VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2024

Matej Michalko

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DEPOZICE GAN NANOKRYSTALŮ S AG NANOČÁSTICEMI

DEPOSITION OF GAN NANOCRYSTALS WITH AG NANOPARTICLES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE **Matej Michalko**

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE **Ing. Vojtěch Čalkovský**

SUPERVISOR

BRNO 2024

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

w~¢ğ¬ī: ~©~ªğł±©ħ:®°ğ¡£

E¢±²~´W	E¢±²~´:¤·¸§©ğª¬ī¦-:§¬5£¬Ļ°±²´ī
p²³¢£¬²W	**j ~²£¨: j §¡¦~ª©-**
p²³¢§¨¬ī:®°-¥°~«W	c·¸§©ğª¬ī:§¬5£¬Ļ°±²´ī:~:¬~¬-²£¡¦¬-ª-¥§£
p²³¢§¨¬ī:- -°W	£¸:±®£¡§~ª§¸~¡£
s£¢-³¡ī:®°ğ¡£W	**f¬¥K:s-¨²ř¡¦:Ɔ~ª©-´±©Ļ**
^©~¢£«§¡©Ļ:°-©W	OMOPLOQ
þ	
þ	

l£¢§²£ª: κ±²~´³: sğ«: ´þ±-³ª~¢³: ±£: ¸ğ©-¬£«: ŋKNNNLNVVU: -þ´·±-©Ļ¡¦: Θ©-ªğ¡¦: ~þ±£: p²³¢§¨¬ī«~þ¸©³Θ£ ¬ī«:łğ¢£«:s r q:´þ_°¬ř:³°ŋ³¨£:¬ğ±ª£¢³¨ī¡ī:²ħ«~: ~©~ªğł±©ħ:®°ğ¡£W

a£®-¸§¡£:d~k:¬~¬-©°·±²~ª f:±þ^¥:¬~¬-ŋğ±²§¡£«§

p²°³ŋ¬ğ:¡¦~°~©²£°§±²§©~:®°- ªł«~²§©·:κ©-ª³W

d~k:¨£:®-ª-´-¢§ŋ:±þ®łī«Ļ«:®łī£¡¦-¢£«l:©²£°Ļ:±£:¨£´ī:¨~©-:´£ª«§:®£°±®£©²§´¬ī:®°-:®-ª-´-¢§ŋ-´Ļ®°f«·±ª¦:q£¬²-:«~²£°§ğª:ª¸£:®łł§®°~´-´~²:³¬§©ğ²¬ī:¬ī¸©-²£®ª-²¬ī:«£²-¢-³l:©¢·:±®-ª³:±þ~²-«ğ°¬ī«§±´~¸©·:d~:§¬²£°~¥³¨ī:¢³±ī©-´ħ:§-¬²·:-þ¬ī¸©ħ:£¬£°¥§§K:kī¸©ğ:²£®ª-²~:®°-¡£±³:³«-5Ɔ³¨£:®łī®°~´³:d~k¬~¬-±²°³©²³°:´·©~¸³¨ī¡ī:¤-²-ª³«§¬§±¡£¬ŋ¬ī:´ª~±²¬-±²§l:©²£°ħ:ª¸£:-®²§«~ª§¸-´~²:®łī²-«¬-±²ī:©-´-´Ļ¡¦¬~¬-±²°³©²³°K: p²³¢£¬²: ®°-´£¢£: °£ΘΘ£°Θ¬ī: ±²³¢§§: ®łī®°~´·: ~þ~®ª§©~¡£: d~k: ¬~¬-©°·±²~ª fK: r 5§²ī«§-¬²-´Ļ¡¦:~þ~²-«ğ°¬ī¡¦:±´~¸©f:®łł§®°~´ī:d~k:¬~¬-©°·±²~ª·:±þd~:¬~¬-±²°³©²³°~«§:¬~:©łł£«īī©-´Ļ¡¦±³ ±²°ğ²£¡¦: ¸~: °f¸¬Ļ¡¦: ¤·¸§©ğª¬ī¡¦: ®-¢«ī¬£©: E²£®ª-²~: ±³ ±²°ğ²³l: £¬£°¥§£: §-¬²fl: KKKFK: k~®łł§®°~´£¬Ļ¡¦: ¬~¬-±²°³©²³°ğ¡¦: ³¢-³: ±²³¢-´ğ¬·: ¸ğ©ª~¢¬ī: ±²°³©²³°ğª¬ī: ~þ-®²§¡©ħ: ´ª~±²¬-±²§±þ¬~¬-ŋğ±²§¡£«§:^¥l:±þ-¦ª£¢£«:¬~: ³¢-³¡ī:~®ª§©~¡§:´þ- ª~±²§:r s:±£¬¸-°fK

`īª£: ~©~ªğł±©ħ:®°ğ¡£W

NF:m°-´ħ±²:°£ΘΘ£°Θ¬ī:±²³¢§§:¢£®-¸§¡£:~þ~®ª§©~¡£:d~k:¬~¬-±²°³©²³°K:

OF:m°-´ħ±²:±ħ°§§:¢£®-¸§¡:d~k:¬~¬-©°·±²~ª f:¬~:p§l O:±³ ±²°ğ²:~þ¬ğ±ª£¢¬ħ:®-©°·²§:²ř¡¦-:©°·±²~ª f:^¥©ª~±²°·K

PF: m°-´£¢£¬ī: ±²°³©²³°¬ī: ~þ-®²§¡©ħ: ~¬~ªĻ¸·: E^c j l: p b j l: o~«~¬-´~: ±®£©²°-±©-®§£l ¤-²-ª³«§¬§±¡£¬¡£l :FK

p£¸¬~«:¢-®-°³ŋ£¬ħ:ª§²£°~²³°·W

g^k d l: i££J t - -¬X: g b l k l: a~£J t - -X: p^e l l l: q°§ª-¡¦~¬X: m l i v^h l s l: ^ª£¶~¬¢£°: vKX p^o^s^k^h r j ^o l:_~ª~±³ °~«~¬§~«:£²:~ªK:b¬£°¥·:¡-³®ª§¬¥:®°-¡£±±£±:§¬:f¬d~kLd~k:¬~¬-®§ªª~°ª§¥¦²: £«§²²§¬¥: ¢§-¢£±: £« £¢¢£¢: µ§²¦: ^¥: ~¬¢: ^¥Lp§l O: ¬~¬-®~°²§¡ª£±K: g-³°¬~ª: -¤: j ~²£°§~ª±`¦£«§±²°·K: OMNOI: °-ŋK: OOI: ŋK: QMI: ±K: ONTQVJONTRPK: fp p k: MVRVJVQOUK: a-±²³®¬ħ: ¸W¦²²®±WLL¢-§K-°¥LNMKNMPVL¡O¨«PPTRV K

ABSTRAKT

Predstavená bakalárska práca sa zaoberá prípravou GaN nanokry²tálov s Ag nano£asticami. V teoretickej £asti je predstavený GaN, jeho vlastnosti a aplikácie. „alej sú uvedené moºné substráty pre rast GaN a metódy prípravy, s hlavným zameraním na MBE. Práca pojednáva aj o základných princípoch fotoluminiscencie a jej zvy²ovania pomocou kovových nano£astíc. Experimentálna £as´ sa zapodieva prípravou GaN nanokry²tálov s Ag nano£asticami. Najprv sú nadeponované Ga ostrov£eky na Si(111) substrát, Druhým krokom je nitridácia Ga. Následne sú nanesené Ag nano£astice rôznych ve©kostí. Jednotlivé kroky boli optimalizované a zmerané analyza£nými technikami ako SEM a fotoluminiscencia. Nakoniec bola vytvorená závislos´ zvy²ovania fotoluminiscencie v závislosti na ve©kosti Ag nano£astíc.

K‰Úƒ OVÉ SLOVÁ

GaN, Ag nano£astice, zosilnenie fotoluminiscencie, SEM

ABSTRACT

The presented bachelor thesis deals with the preparation of GaN nanocrystals with Ag nanoparticles. In the theoretical part GaN, its properties and applications are introduced. Furthermore, possible substrates for GaN growth and preparation methods are presented, with a main focus on MBE. The thesis also discusses the basic principles of photoluminescence and its enhancement using metal nanoparticles. The experimental part deals with the preparation of GaN nanocrystals with Ag nanoparticles. First, Ga islands are deposited on Si(111) substrate, the second step is Ga nitridation. Subsequently, Ag nanoparticles of di erent sizes are deposited. The di erent steps were optimized and measured by analytical techniques such as SEM and photoluminescence. Finally, the dependence of the photoluminescence enhancement on the size of Ag nanoparticles was established.

