnotami měrného odporu polovodičů a izolátorů. Pro izolátory platí přibližně hranice měrného odporu $10^{16} \Omega\text{m}$. Pro srovnání semiizolační GaAs má hodnotu měrného odporu v rozmezí 10^4 – $10^7 \Omega\text{m}$. Opět záleží na příměsích, nečistotách nebo vadách krystalové mřížky (vakance a intersticiály) [14].

5.7 Pohyblivost a koncentrace volných nosičů GaN-SI

Pro měření pohyblivosti a koncentrace volných nosičů u semiizolačního vzorku byl použit stejný princip a schéma měření jako u vodivého vzorku.

Tabulka 8: Naměřená data měření Hallova jevu pro GaN-SI.

	Bout(T)	MgCurrent(A)	Pattern	Voltage(mV)	
Vel. a směr mag. pole →	Bout(T)	0,3	18,11	2	-3,922743
I procházející magnety →	MgCurrent(A)	-0,3	-18,11	2	-3,936403
Směr →	Pattern	0,3	18,11	2	-3,878311
Napětí →	Voltage(mV)	-0,3	-18,11	2	-3,918331
	---	0,3	18,11	2	-3,930456
Tloušťka vzorku →	t[um]				
	410				
Chyba tloušťky →	dt[um]				
	0,05				
Rozměr vzorku →	diam[mm]				
	10				
	contacts:				
Rozměr kontaktů →	dim [mm]				
	0,5				
Vzdálenost kontaktů →	dist [mm]				
	0,5				
I procházející vzorkem →	Current(A)				
	1,00E-10				
Rezistivita vzorku →	rho [Ohmm]				
	1,70E+05				
Chyba rezistivity →	drho [Ohmm]				
	691,91				
Směr →	Pattern()				
	2				

$$U_H = 1,84919 \cdot 10^{-5} \text{ V}$$

$$n = (2,5 \pm 0,4) \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$$

$$\mu_n = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

V *Tabulka 8* je vidět, že hodnoty Hallova napětí U_H se nerozdělují na 2 skupiny podobných hodnot podle polarit magnetického pole tak, jak tomu bylo u vodivého vzorku. Měření bylo pravděpodobně v důsledku vysokému odporu vzorku zatíženo velkým šumem a nelze ho spolehlivě vyhodnotit. To také potvrzují veliké relativní chyby, které získáváme při formálním zpracování výsledků.

Závěr

Cílem mé bakalářské práce bylo změřit a popsat vlastnosti vybraných polovodičových nitridů třetí podskupiny periodické tabulky, popsat jejich aplikace a problematiku přípravy. V experimentální části bylo mým cílem seznámit se s aparaturou, principem měření a dále provést měření a podílet se na vyhodnocení a diskuzi výsledků. V celé práci jsem se zabýval třemi nitridy (GaN, InN a AlN), ale nejvíce jsem se soustředil na nitrid galitý, protože měření jsem prováděl na vzorkách GaN.

Úvodní část je zaměřena na základní fyzikální a chemické vlastnosti polovodičových nitridů. Nitridy mají velký rozsah šířky zakázaného pásu, která patří mezi jejich nejdůležitější vlastnost. Právě ta umožnila využít polovodičové nitridy v mnoha optoelektronických oblastech.

V druhé části jsem se zabýval popisem aplikací. Polovodičové nitridy se ujaly zejména jako zdroj modrého světla v LED, které mají výhodu ve stálosti a jasnosti emitujícího světla. Polovodičové lasery jsou další oblastí, která výrazně ovlivňuje náš běžný život. Nitridové polovodičové lasery v oblasti modré a blízké ultrafialové mají vysokou výstupní energii a dlouhou životnost. To vedlo ke komerčnímu využití těchto zařízení v mnoha odvětvích, a to především do oblasti DVD a Blu-ray disků (čtení a zaznamenávání dat) a vysoce výkonných projektorů. Nitridy galia a hliníku jsou také poměrně dobře chemicky a teplotně stabilní, a proto mohou pracovat v elektronických zařízeních v chemicky agresivních podmínkách.

Ve třetí části své bakalářské práce jsem se snažil objasnit hlavní problémy s absencí vhodných podložek pro přípravu struktur z monokrystalických vrstev a také základní metody přípravy tenkých vrstev. Příprava vrstev na podložkách o stejném složení, jako má připravovaná vrstva (homoepitaxe), je u těchto materiálů velice obtížná a prakticky ji nelze zatím využít. Důvodem je vysoký tlak par dusíku potřebný na vytvoření vrstev a nízká rozpustnost dusíku v roztaveném kovu za přijatelného tlaku a teplotě. Nejčastěji se tedy používá heteroepitaxe a jako nejvhodnější podložka se jeví safír, i když jsou u něho také problémy s přípravou monokrystalických vrstev. Pokud by se odstranily potíže s přípravou vrstev polovodičových nitridů, vedlo by to ke zlevnění výroby a k usnadnění aplikačního využití.