KEYWORDS

GaN, Ag nanoparticles, photoluminescence enhancement, SEM

MICHALKO, Matej. Depozice GaN nanokrystal· s Ag nano£ásticemi. Brno: Vysoké u£ení technické v Brn¥, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Physical Engineering, 2024, 45 s. Bakalárska práca. Vedúci práce: Ing Vojt¥ch ƒalkovský

Vyhlásenie autora o pôvodnosti diela

Meno a priezvisko autora:	Matej Michalko
VUT ID autora:	238554
Typ práce:	Bakalárska práca
Akademický rok:	2023/24
Téma záv¥re£nej práce:	Depozice GaN nanokrystal· s Ag nano-£ásticemi

Vyhlasujem, ºe svoju závere£nú prácu som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho závere£nej práce, s vyuºitím odbornej literatúry a ¤al²ích informa£ných zdrojov, ktoré sú v²etky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej závere£nej práce ¤alej vyhlasujem, ºe v súvislosti s vytvorením tejto závere£nej práce som neporu²il autorské práva tretích osôb, najmä som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a/alebo majetkových a som si plne vedomý následkov poru²enia ustanovení § 11 a nasledujúcich autorského zákona ƒeskej republiky £. 121/2000 Sb., o práve autorskom, o právach súvisiacich s právom autorským a o zmene niektorých zákonov (autorský zákon), v znení neskor²ích predpisov, vrátane moºných trestnoprávnych dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia £asti druhej, hlavy VI. diel 4 Trestného zákonníka ƒeskej republiky £. 40/2009 Sb.

Brno ....

podpis autora*

* Autor podpisuje iba v tla£enej verzii.

PO„AKOVANIE

Rád by som po¤akoval vedúcemu bakalárskej práce pánovi Ing. Vojt¥chovi ƒalkovsému za konzultáciu, podnetné návrhy k práci a u£enie k samostatnej práci. „alej by som chcel po¤akova´ doc. J. Machovi za konzultácie a pomoc pri opravách. Chcel by som po¤akova´ aj svojim spolubojovníkom v kafárne.
Táto práca bola vytvorená za podpory výzkumnej infra²truktúry CzechNanoLab (ID LM2023051, M’MT, 2023 2026) , CEITEC Vysoké u£ení technické v Brn¥.

Obsah

Úvod 3

1 GaN 5
1.1 Polarizácia 5
1.2 Vyuºitie GaN 6
1.3 Substráty pre rast GaN 8
1.3.1 Safír 10
1.3.2 Karbid kremíka 11
1.3.3 Kremík 11
1.3.4 Arzenid galitý 12
1.3.5 $LiGaO_2$ 12

2 Epitaxia 15
2.1 Molekulárna zväzková epitaxia 16
2.2 MOVPE 18
2.3 HVPE 19
2.4 Kvapková Epitaxia 20

3 Fotoluminiscencia 23
3.1 Fotoluminiscencia GaN 24
3.2 Zvy²ovanie fotoluminiscencie pomocou kovových nano£astíc 24

4 Príprava GaN nanokry²tálov s Ag nano£asticami 27
4.1 Depozícia GaN 27
4.1.1 Depozícia gália 28
4.1.2 Nitridácia 29
4.2 Pridanie Ag nano£astíc 31
4.3 Meranie fotoluminiscencie 32
4.3.1 Fotoluminiscencia GaN nanokry²tálov 33
4.3.2 Fotoluminiscencia GaN s Ag nano£asticami 34
4.4 Rast GaN na graféne 36

Záver 39

Zoznam symbolov a skratiek 41

Literatúra 42

Úvod

Nitrid galitý (GaN) jedôleºitou sú£as´ou moderného priemyslu uº 50 rokov. V poslednej dobe sa vedci zaoberajú týmto materiálom v¤aka jeho zaujímavým vlastnostiam ako je jeho ²iroký zakázaný pás, spadajúci do ultra alovej oblasti svetelného spektra, chemická a mechanická stabilita a vysoká tepelná kapacita. V¤aka ²irokému zakázanému pásu, vysokému prieraznému napätiu a vysokej elektrónovej mobilite je nitrid gallitý vhodným materiálom na výrobu vysokovýkonných tranzistorov a iných vyokofrekven£ných sú£iastok, schopných funkcie pri vysokých teplotách. Asi najdôleºitej²ou sú£iastkou z GaN je modrá LED.

LED diódy sú známe svojou vysokou ú£innos´ou, dlhou ºivotnos´ou a environmentálnou udrºate©nos´ou. V posledných desa´ro£iach zaznamenali LED výrazný technologický pokrok, £o im umoºnilo sta´ sa k©ú£ovými prvkami v rôznych oblastiach osvetlenia a elektroniky. Jednou z metód pre zlep²enie efektivity LED je implementovanie kovových nano£astíc do blízkosti povrchu LED. V kovových nano£asticiach dochádza k tvorbe povrchových plazmónov, v¤aka ktorým dochádza k zvý²eniu luminiscencie.

V tejto práci sa £itate© dozvie základné údaje o GaN, jeho vyuºití a substrátoch pre jeho rast. V druhej kapitole sa £itate© oboznámi so základmi epitaxného rastu a moºnos´ami výroby GaN. „al²ia kapitola tejto práce rozoberá fotoluminiscenciu a moºnosti jej zlep²enia pomocou strieborných nano£astíc. V poslednej kapitole je prezentovaná experimentálna £as´ mojej práce. V nej sa zaoberám prípravou GaN nanokry²tálov a následným nanesením strieborných nano£astíc rôznych ve©kostí. Tvorba GaN nanokry²tálov pozostáva z troch dôleºitých krokov: depozícia gáliových (Ga) ostrov£ekov a nitridácie týchto ²truktúr pre transformovanie Ga ostrov£ekov na GaN nanokry²tály. Následne diskutujem zmenu vo fotoluminiscen£ných spektrách a závislos´ fotoluminiscencie na ve©kosti strieborných nano£astíc.

1 GaN

Nitrid galitý s chemickým ozna£ením GaN je polovodi£ skupiny III/V vyuºívaný v rozmanitých elektrických a optoelektrických sú£iastkach. Jeho ve©kou prednos´ou je jeho ²iroký, priamy zakázaný pás o hodnote $3,42$ eV pri teplote 300 K [1], v¤aka ktorému je pouºívaný v optických zariadeniach pracujúcich v oblasti modrého svetla aº UV ºiarenia. Najznámej²ím prípadom je modrá "Light Emitting Diode" (LED).

Nitrid galitý sa skladá z atómov gália a atómov dusíka. GaN môºe kry²talizova´ v ²tyroch rôznych kry²talických ²truktúrach: kubická sfaleritická ²truktúra, hexagonálna wurtzitická ²truktúra, kubická ²truktúra kamennej soli a centrálne symetrická pnma ²truktúra. Tri základné ²truktúry sú zobrazené na obr. 1.1. V¤aka svojej vysokej termodynamickej stabilite je wurtzitická ²truktúra GaN naj£astej²ie ²tudovanou spomedzi spomenutých ²truktúr. Túto kry²talickú ²truktúru vieme opísa´ ako dve do seba vloºené hexagonálne tesne usporiadané mrieºky zvané ako HCP (z angl. hexagonal close packed), kde kaºdá mrieºka je tvorená atómami jedného prvku. HCP mrieºku vieme popísa´ dvoma mrieºkovými parametrami, d¨ºkou hrany základne a a vý²kou bunky c. Wurtzitická ²truktúra je tvorená dvoma HCP mrieºkami, ktoré sú navzájom posunuté v smere $[000\bar{1}]$ o $3/8\,c$ alebo $5/8\,c$.

Ideálny pomer mrieºkových parametrov c/a je $\sqrt{8/3} = 1,633$. Mrieºkový pomer wurtzitického GaN je o nie£o men²í, $c/a = 1,626$. Je to spôsobené ve©kým rozdielom elektronegativity medzi N a Ga atómami, v¤aka ktorému sa v smere $[000\bar{1}]$ tvoria anióny a katióny. Prí´aºlivá elektrostatická sila následne spôsobuje zmen²enie pomeru c/a. Zníºenie mrieºkového pomeru má za dôsledok vy²²iu stabilitu wurtzitickej ²truktúry v porovnaní so stabilitou sfaleritickej ²truktúry. K takejto deformácií dojde jednoduch²ie pri zmen²ovaní vzdialenosti medzi A-b po prípade B-a, ako pri zmen²ení vzdialenosti medzi A-a prípadne B-b. Dôsledkom týchto ²truktúrnych deformácií je následná moºná ako spontánna polarizácia [2].

’truktúrne zmeny môºeme pozorova´ aj pri zmene dimenzie GaN. Tieto zmeny v ²truktúre majú za následok zmenu v elektrických vlastnostiach v¤aka £omu majú nízkodimenzionálne ²truktúry rôzne vyuºitie [3].

1.1 Polarizácia

Okrem ²truktúry kry²tálu závisia povrchové i objemové vlastnosti materiálu aj na polarizácí. Polarizáciu GaN kry²tálu môºme klasi kova´ pod©a kry²talogra ckej orientácie ako: a) polárne, rastúce v smeroch $[(000\bar{1}); (0001)]$, b) nepolárne v smeroch $[(10\bar{1}0)(11\bar{2}0)]$, a c) semipolárne. (Projekcia osi c na normálu k povrchu stanovuje ve©kos´ polarizácie mrieºky v tomto smere.) Polárne GaN kry²tály rastúce pozd¨ºosi c vieme následne rozdeli´ na Ga-polárne a N-polárne. Ga-polarita nastáva pri

Obr. 1.1: Tri elementárne bunky hlavných ²truktúr GaN: (a) sfaleritické GaN; (b) wurtzitická GaN; (c) halitická ²truktúra GaN. [2]

posune mrieºky dusíka o5=8 c vo£i mrieºke s atómami gállia. N polarita nastáva pri posune o3=8 c.

1.2 Vyuºitie GaN

Nitrid galitý na²iel v¤aka svojim dobrým vlastnostiam vyuºitie v rôznych technických odvetviach.

Jedným z najznámej²ích vyuºítí GaN je modrá LED. V roku 1994 Nakamura a spol. [4] vytvorili na základe GaN prvú svetelnú diódu, ktorá vyºarovala svetlo svetlomodrej farby. Za tento objav boli I. Akasaki, H. Amano a S. Nakamura ocenený v roku 2014 Nobelovou cenou za fyziku. V¤aka tejto technológií otvorili dvere pre obrovskú ²kálu rôznych LED displejov, ke¤ºe diódy ostatných farieb RGB spektra boli v tej dobe priemyselne vyrábané. LED osvetlenie má oproti oby£ajným ºiarovkám vy²²iu ºivotnos´ (okolo 50 000 hodín), ni º²iu spotrebu energie a vysokú spo©ahlivos´. Efektivita LED je v porovnaní s klasickými ºiarovkami obrovská, 210 lumen/watt alebo 30% svetelnej efektivity, zatia© £o ºiarovka má okolo 15 lumen/watt alebo 2% svetelnej efektivity. V moderných technológiách na²li GaN LED uplatnenie v displejoch s kvapalnými kry²tálmi. GaN LED vyºarujúce v UV oblasti sa pouºívajú na dezinfekciu vody a pomaly za£nú nahradzova´ ortu´ové lampy [5]. GaN sa môºe pouºí´ aj ako detektor toxických plynov ako napríklad CH_2O, ke¤ºe pri adsorbovaní plynu na GaN sa zmenia jeho elektrické vlastnosti a v¤aka dobrému vedeniu náboja je jednoduché zaznamena´ tieto zmeny [6].

GaN prinieslo pokrok aj v oblasti výroby meni£ov výkonu. V¤aka vysokonapä´ovým GaN-HFET bolo moºné vytvori´ meni£e v normálovom stave vypnuté

s vysokými prepínacími frekvenciami [7]. V £lánku [8] úspe²ne demon²trovali vysokoteplotný terahertzový detektor za pomoci GaN-HEMT. Takýto THz detektor je oproti komer£ným schopný mera´ aº do 200°C.

1.3 Substráty pre rast GaN

Pre rast kvalitných polovodi£ov sa najviac hodí homo-epitaxia. Takto bola tvorená vä£²ina polovodi£ov s výnimkou rastu kremíku a GaN na Safíre sa v²etky polovodi£e komer£ne tvorili ako objemové kry²tály. V prípade GaN objemových kry²tálov je mo°né pou°í´ komer£né metódy, ktoré sú v²ak ve©mi nákladné. Preto sa vedci zameriavajú na hetero-epitaxnú tvorbu GaN. Pred vytvorením GaN diódy prevládal názor, °e efektívnos´ luminiscencie závisí na £istote kry²tálu. Hodnota hustoty dislokácií bola po°adovaná rádovo v 10^6cm $^{-2}$ [9]. Je pravda, °e pre p-n prechod GaN svetelnej diódy bola zaznamenaná vysoká luminiscen£ná efektivita i napriek hustote dislokácií o ²tyri rády vy²²ia. Zdalo by sa teda, °e dislokácie v GaN nedegradujú optické a elektrické vlastnosti zariadení. Pre zlo°itej²ie systémy vy°adujúce rozsiahlej²ie plochy alebo vy²²ie výkony to tak nie je a platí, °e hustota dislokácií ovplyv¬uje výkonnos´ zariadení. Pre zlep²enie vlastností je tak potrebné nájs´ £o najvhodnej²í substrát. Pre GaN bolo dokumentovaných viacero substrátov, ako napríklad rôzne polovodi£e, kovy alebo oxidy £i nitridy kovov. Naj£astej²ie pou°ívané substráty sú uvedené v tabu©ke 1.1 aj so základnými mrie°kovými parametrami a mrie°kovým nesúladom s GaN.

Materiál	’truktúra	Mrie°kový ko-e cient a (nm)	Mrie°kový ko-e cient c (nm)	Mrie°kový nesúlad (%)
GaN	Wurtzitická	0,319	0,519	0
AlN	Wurtzitická	0,311	0,498	2,5
Al_2O_3	Romboedrická	0,477	1,298	15
SiC (6H)	Wurtzitická	0,308	1,512	3,5
Si	Diamantová	0,543		21
GaAs	Sfaleritická	0,565		17
ZnO	Wurtzitická	0,325	0,521	1,8

Tab. 1.1: Mrie°kové kon²tanty a rozdiel mrie°kových parametrov rôznych materiálov

Vlastnosti výsledného polovodi£a závisia na rôznych parametroch substrátu. Medzi najdôleºitej²ie parametre patrí nesúlad mrieºky, ale ve©kú rolu zohrávajú aj ²truktúra kry²tálového substrátu, úprava povrchu, zloºenie, reaktivita povrchu, ako aj chemické, termodynamické a elektrické vlastnosti. V tab. 1.2 môºeme vidie´ niektoré vlastnosti substrátu a ich dopad na deponované kry²tály [10, 11].

Vlastnosti substrátu	Dôsledok pre substrát
Laterálny nesúlad mrieºok	Vysoké únikové prúdy v dôsledku vysokej hustoty dislokácií; krátka ºivotnos´ minoritných nosi£ov náboja; pokles ²peci ckej tepelnej vodivosti; zrýchlená difúzia ne£istôt
Vertikálny nesúlad mrieºok	Proti-fázové rozhrania; hranice inverzných domén
Povrchové stupne v neizomorfných substrátoch	Nesúladné hranice obalu
Rozdiel v koe cientoch tepelnej vodivosti	Tepelne indukované napätie vo lme
Nízky koe cient tepelnej vodivosti	Slabá disipácia tepla
Rozdiel v chemickom zloºení oproti epitaxiálnej vrstve	Zne£istenie lmu prvkami substrátu; elektronické stavy na hraniciach vytvorené rozbitými väzbami; nízka zmá£avos´ substrátu pri rastúcom lme
Nepolárny povrch	Zmie²ané polarity v epitaxiálnej vrstve

Tab. 1.2: Vlastnosti substrátu pre rast GaN a ich dôsledky [11].