Poslední část práce je věnovaná měření fotoluminiscence, transmitance a transportních charakteristik. Na základě získaných výsledků z měření lze provést diskuzi o tom, jakou příměsí byly vzorky dopovány. Firma AMONO, která vzorky vyrobila, totiž neuvědla, jaké

příměsí byly přidány. Po změření luminiscence jsem usoudil, že by se u semiizolačního vzorku mohlo jednat o hořčík nebo nějaký jiný prvek s méně valenčními elektrony (akceptor) než má gallium. Na základě měření transportních charakteristik semiizolačního vzorku nebylo však možné tuto hypotézu potvrdit, protože výsledky z měření se ukázaly jako nevypovídající. U druhého vzorku (vodivý) byly neprůkazné výsledky fotoluminiscence a transmitance. Z těchto výsledků nebylo možné téměř nic vyčíst. Po změření transportních charakteristik jsem dospěl k názoru, že příměsí by mohl být donor (prvek s více valenčními elektrony), protože vzorek se choval jako typ n. Tudíž by se mohlo jednat například o křemík. Tyto svoje hypotézy nemohu však s jistotou potvrdit, protože pouhým měřením daných vlastností nelze přesně zjistit, o jakou příměs se jedná.

Na úplný závěr lze říci, že oblast polovodičových nitridů se jeví jako velice perspektivní oblast v nanoelektronice a optoelektronice. V nanoelektronice by se mohly polovodičové nitridy například používat ve vysokofrekvenčních a vysoce výkonných tranzistorech, které by byly schopny pracovat při vyšších teplotách, než je tomu dnes. Na základě provedených zkoumání jsem dospěl k závěru, že polovodičové nitridy jsou v některých oblastech vhodné jako náhrada za běžně používané polovodiče, například za křemík nebo gallium arsenid. Domnívám se, že oblast polovodičových nitridů však není ještě zcela prozkoumána a potenciál těchto materiálů je veliký. Tudíž je zde velký prostor pro další výzkum.

Seznam použité literatury

- [1] MORKOÇ, H. *Handbook of nitride semiconductors and devices: Vol.1: Material properties, physics and growth*. Weinheim: WILEY-VCH, c2008, 1257 s.. ISBN 978-3-527-40837-5.
- [2] STEJSKAL, J. a J. LEITNER. Nitridy hliníku, gallia a india jako perspektivní materiály v elektronice. *Chemické listy* [online]. 2002, č. 96, s. 311-20 [cit. 2013-03-17]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002_05_08.pdf
- [3] SHUR, M. S. GaN: Based electronic devices. s. 61-86 [cit. 2013-03-17]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.197.7454&rep=rep1&type=pdf>
- [4] MORKOÇ, H. *Handbook of nitride semiconductors and devices: Vol. 3: GaN-based optical and electronic devices*. Weinheim: WILEY-VCH, 2009, 847 s.. ISBN 978-3-527-40839-9.
- [5] NAKAMURA, S. a S. F. CHICHIBU. *Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes*. CRC Press, 2000. ISBN 0-7484-0836-3.
- [6] HARDY, M. T. et al. Group III-nitride lasers: a materials perspective. *Materials Today* [online]. Santa Barbara: Elsevier, 2011, č. 9, s. 408-15 [cit. 2013-04-08]. ISSN 1369-7021. Dostupné z: <http://edition.pagesuite-professional.co.uk/Launch.aspx?EID=149620b8-4955-4c31-89d4-6fc4d4fd6b59&pnum=42>
- [7] Molecular Beam epitaxy [online]. verze 13.12.2000 [cit. 2013-03-22]. Dostupné z: http://oddeleni.fzu.cz/povrchy/mbe/soubory/mbe/mbe_metoda.htm#Sle
- [8] Laboratoř polovodičových struktur MOVPE [online]. [cit. 2013-03-24]. Dostupné z: <http://www.fzu.cz/~movpe/brana.html>
- [9] PELANT, I. a J. VALENTA. *Luminiscenční spektroskopie: I. Objemové krystalické polovodiče..* Praha: Academia, 2006, 327 s.. ISBN 80-200-1447-0.
- [10] RESHCHIKOV, M. A. a H. MORKOÇ. Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics, 2005, Volume 97, s. 95 [cit. 2013-03-17]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: http://apr.aip.org/resource/1/japapr/v2005/i1/p5_s1?isAuthorized=no&ver=pdfcov

- [11] BROŽ, J. *Základy fyzikálních měření: Část B (II)*. Praha: SPN, 1974, 756 s..
- [12] Hall Effect [online]. [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/magnetic/hall.html>
- [13] FRANK, H. *Fyzika a technika polovodičů*. Praha: SNTL, 1990. ISBN 80-0300-401-2.
- [14] STIBAL, R. J. WINDSCHEIF a W. JANTZ. Contactless evaluation of semi-insulating GaAs wafer resistivity using the dependent charge *Semiconductor Science and Technology*. 1991, č. 10 [cit. 2013-03-18]. ISSN 1361-6641. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/0268-1242/6/10/008>
- [15] VERHOEVEN, J. W. Glossary of terms used photochemistry. *Pure and Applied Chemistry*. Great Britain: 1996, č. 12, s. 2223-86 [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1351/pac199668122223>
- [16] Luminescence [online]. verze 3.3.2013 [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Luminescence>
- [17] Luminiscence [online]. [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/351229/luminescence>
- [18] MIKULČÁK, J. *Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*. 3. vyd. Praha: Prometheus, 1988. ISBN 80-85849-84-4.
- [19] Electron gun [online]. [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: <http://electronics.howstuffworks.com/question694.htm>
- [20] Vacuum deposition [online]. verze 13.3.2013 [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Vacuum_deposition
- [21] HARSHA, K. S. S. *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*. Amsterdam: Elsevier, 2006. ISBN 978-0-08-044699-8.
- [22] POPOVIC, R.S. *Hall Effect Devices*. Second Edition. Bristol: Institute of Physics, 2003. ISBN 0-7503-30855-9.