Ako môºeme pozorova´ v tab. 1.2, mrieºkový nesúlad vo ve©kej miere ovplyv¬uje výsledný kry²tál.

1.3.1 Safír

Najbeºnej²ie pouºívaný substrát pre rast GaN je uº po desa´ro£ia monokry²tál Al_2O_3, inak známy ako Safír. V roku 1969 bol prvý krát pouºitý oxid hlinitý pre rast GaN pomocou metódy epitaxie z hydridových pár (HVPE-Hydride vapour-phase epitaxy) [12]. Safír je známy pre jeho pevnos´ a tvrdos´. Bol jedným z prvých kry²-tálov s vysokým bodom tavenia (2400°C), ktorý bol vyrábaný na priemyselnej úrovni, a stal sa jedným z najlep²ie preskúmaných a s©ubných substrátov pre rast III-V polovodi£ov. V¤aka ²irokému zakázanému pásu a priesvitnosti kry²tálu na²iel ve©ké uplatnenie v optoelektrických zariadeniach, ako napríklad transparentný podklad pre svetelné diódy [13].
Nevýhodou Al_2O_3 je napríklad vysoký mrieºkový nesúlad s GaN, ktorý dosahuje hodnotu 15 % a má za následok vysokú hustotu dislokácií v hodnotách okolo 10^{10}cm $^{-2}$[10]. Koe cient tepelnej roz´aºnosti Safíru je vä£²í ako GaN, £o spôsobuje tvorbu biaxiálneho napätia pri ochladzovaní. Pri hrub²ích vrstvách nadeponovaného lmu GaN môºe dôjs´ k tvorbe defektov v kry²talickej mrieºke alebo aº k praskaniu lmu alebo substrátu. „a©²ím limitom substrátu je nevodivos´, takºe kontakty musia by´ privádzané na prednú stranu zariadenia. Problémom môºe by´ aj spontánne dopovanie GaN vrstvy za pomoci kyslíka. Aj napriek v²etkým nevýhodám je Safír jedným z najpouºívanej²ích substrátov pre rast GaN vrstiev, £i uº v¤aka faktu, ºe je jedným z najlep²ie preskúmaných substrátov, alebo v¤aka lacnej výrobe a moºnosti tvorby aº 12 palcových dosiek.

Pri epitaxií ovplyv¬uje orientácia kry²talických rovín substrátu výslednú orientáciu rovín nadeponovaného lmu. Naj£astej²ie pouºívaná orientácia Safíru pri deponácií GaN lmu je (0 0 0 1) ozna£ovaná aj ako c-rovina. Pri deponovaní na c-rovinu Al_2O_3 je výsledná orientácia GaN rovín tieº (0 0 0 1) ale nato£ená o 30° v rovine GaN kry²tálov. K nato£eniu dochádza kvôli zmierneniu mrieºkového nesúladu, ktorý by inak bol aº 30 %. Deponuje sa aj na rovinu (1 1 2 0), nazývanú a-rovina, s ktorou má GaN menej ako 2 % mrieºkový nesúlad. I napriek tomuto faktu nebol zatia© zaznamenaný ºiadny vä£²í rozdiel medzi deponáciou na a c -rovinu.
Pre dosiahnutie kvalitného GaN je potrebné upravi´ povrch substrátu. Pre priamu úpravu povrchu Safíru sa pouºíva vyºíhanie pri 1400°C pri kon²tantom prúde atmosferického vzduchu po dobu 5 min. Tento proces vytvorí povrch s kvadratickým priemerom (RMS - root mean squared) drsnosti 0,3 nm. V druhom kroku sa substrát nitriduje pomocou dusíkovej plazmy, aby do²lo k zmene zmá£avosti, zníºeniu defektov a nitridová vrstva môºe zvý²i´ mobilitu elektrónov. Bolo zaznamenané, ºe takto upravený povrch zlep²oval optické vlastnosti GaN [14]. V tre´om kroku je na substrát nadeponovaná tenká vrstva, okolo desiatok nanometrov, AlN alebo GaN pri niº²ích teplotách okolo 500-550°C.[10]

1.3.2 Karbid kremíka

„a©²ím vhodným substrátom pre epitaxný rast GaN je karbid kremíku SiC. Má dobré mechanické vlastnosti a v porovnaní so Safírom má niektoré lep²ie vlastnosti ako napríklad ove©a ni º²í rozdiel mrie ºkových parametrov (3,5 %) a vy²²iu tepelnú vodivos´ (4,9 W cm ^{1} K ^{1}). V¤aka lep²ej tepelnej vodivosti je preferovaný substrát pre výrobu vysoko výkonných elektronických zariadení. Pomocou dopovania SiC je mo ºné vytvori´ vodivé substráty, pomocou ktorých je mo ºné privies´ elektrické kontakty aj na zadnú stranu zariadenia [11]. Priamy rast GaN je v²ak ve©mi náro£ný kvôli ve©mi nízkej zmá£avosti GaN na SiC povrchu. Aby sa predi²lo rastu ostrov£ekov, pou ºíva sa vyrovnávajúca vrstva AlN ako je zobrazené na obr. 1.2, to ale zvy²uje rezistivitu substrátu. SiC má síce s GaN malý rozdiel mrie ºkových parametrov, ale je problematické vytvori´ hladký povrch[15]. V porovnaní so Safírom je ´a º²ie opracova´ SiC povrch (RMS drsnos´ 1 nm), £o má za následok vy²²iu hustotu ²róbových dislokácií. Najvä£²ou preká ºkou pre komer£né zavedenie je cena jedného 4 palcového wafera, ktorá sa pohybuje okolo 1300 €

Obr. 1.2: Schematické nazna£enie a) tvorby GaN ostrov£ekov na SiC a b) vyu ºitia vyrovnávace AlN vrstvy pre rast GaN lmu [11].

1.3.3 Kremík

Kremík Si je v polovodi£ovom priemysle £asto pou ºívaný substrát srozsiahlou výrobou a s dobre preskúmanými výrobnými procesmi. Ke¤ ºe SiC substrát je drahý

pre vä£²ie pouºitie, vedci za£ali skúma´ Si ako substrát, nako©ko je lacný na výrobu. Má dobré mechanické vlastnosti, vynikajúcu termálnu stabilitu a moºnos´ dobrej povrchovej úpravy. Si wafery sú dostupné v rôznych kry²talogra ckých orientáciách, na ktorých je moºné rás´ ako kubické, tak aj hexagonálne ²truktúry GaN. Kvalita GaN vyrobeného na Si substráte je v²ak porovnate©ne hor²ia ako na SiC alebo Safíre. Je to hlavne kvôli ve©kému rozdielu mrieºkových parametrov (16,9 %) ale aj kvôli sklonu Si tvori´ pri nitridácií amorfný SiN, ktorý môºe spôsobova´ nízku svietivos´ nadeponovaného GaN. Tvorí sa hlavnena rozhraní Si a GaN pri depozícií, £o spôsobuje ve©kú hustotu dislokácií. Tento problém je moºné vyrie²i´ pomocou SiC alebo AlN vyrovnávajúcej vrstvy. [11, 16, 10]

1.3.4 Arzenid galitý

Arzenid galitý GaAs tak ako aj Si substráty sú cenovo prijate©né a dostupné aj vo ve©kých waferoch. GaAs sa zdá by´ vhodnej²ím lebo GaN a GaAs sú III-V polovodi£e, £iºe majú rovnakú izoelektronickú ²truktúru. „al²ou výhodou je spolo£ný element Ga, ktorý pri nitridovaní môºe tvori´ GaN ako je ukázané na obr. 1.3 [17]. Ve©kou výhodou je aj dobre popísaný výrobný proces, ktorým je moºné tvori´ polárne aj nepolárne substráty s rôznymi kry²talogra ckými orientáciami. Nevýhodou arzenidu galitého je ve©ký rozdiel mrieºkových kon²tánt (20 %) v porovnaní s nitridom galitým. Problematická je aj nízka tepelná vodivos´, kapacita a rozdielna termálna roz´aºnos´ oproti GaN [10].

1.3.5 $LiGaO_2$

Jedným z najlep²ích súladov mrieºkových kon²tánt s GaN má $LiGaO_2$ okolo 0,9 %. V¤aka tomu je moºné deponova´ GaN priamo na $LiGaO_2$ bez pouºitia vyrovnávajúcej vrstvy. Bolo preukázané, ºe GaN deponovaný na $LiGaO_2$ substráte dosahoval vy²²iu kvalitu ako GaN na kremíkovom substráte. Zheng a spol. dokázali moºnos´ polarizácie GaN pomocou nitridovania $LiGaO_2$ substrátu[18]. $LiGaO_2$ má ºia© nízku tepelnú stabilitu a vodivos´ ale oproti GaN vysokú tepelnú roz´aºnos´. Výhodou $LiGaO_2$ je jednoduché a rýchle leptanie, v¤aka £omu je moºné prenies´ kvalitný GaN z $LiGaO_2$ na substrát s dobrou tepelnou vodivos´ou, alebo vytvori´ vo©ne stojacu vrstvu GaN.[19, 10]

Obr. 1.3: Schéma tvorby GaN lmu na GaAs substráte [10].

2 Epitaxia

Rast tenkých vrstiev vysokokvalitných kry²tálov je v dne²nej dobe dôleºitou sú£as-´ou produkcie rôznych elektronických sú£iastok a mechanizmov. Epitaxný rast sa zaoberá depozíciou materiálu v podobe tenkých vrstiev na kry²talickom podklade, pri£om daný tenký lm sa snaºí napodob¬ova´ kry²talické usporiadanie atómov subsrátu, na ktorý je daná vrstva naná²aná. Pre moderné technológie je dôleºitá hlavne heteroepitaxia, teda epitaxný rast vrstiev odli²ného chemického zloºenia ako je materiál substrátu. Rozli£né kry²talické materiály majú rôznu mrieºkovú kon²tantu. Pri homoepitaxií sa mrieºkový parameter neprejaví v kvalite nadeponovanej vrstvy kvôli tomu, ºe substrát má rovnaký mrieºkový parameter. Problémy za£nú nastáva´ pri heteroepitaxií. Ke¤ºe substrát je tvorený z iného materiálu ako deponovaná kry²talická vrstva, má aj iný mrieºkový parameter. Nesúlad v mrieºkovom parametri je prí£inou pnutia v materiáli, £o môºe zaprí£ini´ rôzne nechcené efekty. Jedným z naj£astej²ích efektov je tvorba dislokácií v oblasti okolo rozhrania substrátu a materiálu. Pre kvalitnú vrstvu je teda ºiadúce ma´ £o najmen²í rozdiel mrieºkových parametrov.

Dôleºitos´ epitaxie je aj pri tvorbe rôznych nano²truktúr pozostávajúcich z rozmanitých kvantových bodiek, kvantových drôtov a kvantových jám. V¤aka epitaxnému rastu môºeme pozorova´ zaujímavé vlastnosti týchto ²truktúr, ktoré boli predpovedané teoreticky kvantovou mechanikou pevných látok. Epitaxia sa dá opísa´ ako kontrolovaný fázový prechod, ktorého výsledkom je monokry²talický povrch alebo monokry²talické ²truktúry. Proces fázového prechodu sa dosiahne v¤aka nukleácií, ktorá umoºní tvorbu vrstvy na povrchu substrátu. Vzniká tak priestor medzi vrstvami, ktorý nemusí by´ chemicky alebo ²truktúrne homogénny a zhodný so substrátom a nanesenou vrstvou. Rozde©ujeme dva druhy epitaxie: Homoepitaxiu, pri ktorej sú substrát a nadeponované vrstvy chemicky zhodné a heteroepitaxiu, rast vrstiev chemicky odli²ných od substrátu. Epitaxná kry²talizácia vedúca k rastu kry²tálu orientovaného v smere substrátu je zaloºená na viacerých procesoch. Základným procesom je prechod z metastabilnej fázi materiálu na tenkú vrstvu na povrchu substrátu.

Existuje nieko©ko rastových módov, nazna£ených na obr. 2.1, pod©a ktorých sa môºe deponovaná vrstva tvori´. Tri naj£astej²ie módy sa nazývajú mód vrstva po vrstve alebo Frank-van der Merwe, ostrov£ekový alebo Volmer- Weber, vrstva plus ostrov£ek alebo Stranski-Krasta. Mód, ktorým vrstva rastie, záleºí na viacerých faktoroch, ako napríklad neúplná zhoda medzi mrieºkou substrátu a vrstvy, teplota pri ktorej kry²tál rastie alebo energia pri©nutia. [20, 21, 22]

Rastové módy:

1. Volmer-Weber (ostrov£eky) Prí´aºlivé sily medzi atómami deponátu navzájom sú silnej²ie, ako sily medzi podkladom a deponátom. Na substráte tak vznikajú zhluky naná²aných atómov, tvoriace rastúce ostrov£eky. Tento ratový mód je zobrazený na 2.1 a).
2. Stranski-Krastanov (vrstav s ostrov£kmi) Zo za£iatku atómy tvoria súvislé vrstvy. Pri ur£itej hrúbke vrstvy danej rôznymi chemickými a fyzikálnymi parametrami sa za£nú tvorí´ na povrchu ostrov£eky. Tento ratový mód je zobrazený na 2.1 b).
3. Frank-van der Merwe (vrstva po vrstve) Pre atómy dopadajúce na substrát je energeticky výhodnej²ie tvorí´ súvislé vrstvy, v¤aka £omu vznikajú atomárne hladké povrchy. Tento ratový mód je zobrazený na 2.1 c).

Obr. 2.1: Rastové módy po£as epitaxie pri rôznych monovrstvách (MV): a) Frank-van der Merwe (rast vrstva po vrstve), b) Stranski-Krastanov (rast vrstiev s ostrov£ekmi), c) Volmer-Weber (ostrov£ekový rast) [22].

2.1 Molekulárna zväzková epitaxia

Molekulárna zväzková epitaxia (MBE - Molecular Beam Epitaxy) je technika ur£ená pre rast tenkých a ultratenkých epitaxných vrstiev tvorených poväˇ£²inou kovmi a polovodi£mi. Proces deponácie je tvorený jedným alebo viacerými molekulárnymi zväzkami za podmienok UHV. Molekulárne zväzky sú tvorené atómami alebo molekulami, ktoré sú vytvorené zahriatím a následnou sublimáciou potrebného materiálu. Molekulárne zväzky sú násedne nasmerované na substrát, kde sa atómy spájajú a vytvárajú ²truktúry.

Ultravysoké vákuum (UHV - Ultra high vacuum) je potrebné k zamedzeniu kontaminácie naná²anej vrstvy po£as deponácie. Tieto kontaminácie by následne mohli zhor²i´ kvalitu deponovanej kry²talicej ²truktúry. MBE sa odli²uje od ostatných depozi£ných techník mo°nos´ou presného ovládania molekulárnych zväzkov a okolitých podmienok. „a©²ou výhodou priebehu MBE v podmienkach UHV je mo°nos´ pozorovania vytváranej kry²talickej ²truktúry v priebehu rastu (in situ). V¤aka analytickým metódam, ako je vysokoenergetická elektrónová difrakcia (RHEED - Re ection High Energy Electrone Di raction), re ektívna hmotnostná spektroskopia (REMS - re ection mass spectrometry), alebo spektroskopická elipsometria (SE - spectroscopic ellipsometry), je mo°né pozorova´ proces deponácie a zlep²ova´ podmienky pre £o najlep²iu kvalitu. Tieto metódy tie° pomáhajú nahliadnu´ do priebehu kry²talizácie a bli°²ie pochopi´ procesom stojacim za vznikom kvalitnej kry²talickej ²truktúry.

Molekulárne zväzky mô°eme vytvori´ pomocou takzvanej efúznej cely, zdroja atómov schematicky nazna£enej na obr. 2.2. Efúzna cela pozostáva z molybdénového kalí²ku, z vnútra potiahnutého vlo°kou z pyrolytického nitridu bóru (PBN). V kalí²ku sa nachádza materiál, ktorý je zdrojom atómov alebo molekúl, tvoriacich atomárny zväzok. Pred kalí²kom je umiestnené wolfrámové vlákno, zahrievané prechodom prúdu na teplotu $T \quad 2800$ K, pri ktorej nastáva termálna emisia elektrónov. Tieto termoemisné elektróny sú následne urýchlené pomocou rozdielu potenciálov smerom ku kalí²ku s materiálom. Elektrónovým ostrelovaním je zahriaty na teplotu, pri ktorej dochádza k odparovaniu materiálu. Takto vzniknuté neutrály následne prechádzajú cez kolimátor a smerujú priamo na substrát. Pri tomto procese sa mô°u neutrálne molekuly alebo atómy zrazi´ s urých©ovanými elektrónmi. Po£et takto vzniknutých iontov sa dá následne namera´ pomocou prúdu I_{ion} v ráde nA. Po£et ionizovaných atómov je priamo úmerný prúdu neutrálnych atómov alebo molekúl v molekulárnom zväzku.

V prípade MBE deponácie GaN je v kalí²ku Ga s 99,999%£istotou. K uvedeniu dusíka pre znitrizovanie nadeponovanej gáliovej vrstvy sa pou°ívajú rôzne techniky závisiace na type zdroja dusíka. Reaktívna molekulárna zväzková epitaxia (RMBE) vyu°íva ako zdroj dusíka NH_3, reaktívna iontová molekulárna zväzková epitaxia (RIMBE), molekulárna zväzková epitaxia za pomoci iontového zväzku (IBA-MBE) alebo MBE za pomoci plazmy, vyu°ívajúca rádiofrekven£ný (RF) plazmový zdroj, sú iba niektoré techniky, ktoré sa vyu°ívajú. Naj£astej²ie pou°ívanou technikou je RF plazmovo asistovaná molekulárna zväzková epitaxia. RF plazmový zdroj dusíka funguje na princípe induk£ného spárovania rezonan£nej frekvencie elektrónov v statickom magnetickom poli s rádiovými frekvenciami o frekvencií 13,56 MHz, £o spôsobuje vzplanutie plazmy vo výbojovej komore naplnenej dusíkom za tlaku rádu 10^{-3} Pa. Plazma pomocou disociácie molekúl tvorí atómový dusík. Atómy sa aj s nedisociovanými molekulami následne presúvajú cez diery na konci výbojovej

Obr. 2.2: Schéma efúznej cely pouºívanej pri molekulárnej zväzkovej epitaxií ako zdroj atómov z pevných materiálov

komory, ktoré pomáhajú minimalizova´ prechod iontov a elektrónov, aby vznikol neutrálny atómový prúd dusíka. Tento prúd je urých©ovaný smerom k depona£nej komore pomocou tlakového gradientu. Atomárny dusíka v¤aka nízkemu zrýchleniu dopadajú na substrát s nízkou energiou E 1 eV, £o umoºnuje priebeh reakcie medzi atómami dusíka a nadeponovaným gáliom. [23, 24, 21]
Na Ústave fyzikálneho inºinierstva sa pouºíva upravená technika IBA-MBE (ion beam assised molecular beam epitaxy). Ako zdroj gália sa pouºíva konven£ná efúzna cela opísaná vy²²ie. Pri tejto technike sa najprv nadeponuje vrstva gália na substrát zahriaty na T 300°C. Následne sa do systému privedie dusík pomocou iontového zdroja, genrujúceho ionty N_2^+ a N^+ s hypertermálnou energiou 50 - 100 eV. Tieto ionty dodávajú dostato£nú aktiva£nú energiu, v¤aka £omu nie je potrebné zahrieva´ substrát na vysoké teploty (1000°C) a je tak moºné tvori´ komplexnej²ie ²truktúry. Pomocou tejto techniky je moºné pripravova´ a sledova´ rast samostatných GaN nanokry²tálov. [25]

2.2 MOVPE

Jednou z najdôleºitej²ích techník pre ve©kovýrobu polovodi£ových sú£iastok sa stala odnoº chemickej depozíce z plynnej fázy takzvaná metaloorganická plynno-fázová epitaxia (MOVPE - metal-organic vapour-phase epitaxy) známa tieº ako metaloorganická chemická depozícia z plynnej fázy (MOCVD - metal-organic chemical vapour deposition). MBE a MOVPE sú teda dve naj£astej²ie spôsoby depozície III-V polovodi£ov. V porovnaní s MBE vyuºíva táto technika pre rast kry²tálov chemickú reakciu v plynnej atmosfére tvorenej prekurzormi. Výhodou MOVPE je moºnos´

nadeponovania takmer v²etkých druhov materiálov, aj takých, s ktorými by mohla ma´ MBE problém, ako napríklad fosfor. MOVPE má aj vy²²iu rýchlos´ rastu vrstiev, £o je výhodné pre rast hrubých vrstiev v ráde mikrometrov a pre industriálnu ve©kovýrobu. Vysoká rýchlos´ tvorby kry²tálov v²ak zabra¬uje pou°itiu MOVPE pre rast presných nano²truktúr, ako napríklad nanokry²tálov a kvantových bodiek.

MOVPE je proces, pri ktorom sa do komory so substrátom pú²´ajú plyny obsahujúce prekurzory, potrebné pre rast kry²tálov. Pre III-V polovodi£e sú III prvky naviazané na organické zlú£eniny. Napríklad gálium je privádzané do komory ako sú£as´ trimetylgália ($Ga(CH_3)_3$) v plynnej forme a V prvky sú privádzané naj£astej²ie ako sú£as´ hydridov (NH_3 alebo AsH_3).

Chemická reakcia MOVPE pre III-V polovodi£e sa dá zapísa´ ako:

$$A^{III} R_3 + B^{V} X_3 \;\; ! \;\; A^{III} + B^{V} + \text{organický ved©aj²í produkt.} \qquad (2.1)$$

Chemická zmes z plynov prúdi do reaktora laminárne rýchlos´ou medzi 0.1 a 1 ms ^{1}. Rozklad metaloorganických prekurzorov nastáva pri vysokej teplote, preto je v sústave zahrievaný na teplotu 1800°C len substrát, aby sa zabránilo deponácií na steny reaktoru. Sústava pre MOVPE je zobrazená na obr. 2.3.

Obr. 2.3: Schéma MOVPE reaktora [26]

2.3 HVPE

Metóda epitaxie z hydridových pár (HVPE - hydride vapour phase epitaxy) je odno° chemickej depozície z plynnej fázy vyu°ívajúca hydridy (AsH_3, PH_3, NH_3) a

chloridy (GaCl, $GaCl_3$, InCl) ako prekurzory. Uº pred viac ako 50 rokmi sa podarilo vedcom pod vedením H.P. Maruka nadeponova´ GaN pomocou HVPE na Safírový substrát. Táto technika je populárna pre rast ky²talických lmov rôznych polovodi£ov ako InP, GaAs alebo GaN. V dne²nej dobe je táto metóda vyuºívaná na rast kvalitných GaN substrátov v¤aka vysokej rastovej rýchlosti okolo 500 m/h [27]. Oproti ostatným metódam pre rast polovodi£ov má epitaxia z hydridov v plynnej fáze aj iné výhody, ako napríklad jednoduché vybavenie a proces tvorby, moºnos´ tvorby na ve©kú plochu a malé mnoºstvo ne£istôt. Pre komer£ne vyuºívaný dvojpalcový GaN substrát sa pohybuje hustota závitových dislokácií v rádoch okolo 10^6 cm^{-3}[28]. Hustota dislokácií v nadeponovanom GaN nepresahuje hustotu dislokácí na substrátovom zárodku, a teda kvalita GaN substrátu závisí na kvalite zárodku [29].

HVPE reaktor pozostáva zo systému plynných zdrojov, zahrievacieho systému reak£nej komory a výfukového systému. Reak£nú komoru HVPE reaktoru vieme rozdeli´ na dve £asti pod©a druhu reakcie na nízkoteplotnú zdrojovú a vysokoteplotnú rastovú £as´. V zdrojovej £asti je teplota okolo 850 °C. Vpú²´a sa tu HCl s vysokou £istotou, ktoré následne reaguje s tekutým Ga, aby vytvorilo prekurzorový plyn, ktorý následne putuje do druhej £asti rektora. Pri tejto reakcií vzniká ako ved©aj²í produkt vodík, ktorý je následne naviazaný na N_2, alebo iný moºný nosný plyn, a tieº putuje do vysokoteplotnej £asti reaktora.

Chemická reakcia, ktorá prebieha v nízkoteplotnej £asti vyzerá nasledovne:

$$Ga\,(l) + HCl\,(g) \;\; ! \;\; GaCl\,(g) + \frac{1}{2} H_2\,(g): \qquad (2.2)$$

V rastovej £asti reaktora reaguje GaCl s amoniakom pri teplotách okolo 1050 °C. Produktom tejto reakcie je GaN, deponovaný na substrát.

Chemickú reakciu rastovej £asti vieme zapísa´:

$$GaCl\,(l) + NH_3\,(g) \;\; ! \;\; GaN\,(s) + HCl + H_2\,(g): \qquad (2.3)$$

HVPE reaktory vieme rozdeli´ na dva hlavné druhy pod©a smeru prúdenia plynov v reak£nej komore, a to na horizontálny a vertikálny HVPE reaktor. Na Obr. 2.4 je schematicky zobrazený HVPE reaktor na GaN [28].

2.4 Kvapková Epitaxia

Ur£ité polovodi£ové nano²truktúry, ako napríkad nanobodky, je moºné necha´ rás´ pomocou konven£ných metód, ako je MOCVD alebo MBE len v Stranski Krastanov (SK) móde. Ten vyºaduje dostato£ný mrieºkový nesúlad medzi substrátom a nadeponovanou vrstvou, £o vedie k tvorbe závitových dislokácií, alebo iných defektov. Poºadované elektro-optické vlastnosti polovodi£ových ²truktúr môºu by´ v¤aka týmto

Obr. 2.4: Schéma HVPE reaktora [30].

defektom pozmenené, aº úplne eliminované. Kvôli tomu je ´aºké tvorí´ nanobodky s presnými optickými vlastnos´ami pomocou beºných metód. V roku 1990 navrhol N. Koguchi kvapkovú epitaxiu vyuºívajúcu MBE systém. Základom tejto metódy je nadeponovanie Ga kvapô£ok pomocou Knudsenovej cely na substrát zahrievaný na teplotu okolo 500°C. Po zastavení Ga prúdu sú následne kvapô£ky vystavené prúdu dusíkových iontov

Teplota Knudsenovej cely pri deponácií Ga kvapiek ovplyv¬uje hustotu pokrytia substátu. So vzrastajúcou teplotou rastie aj priemerná ve©kos´ a naopak hustota pokrytia klesá. Priemerná ve©kos´ a hustota nanobodiek závisí tieº na výkone plazmového zdroja. Pri niº²ích výkonoch bol priemer nanobodiek men²í, ale hustota pokrytia vä£²ia. [31]

3 Fotoluminiscencia

Luminiscencia je termín v²eobecne pouºívaný pre javy, pri ktorých materiál vytvára svetelné ºiarenie bez potreby zvý²enia termálnej energie, preto sa niekedy ozna£uje ako studená emisia . K studenej emisií dochádza ak materiál vyºiari svetlo po alebo po£as prijímania excita£nej energie ultra- alového ºiarenia alebo vysokoenergetických £astíc. Studenú emisiu vieme odlí²i´ od príbuzných fyzikálnych javov, ako Comptnov alebo Ramanov efekt, pomocou trvania daného javu. Zatia© £o Comptnov a Ramanov efekt trvajú 10^{-14} s, luminiscencia môºe trva´ od 10^{-9} s aº po nieko©ko storo£í. Rozli²ujú sa dva hlavné typy luminiscencie a fluorescencia - emisia svetla po£as oºarovania materiálu a fosforencia - vyºarovanie svetla po odobratí excita£ného ºiarenia. V praxi sa berie fluoresencia ako ºiarenie emitované do 10^{-8} s a fosforencia je vyºiarená po viac ako 10^{-8} s od odstránenia excita£ného ºiarenia.[32]

Luminiscenciu môºeme rozdelova´ aj pod©a pôvodu prijatej excita£nej energie na:

1. Fotoluminiscenciu - tvorená po excitácií pomocou fotónov o energii nieko©ko eV (napr. ultra alové ºiarenie).
2. Katódoluminiscenciu - excitované zväzkom rýchlich elektrónov o energii 10^{2} - 10^{3} eV.
3. Elektroluminiscenciu - excitácia pomocou priloºeného elektrického po©a.

Fotoluminiscencia (PL - Photoluminescence) je jav, ktorý nastáva pri oºiarení materiálu elektromagnetickou vlnou, ktorej vlnová d¨ºka môºe spada´ do spektra od vidite©ného svetla cez ultra alové aº po gamma ºiarenie. Ak je energia dopadajúceho ºiarenia $E_{ex} = \frac{hc}{_{ex}}$ rovnaká alebo vä£²ia ako energia potrebná pre nabudenie elektrónu z valen£ného pásu do vodivostného, vznikne excitovaný elekrón. Ten je v nestabilnom stave a môºe dôjs´ k spadnutiu na niº²í stav. Po£as týchto prechodov dochádza k uvo©neniu energie. Elektrón môºe podstúpi´ neºiarivý a ºiarivý prechod. Vyºiarené svetlo pri ºiarivom prechode môºe ma´ rovnakú alebo men²iu energiu ako E_{ex} £iºe rovnakú alebo vä£²iu vlnovú d¨ºku. V ojedinelých prípadoch je moºné vyºiari´ aj krat²ie vlnové d¨ºky ako pri Anti-Stokesovom jave.

Fotoluminiscencia sa pouºíva ako nede²truktívna anlytická metóda na skúmanie elektrickej ²truktúry polovodi£ových materiálov. Po£as merania sa zaznamenávajú po£ty ºiarivých prechodov v závislosti na vlnovej d¨ºke vyºiareného svetla. Tento proces je vyobrazený na obr. 3.1 a). Reálne polovodi£e nemajú dokonalú ²trukúru, ale obsahujú defekty ako napríklad vakancie alebo dislokácie. Tieto defekty môºu vytvára´ rôzne iné energetické stavy v ktorých sa môºu elektróny nachádza´, a teda aj rôzne energetické prechody prispievajúce do meraného spektra. [33, 34]

Obr. 3.1: a) Proces fotoluminiscencie [34], b) Fotoluminiscen£né spektrá GaN v závislosti na rôznych excita£ných intenzitách [35]

3.1 Fotoluminiscencia GaN

Fotluminiscen£né spektrá GaN zvy£ajne obsahujú dva píky intenzity. Pík s maximom v energií 3,40-3,42 eV sa nazýva modrý pík [35]. Vzniká pri modrej luminiscencii alebo emisia blízko hranice pásma (NBE - near-bandedge emision), za ktorú môºe zánik excitonov, teda rekombinácia elektrónov vo vodivostnom páse a dier vo valen£nom páse. Druhý pík, ktorý je £asto ²ir²í, je ozna£ovaný ako pík ºltej luminiscencie, ktorého maximum sa nachádza v energii 2,2 eV. Tento pík je spojený s vakanciami v GaN ²truktúre. Pomer medzi týmito píkmi sa berie ako jedno z hlavných kritérií pre ur£ovanie kvality GaN ²truktúr. ƒím je ºltý pík ni º²í, tým vy²²ej kvality je skúmaný GaN. Bolo v²ak dokázané, ºe pomer týchto píkov sa mení pri zmene excita£nej intenzity ako je zobrazené na obr. 3.1 b).

3.2 Zvy²ovanie fotoluminiscencie pomocou kovových nano£astíc

Kovové nano£atice sú známe v¤aka svojím schopnostiam rezonan£nej absorpcie a rozptylu svetla vo vidite©nej £asti spektra. Na rozhraní kovových nano£astíc a dielektrika môºe nasta´ jav zvaný povrchový plazmón (SP - surface plasmon), ktorý opisuje kolektívne oscilácie elektrónového plynu v kove. Ak je tento jav ohrani£ený, ako napríklad v nano£astici, nazývame ho lokalizovaný povrchový plazmón (LSP -

localised surface plasmon. Keď je tento jav prepojený s interagujúcim elektromagnetickým poľom, nazýva sa lokalizovaná povrchová plazmónová rezonancia (LSPR - localized surface plasmon). Vďaka nej majú kovové nano£astice známy ºiarivý rozptyl. LSP môºe by´ vybudený priamym oºiarením kovovej nano£astice elektromagnetickou vlnou o rezonan£nej frekvencii LSP. Tá závisí na veľkosti a tvare £astice, vďaka £omu je moºné ju ladi´ [36]. Pomocou silného lokalizovaného poľa excitovaných LSP je moºné zosilni´ interagujúce elektromagnetické pole. Toto zosilnenie je v²ak len lokálne a veľmi závisí na vzdialenosti od kovovej nano£astice [36]. Zmenu fotoluminiscen£ných spektier pozoroval napríklad Jang, ktorý sledoval závislos´ luminiscencie po pridaní Ag nano£astíc na InGaN/GaN nanovalcové LED [37]. Pokus sa snaºil preukáza´ zvý²enie fotoluminiscencie vďaka energetickému previazaniu kvantových jám s LSP. Fotoluminiscen£né spektrá boli v²ak potla£ené kvôli neºiarivým prechodom. Jang a spol. vyrie²ili tento problém pokrytím Ag nano£astíc SiO_2 vrstvou, ktorá zabraňovala neºiarivým prechodom. Výsledkom bolo zvý²enie fotoluminiscencie o 59 % [37].

4 Príprava GaN nanokry²tálov s Ag nano-£asticami

4.1 Depozícia GaN

V tejto £asti mojej práci sa zaoberám prípravou GaN nanokry²tálov s Ag nano£asticami. GaN ²truktúry som pripravoval na Ústave fyzikálneho inºinierstva, kde sa uº dlhú dobu zaoberajú rastom GaN nanokry²tálov. V UHV komore som vytvoril GaN nanokry²tály pomocou upravenej metódy IBA-MBE. Pri deponácií som pouºíval dva substráty: kremík Si (111) s 2 nm vrstvou natívneho oxidu SiO_2 a Si (111) s 280 nm SiO_2 a grafénom. Schéma UHV komôr pouºitý pri mojej práci je zobrazený na obr. 4.1. Pre porovnanie fotoluminscencie bolo potrebné zmera´ PL spektrum nadeponovaných GaN kry²tálov. Následne som naniesol na vytvorené GaN nanokry²tály rôznej ve©kosti Ag nano£astíc a znova premeral ich PL spektrum. Posledným krokom bolo vyºíhanie GaN kry²tálov s Ag nano£asticami v UHV podmienkach a následné zmeranie PL spektra. V ¤al²ej £asti budem rozobera´ jednotlivé kroky procesu podrobnej²ie.

Obr. 4.1: Schéma UHV systému pouºitého pri experimentoch na Ústave fyzikálneho inºinierstva. Systém pozostáva z UHV depozi£nej komory v ktorej prebiehali experimenty a XPS analytickej komory. K depozi£nej komore je pripevnený atomárny zdroj gália a iónový zdroj dusíka [38].

4.1.1 Depozícia gália

Rast Ga je moºné regulova´ pomocou nieko©kých hlavných parametrov, substrát a jeho teplota, tok deponovaných atómov a £as depozície.

Teplotu substrátu som reguloval pomocou PBN vyhrievacieho telesa. PBN je anizotropická keramika s dobrými termálnymi vlastnos´ami, ako napríklad orientovaná tepelná vodivos´. Toto vyhrievacie teleso je tvorené gra tovými drôtmi v PBN keramike, ktoré sa pomocou prechodu elektrického prúdu zahrievajú a tým zahrievajú aj PBN keramiku. Pri v²etkých pokusoch som pouºil rovnaký PBN ohrieva£ s ozna£ením 085 zobrazený na obr. 4.2. Teplotná krivka kaºdého PBN telesa je unikátna. Krivka pouºitého PBN telesa bola odmeraná Ing. V. ƒalkovským v jeho diplomovej práci [39]. V tab. 4.1 sú vynesené dáta vypo£ítané z teplotnes krivky pre PBN ohrieva£ 085. V²etky vzorky som pred depozíciou nechal ºíha´ v UHV komore na PBN ohrieva£i prúdom I_{PBN} =2,11 A 515°C po dobu 8 aº 10 hodín.

Obr. 4.2: Fotka paletky s PBN ohrieva£om pouºitej pri experimentoch. Biela plat¬a upevnená na vrchnej £asti je PBN ohrieva£ 085. Na spodnej £asti paletky je moºné vidie´ hroty, v¤aka ktorým je paletka uchytená v UHV komore.

Pre depozíciu Ga som pouºil atomárny zdroj, predstavený v kapitole 2.1. Na kalí²ok s Ga som najprv nastavil potenciál 800 V. Následne som zdvíhal prúd I_f na wolfrámovom vlákne, ktoré za£alo emitova´ termoemisné elektróny zahrievajúce kalí²ok s Ga. Pomocou detektora iónov umiestneného na konci kolímatora Ga atomárneho zdroja som vedel ur£i´ prúd iónov Ga_{ux} , ktorý je úmerný toku vyparovaných Ga atómov smerujúcich na vzorku. V¤aka tomu som bol schopný regulova´

T [°C]	I [A]	T [°C]	I [A]	T [°C]	I [A]	T [°C]	I [A]
10	0,11	140	0,62	270	1,13	400	1,64
20	0,15	150	0,66	280	1,17	410	1,68
30	0,19	160	0,70	290	1,21	420	1,72
40	0,23	170	0,74	300	1,25	430	1,76
50	0,26	180	0,78	310	1,29	440	1,80
60	0,30	190	0,82	320	1,33	450	1,84
70	0,34	200	0,86	330	1,37	460	1,88
80	0,38	210	0,90	340	1,41	470	1,92
90	0,42	220	0,94	350	1,45	480	1,96
100	0,46	230	0,97	360	1,49	490	2,00
110	0,50	240	1,01	370	1,53	500	2,04
120	0,54	250	1,05	380	1,57	510	2,08
130	0,58	260	1,09	390	1,61	520	2,12

Tab. 4.1: Tabu©ka závislosti teploty PBN ohrieva£a 085 na prechádzajúcom prúde [39].

tok deponovaných atómov Ga. Teplotu vzoky som nastavil pomocou PBN ohrieva£a na T 320°C pomocou prúdu I_{PBN} =1,33 A. Prúd Ga iónov som nastavil na I_{ux} 2 nA. Prvé depozície prebiehali 120 min a 150 min. Výsledkom týchto depozícií boli vzorky s nízkym pokrytím malými ostrov£ekmi Ga £o ovplyvnilo ve©kos´ GaN nanokry²tálov. Ve©kosti GaN nanokry²tálov po 120 min. depozícií boli v priemere 24 2; 5 nm (obr.4.3 a)). Následne som upravil £as depozície na 180 min., £o viedlo k vy²²iemu po£tu nanokry²tálov na plochu a zárove¬ k zvä£²eniu nanokry²tálov na ve©kos´ 41 3 nm (obr.4.3 b)).

4.1.2 Nitridácia

Nanesené Ga ostrov£eky je mo°né transformova´ pomocou hypertermálnych iónov dusíku (N_2^+) na GaN. Po nanesení Ga som zní°il teplotu vzorku na 250°C aby sa nanesené Ga atómy mohli usadi´ a vytvori´ tak homogénne Ga ostrov£eky. Vzorku bolo potrebné nitridova´ priamo po nadeponovaní Ga, aby sa £o najviac zamedzilo prístupu kyslíka a iných kontaminantov na vzorku, ke¤°e by Ga mohlo vytvori´ Ga_2O_3. UHV komora bola následne naplnená dusíkom na tlak 10^{-4} Pa. Pomocou iónového atomárneho zdroja som vytvoril ²iroký zväzok iónov dusíku (N_2^+) o energií 40 eV.

Pri prvých pokusoch som nastavil £as nitridácie na 120 minút. Po preskúmaní vzoriek v skenovacom elektrónovom miroskope (SEMscanning electron micros-

Obr. 4.3: SEM meranie povrchu substrátu Si(111) s SiO_2 pokrytého nanokry²tálmi GaN pri rôznych £asoch depozície Ga; a) 120 min. depozície Ga a 120 min. nitridácie; b) 180 min. depozície Ga a 200 min. nitridácie.

Obr. 4.4: SEM meranie povrchu substrátu Si(111) s SiO_2 pokrytého nanokry²tálmi GaN pri rôznych £asoch nitridácie; a) 180 min. depozície Ga a 180 min. nitridácie. Vidie´ netransformované Ga ostrov£eky (zakrúºkované modrou); b) GaN nanokry²-tály vzniknuté po 180 min. depozícii Ga a 200 min. nitridácie.